

Л.В. Трубачева, А.В. Трубачев, С.Ю. Лоханина

Вопросы и задачи по аналитической химии



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт естественных наук
Кафедра фундаментальной и прикладной химии

Л. В. Трубачева, А. В. Трубачев, С. Ю. Лоханина

**Вопросы и задачи
по аналитической химии**



Ижевск
2025

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

T77

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УдГУ

Рецензенты: д-р хим. наук, профессор, зав. каф. физики и химии ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», **Н. Ю. Стожко,**

канд. хим. наук, доцент, вед. научный сотрудник Удмуртского федерального исследовательского центра УРО РАН **М. А. Шумилов.**

Трубачева Л. В., Трубачев А. В., Лоханина С. Ю.

T77 Вопросы и задачи по аналитической химии : практикум / Л. В. Трубачева, А. В. Трубачев, С. Ю. Лоханина. – Ижевск : Удмуртский университет, 2025. – 248 с.

ISBN 978-5-4312-1337-3

Практикум состоит из шести частей и включает вопросы, задачи и задания для самостоятельной работы по равновесиям в гомогенных и гетерогенных системах, применению их в химических методах анализа, а также по методам разделения, концентрирования и анализа объектов окружающей среды.

Пособие составлено на основе Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования предназначено для студентов высших учебных учреждений по направлениям подготовки 04.03.01 «Химия», 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Пособие может быть использовано преподавателями для проведения занятий со студентами других специальностей.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

ISBN 978-5-4312-1337-3

© Трубачева Л.В., Трубачев А.В.,
Лоханина С.Ю., 2025

© ФГБОУ ВО «Удмуртский
государственный университет», 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
I Протолитические реакции	7
1.1 Протолитические равновесия	9
1.1.1 Вопросы	9
1.1.2 Задачи	15
1.2 Протолитические равновесия в буферных системах	21
1.2.1 Вопросы	21
1.2.2 Задачи	23
1.2.3 Задания для самостоятельной работы	27
1.3 Протолитометрия. Эквивалент	29
1.3.1 Вопросы	29
1.3.2 Задачи	30
1.4 Протолитометрия. рН-индикаторы	33
1.4.1 Вопросы	33
1.4.2 Задачи	36
1.4.3 Задания для самостоятельной работы	39
1.5 Протолитометрия. Кривые титрования	42
1.5.1 Вопросы	42
1.5.2 Задачи	44
1.5.3 Задания для самостоятельной работы	53
1.6 Протолитометрия. Задачи	55
II Комплексные соединения	71
2.1 Равновесия в растворах комплексных соединений	72
2.1.1 Вопросы	72
2.1.2 Задачи	79
2.2 Комплексо- и комплексонометрия	88
2.2.1 Вопросы	88
2.2.2 Задачи	96
III Редокс-реакции	115
3.1 Редокс-равновесия	116
3.1.1 Вопросы	116
3.1.2 Задачи	122
3.2 Редоксиметрия	128
3.2.1 Вопросы	128
3.2.2 Задачи	138

IV Равновесия в растворах малорастворимых соединений	155
4.1 Равновесия системе раствор-осадок	156
4.1.1 Вопросы	156
4.1.2 Задачи	160
4.2 Гравиметрия	171
4.2.1 Вопросы	171
4.2.2 Задачи	176
4.3 Осадительное титрование	187
4.3.1 Вопросы	187
4.3.2 Задачи	191
V Методы разделения	202
5.1 Осаждение как метод разделения	202
5.1.1 Вопросы	202
5.1.2 Задачи	204
5.2 Экстракция	208
5.2.1 Вопросы	208
5.2.2 Задачи	211
5.3 Хроматография	220
5.3.1 Вопросы	220
5.3.2 Задачи	224
VI Анализ объектов окружающей среды	231
6.1 Задачи	231
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	247
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	248

ВВЕДЕНИЕ

Пособие «Вопросы и задачи по аналитической химии» разработано в соответствии с требованиями Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования и утвержденными рабочими программами дисциплин для студентов бакалавриата направления 04.03.01 «Химия», специалитета – 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и магистратуры – 04.04.01.02 «Химия. Химия окружающей среды, химическая экспертиза в экологическом мониторинге».

Пособие может быть использовано преподавателями для проведения занятий со студентами других специальностей, поскольку включает в себя вопросы, задачи и задания, отражающие современные проблемы аналитической химии и технологии, промышленного производства, экологии и охраны окружающей среды. Пособие актуально по своему содержанию и будет способствовать закреплению приобретенных теоретических знаний по целому ряду базовых и специальных дисциплин.

Учебно-методическое пособие состоит из 6 частей и 16 подразделов. В каждый раздел включены блоки заданий для самостоятельной подготовки обучающихся к практическим занятиям, наличие ответов к задачам, позволяющее студентам оценить уровень своей компетенции.

При решении задач в процессе аудиторной или самостоятельной работы следует руководствоваться тем, что необходимым условием правильного решения задачи является также корректное проведение математических расчетов. Все величины, приводимые в задаче, даются с определенной точностью измерения и указываются при помощи десятичных знаков.

Сначала следует внимательно прочитать задачу до конца один-два раза. Постараться уяснить сущность явлений, которые в ней описываются, и действий химика, которые совершаются. Для удобства решения и лучшего понимания цифровых данных полезно сделать краткую запись условий задачи, выписать необходимые физические величины и единицы их измерения.

При возникновении затруднений в понимании смысла задачи, вам может помочь составление графической схемы или рисунка для задачи. Перевести физические величины, данные в условии задачи, в количество вещества (моль). При проведении химических превращений с веществами, описываемыми в задаче, необходимо составить уравнения соответствующих химических реакций и равновесий в растворах. В уравнениях химических реакций проставить коэффици-

енты. Неправильное уравнивание химической реакции может привести не только к числовой, но и к смысловой ошибке в решении задачи.

При хорошем знании теоретического материала, это не составит трудностей, однако в ряде случаев правильное составление всех уравнений химических реакций возможно только после анализа количественных данных. Если в задаче описано несколько химических реакций, то полезно соответствующие уравнения пронумеровать в конце уравнения справа. Обязательно необходимо проверить размерности приведенных в задаче физических величин и, если это необходимо, выразить эти величины в одной размерности. Например, массы выразите в граммах; объемы для газов – в литрах, для растворов – в см^3 ; плотности для растворов – в $\text{г}/\text{см}^3$, для газов – в $\text{г}/\text{дм}^3$ и т. д. Массы и объемы реагирующих веществ необходимо пересчитать на количества вещества (моль). Исключение составляют задачи с участием газов, когда все исходные данные приведены в объемах и ответ требуется в объемах или объемных долях. В этих случаях все вычисления по уравнениям реакции можно производить в объемах (дм^3 или см^3). Желательно при решении задачи подробно записывать ход решения, указывая расчетные формулы с использованием физических величин применительно к конкретным веществам и (отдельно) – цифровые данные, которые вы в них подставляете.

Обязательно указывайте размерность вычисляемых физических величин. Такая запись позволит вам легко проверить правильность решения и точность вычислений.

Закончив решение задачи, еще раз просмотрите ее условие и проверьте, все ли требования в задаче вы выполнили и все ли данные задачи вы использовали для ее решения. Обычно для правильного решения задачи требуется использование всех приведенных в ней данных, хотя бывают случаи, когда некоторые из них оказываются лишними. Тогда следует использовать эти данные для проверки правильности решения. Еще раз посмотрите на ответ с точки зрения обычной логики. Например, если в условии исходные объемы растворов даны в см^3 , а ответ у вас получился в дм^3 , в решении, вероятно, есть ошибка. Или, например, в конечном растворе у вас одновременно присутствуют несовместимые вещества (KOH и KHSO_3 и т. п.).

Каждая задача может быть решена несколькими способами. Решение задач способствует развитию мышления студентов, а также приобретению компетенций, заложенных ФГОС.

I ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Вычислить рН раствора соляной кислоты концентрацией 0,025 моль/дм³.

Решение. Сильный электролит (HCl) полностью диссоциирует на ионы. Поэтому $[H^+] = c(HCl) = 0,025$ моль/дм³, следовательно $pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,025 = 1,6$.

Ответ: рН равно 1,6 ед. рН.

Задача 2. Определить каким образом изменится рН ацетатного буферного раствора объемом 1 дм³, в котором содержится азотистая кислота и нитрит натрия в количествах 0,45 моль и 1,2 моль соответственно, если раствор разбавить в 20 раз?

Решение. Рассчитаем рН исходного буферного раствора:

$$K_{HNO_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}; pK_{HNO_2} = 3,29$$
$$c_{HNO_2} = 0,45 \text{ моль / дм}^3; c_{NaNO_2} = 1,2 \text{ моль / дм}^3$$

$$pH = pK_{HNO_2} - \lg \frac{c_{HNO_2}}{c_{NaNO_2}} = 3,29 - \lg \frac{0,45}{1,2} = 3,72.$$

При разбавлении буферного раствора концентрации равны:

$$c'_{HNO_2} = \frac{0,45}{20} \text{ моль / дм}^3; c'_{NaNO_2} = \frac{1,2}{20} \text{ моль / дм}^3,$$

тогда

$$pH' = 3,29 - \lg \frac{0,45}{20} \cdot \frac{20}{1,2} = 3,72.$$

Ответ: рН буферного раствора не изменится.

Задача 3. Рассчитать молярную и нормальную концентрации, а также титр раствора силиката калия, приготовленного растворением навески соли массой 1,950 г в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 500 см³.

Решение. Вычисляем молярную концентрацию:

$$C_M = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot V_{р-ра}} = \frac{1,950 \text{ г}}{154,29 \text{ г / моль} \cdot 0,5 \text{ дм}^3} = 0,02528 \text{ моль / дм}^3,$$

молярную концентрацию эквивалента:

$$C_{\text{н.}} = \frac{n_{\text{экв.}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{экв.}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{1,950 \text{ г}}{\frac{154,29}{2} \text{ г/моль-экв.} \cdot 0,5 \text{ дм}^3} = 0,05055 \frac{\text{моль-экв.}}{\text{дм}^3}$$

и титр раствора силиката калия: $T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{1950 \text{ мг}}{500 \text{ см}^3} = 3,9 \text{ мг/см}^3$.

Ответ: $C_{\text{М}} = 0,02528 \text{ М}, C_{\text{н.}} = C(1/2\text{K}_2\text{SiO}_3) = 0,05055 \text{ н.}, T = 3,9 \text{ мг/см}^3$.

Задача 4. Рассчитать H^+ -погрешность (Δ_{H}) при титровании 0,05 М раствора HCl раствором NaOH той же концентрации с индикатором метиловым оранжевым ($\text{pT} = 4,0$).

Решение. Титрование кислоты с индикатором заканчивают при $\text{pT} = \text{pH}$, т.е. при концентрации $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}$. В конце титрования объем титруемого раствора увеличится вдвое при условии, что концентрация кислоты примерно равна концентрации основания. Так как H^+ -погрешность – это отношение количества неоттитрованной кислоты к общему количеству кислоты (%), то:

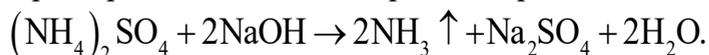
$$\Delta_{\text{H}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - 100\%}{10^{-\text{pT}} \cdot 2V_{\text{HCl}}} \cdot 100\%$$

Тогда $\Delta_{\text{H}} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot 2}{c_{\text{HCl}}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 10^{-4,0}}{0,05} \cdot 100\% = 0,4\%$.

Ответ: $\Delta_{\text{H}} = 0,4 \%$.

Задача 5. В приборе для отгонки аммиака раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ обработан при нагревании раствором NaOH ; выделившийся аммиак поглощен 50,00 см^3 раствора соляной кислоты с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,2000 \text{ моль/дм}^3$. Далее раствор был оттитрован 23,50 см^3 0,2500 моль/дм^3 раствора NaOH . Рассчитать массу сульфата аммония в анализируемом растворе.

Решение. Если прямое титрование невозможно, применяют обратное. При определении сначала протекала реакция:



Выделившийся NH_3 поглощен кислотой: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$.

Избыток раствора кислоты оттитрован раствором щелочи:

$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. В точке эквивалентности все количество соляной кислоты затрачено на реакцию с аммиаком и гидроксидом натрия, тогда:

$$n_{\text{экв}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n_{\text{экв}}(\text{HCl}) - n_{\text{экв}}(\text{NaOH})$$

$$\frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{M_{\text{экв}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$$

$$M_{\text{экв}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 66,08 \text{ г / моль} - \text{экв.}$$

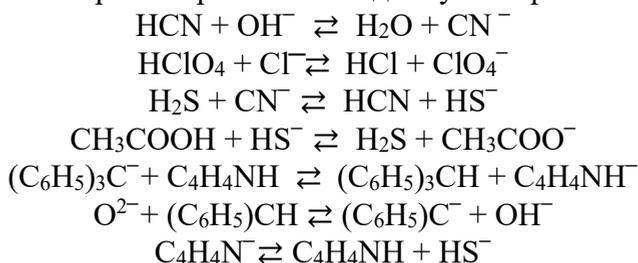
$$m_{((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = \frac{(0,2000 \cdot 50,00 - 23,50 \cdot 0,2500) \cdot 66,08}{1000} = 0,27258 \text{ г}$$

Ответ: $m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,27258 \text{ г.}$

1.1 Протолитические равновесия

1.1.1 Вопросы

1 В серии экспериментов установлено, что для следующих реакций переноса протона равновесия сдвинуты вправо:



Используя указанное выше, а также некоторое полу-количественное знание об относительной силе известных кислот (без помощи таблиц констант диссоциации кислот) расположите следующие кислоты в порядке уменьшения их кислотности: а) HCN; б) HCl; в) HClO₄; г) CH₃COOH; д) (C₆H₅)CH; е) C₄H₄NH (пиррол); ж) H₂S; з) OH⁻; и) H₂O.

2 Какие теории кислот и оснований вам известны? Изложите их принципиальные позиции.

3 Назовите основные положения теории Аррениуса. Укажите, в чём недостатки и ограничения теории?

4 Сформулируйте определения кислот и оснований по теории Бренстеда и Лоури. Какое название носит эта теория?

5 Что называют кислотно-основной реакцией и кислотно-основной полуреакцией?

6 Какие соединения можете привести в качестве примеров нейтральных, положительно- и отрицательно-заряженных кислот и оснований?

7 Что такое сопряженная кислотно-основная (протолитическая) пара?

8 В рамках теории Аррениуса существует понятие «реакция гидролиза». Что это за реакция? Какое место занимает реакция гидролиза в протолитической теории Бренстеда-Лоури? Дайте определение гидролиза с позиции теории Бренстеда- Лоури.

9 Как называются константы химического равновесия в протолитических взаимодействиях?

10 Приведите примеры амфолитов и дайте определение указанному понятию.

11 Укажите взаимосвязь константы диссоциации кислоты с константой диссоциации сопряженного основания (константа кислотности и константа основности).

12 Какие свойства растворителя влияют на проявление кислотно-основных свойств веществ?

13 Дайте определение протогенных, прототропных, амфитропных и инертных (паротонных) растворителей. Приведите примеры.

14 Что такое автопротолиз?

15 Что такое константа автопротолиза?

16 Что такое ионы лиата и лиония? Приведите несколько примеров реакций автопротолиза амфипротонных растворителей с указанием ионов лиония и лиата, напишите выражение константы автопротолиза, обсудите ее значение, укажите рН нейтральной среды и размеры шкалы кислотности в единицах рН.

17 Какими свойствами должен обладать растворитель при растворении амфолита?

18 Что такое константа диссоциации (константа протолиза) протолита? Какие величины входят в ее состав?

19 Как связаны между собой константа автопротолиза и степень диссоциации слабого протолита?

20 Что принято выбирать в качестве стандартной кислоты (основания) при оценке силы оснований (кислот)?

21 На чем основано подразделение протолитов на сильные и слабые? Какие из них вам известны?

22 Что такое нивелирующий эффект растворителя?

23 Что такое дифференцирующий эффект растворителя? Какие растворители способны дифференцировать кислоты?

24 Дайте определение константе автопротолиза воды. Укажите факторы влияющие на величину ионного произведения воды.

25 Что такое водородный и гидроксильный показатели?

26 Переведите следующие значения рН в $[H^+]$: 6,37; 4,83; 11,22; 8,54; 3,13.

27 Переведите следующие значения рОН в $[OH^-]$: 3,28; 9,86; 2,47; 12,19; 6,71.

28 Переведите следующие молярные концентрации ионов водорода в значения рН: 6,37; $0,0139$; $2,07 \cdot 10^{-5}$; $7,34 \cdot 10^{-11}$; 2,41.

29 Что имеют в виду, говоря о рН водного раствора?

30 Перечислите графические способы описания протолитических равновесий.

31 Ниже приведены два вида распределительных диаграмм для двухосновной кислоты (рис. 1.1.1). Как они называются? Что представляет собой величина α , отложенная по оси ординат?

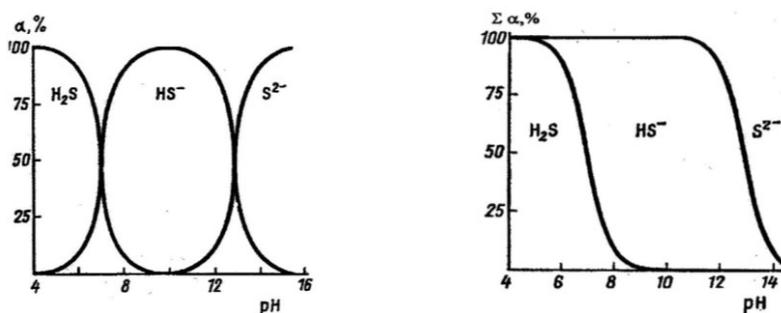


Рис.1.1.1 Распределительные диаграммы для раствора двухосновной кислоты H_2S [1]

32 Что такое кривая образования протолита, кривая диссоциации? В каких координатах они строятся? Пользуясь информацией, извлекаемой из диаграмм распределения на рис. 1.1.2–1.1.4 постройте кривые распределения и кривые диссоциации для приведенных протолитов.

33 Пользуясь распределительными диаграммами, приведенными на рис.1.1.2-1.1.4, определите характер протолита, его основность (кислотность), ступенчатые силовые показатели. Руководствуясь справочными таблицами констант диссоциации кислот и оснований, укажите, какому протолиту соответствует каждая диаграмма?

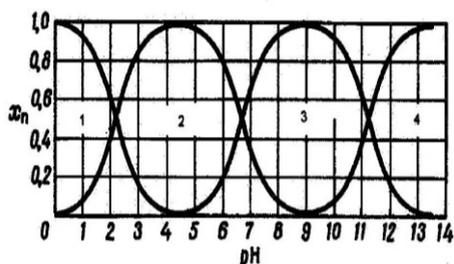


Рис.1.1.2 Диаграмма долевого распределения многопротонного протолита H_nA в зависимости от pH раствора [3]

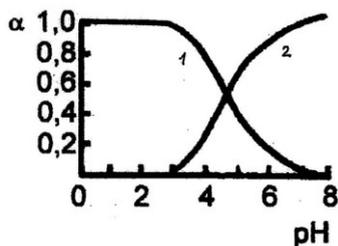


Рис.1.1.3 Состав раствора протолита H_nA как функция pH

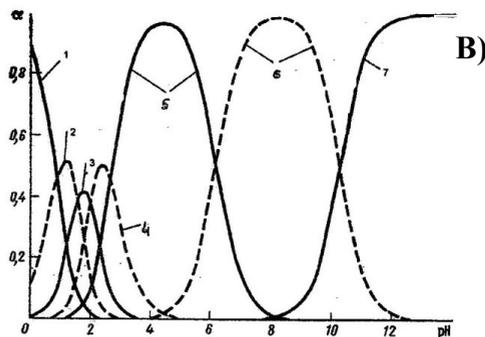
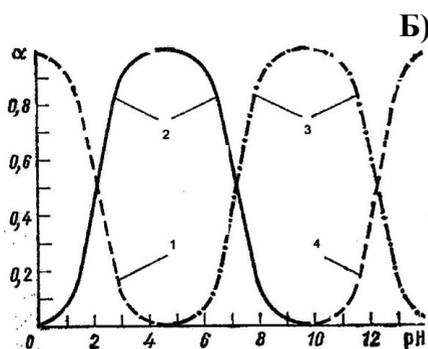
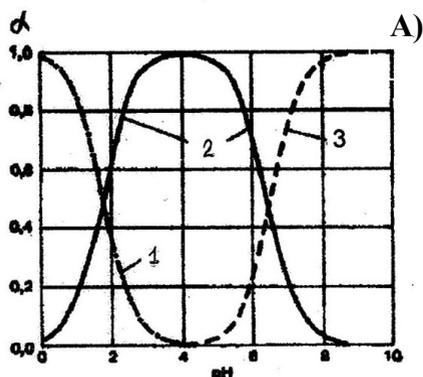


Рис. 1.1.4 Состав раствора протолита в зависимости от pH раствора:
А) [14]; Б) [10];
В) [10]

34 Что такое кривая образования протолита, кривая диссоциации? В каких координатах они строятся? Пользуясь информацией, извлекаемой из диаграмм распределения на рис. 1.1.2–1.1.4 постройте кривые распределения и кривые диссоциации для приведенных протолитов.

35 На рис. 1.1.5 приведен график кривой образования мышьяковой кислоты. Как будет выглядеть диаграмма долевого распределения этой кислоты?

36 Возможна ли такая диаграмма распределения протолита, аналогично приведенной на рис. 1.1.6?

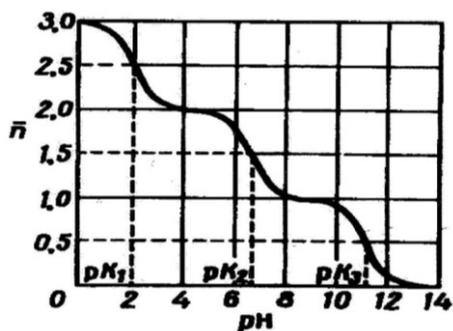


Рис. 1.1.5. Кривая образования мышьяковой кислоты H_3AsO_4 [3]

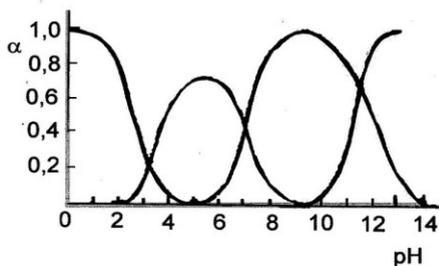


Рис. 1.1.6. Распределительная диаграмма

37 На рис. 1.1.7–1.1.10 приведен ряд концентрационно-логарифмических диаграмм. Проанализируйте их и ответьте на вопросы: Какова общая концентрация протолита? Укажите характеристическую точку диаграммы. Каково значение силового показателя протолита? Укажите области pH преимущественного существования разных форм протолита.

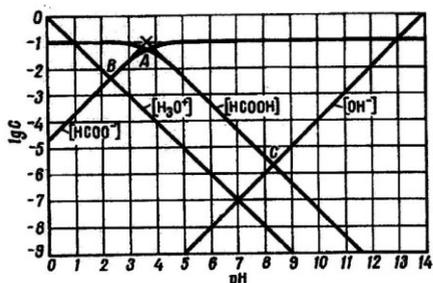


Рис. 1.1.7 Концентрационно-логарифмическая диаграмма системы муравьиная кислота – формиат-ион ($HCOOH-HCOO^-$) [3]

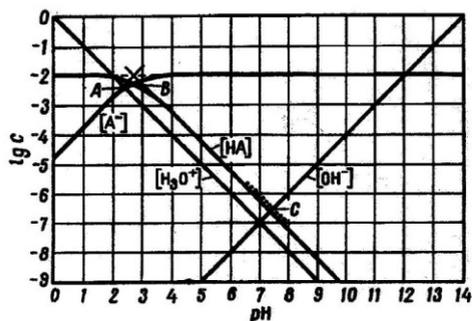


Рис. 1.1.8 Концентрационно-логарифмическая диаграмма системы хлоруксусная кислота – хлорацетат-ион ($ClCH_2COOH - ClCH_2COO^-$) [3]

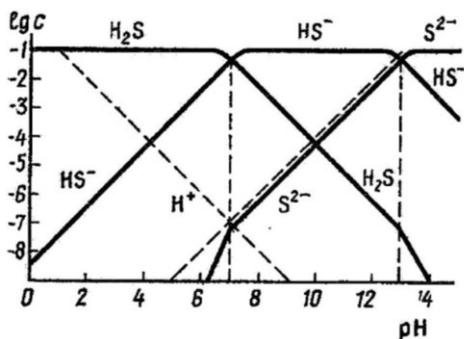


Рис. 1.1.9 Концентрационно-логарифмическая диаграмма для раствора сероводородной кислоты (система $H_2S - HS - S^{2-}$) [11]

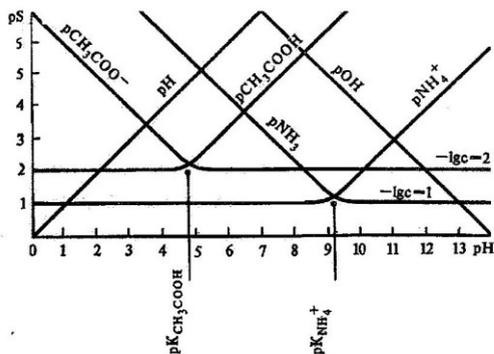


Рис. 1.1.10 Концентрационно-логарифмическая диаграмма для водных растворов протолитических пар уксусной кислоты и ацетат-ионов (CH_3COO^-) и ионов аммония и аммиака ($NH_4^+ - NH_3$) [18]

38 Как строится и что показывает концентрационно-логарифмическая диаграмма протолита?

39 Какие преимущества и недостатки имеет концентрационно-логарифмическая диаграмма в сравнении с распределительными диаграммами и кривыми образования? Какую информацию можно получить с ее помощью?

40 Какие протолитические равновесия лежат в основе диаграммы распределения $\alpha = f(pH)$ системы хромат – дихромат (рис.1.1.11)?

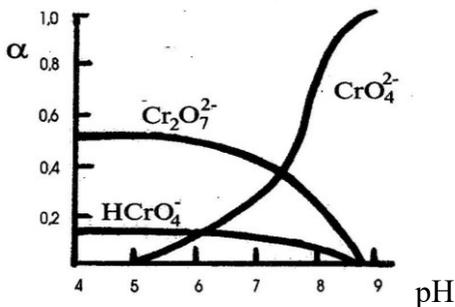


Рис.1.1.11 Ионный состав системы хромат – дихромат как функция pH раствора [25]

41 Исходя из основного уравнения Бренстеда для кислоты HA в растворителе S:

$$\lg K_{HA,S} = \lg \frac{K_a}{K_s} + \frac{\varepsilon^2 N}{4,6RTD} \cdot \left(\frac{2z_{HA} - 1}{r_A} - \frac{2z_{HS^+}^{-1}}{r_S} \right),$$

объясните влияние природы растворителя на величину константы протолиза. В каких случаях константа протолиза является линейной функцией обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя?

42 При расчете значения рН раствора сильных протолитов обычно принимают: $aH^+ \approx [H^+] = C_{HA}$, отсюда $pH = -\lg C_{HA}$. Каковы концентрационные рамки использования этого уравнения?

43 Каково влияние концентрации сильного протолита на разницу в значениях рН и р[H]? Определите величину ΔpH для HCl при концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ М и 0,1 М.

44 Что такое функция Гаммета? Для определения кислотности каких протолитов она используется и как ее устанавливают?

45 Для расчета кислотности раствора слабого протолита HA в растворителе S могут быть использованы далее приведенные уравнения. В каких случаях используют каждое из этих уравнений?

$$[SH^+] = \frac{-K_{HA} \sqrt{K_{HA}^2 + 4K_{HA} \cdot C_{HA}}}{2} \quad (1) \quad [SH^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}} \quad (2)$$

$$[SH^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA} + K_S} \quad (3) \quad [SH^+] = \sqrt{K_S} \quad (4)$$

Каковы предельные значения констант протолиза (в воде), а также концентраций протолита, определяющие возможность использования того или иного уравнения?

46 Объясните, как рассчитывается функция рН смесей растворенных протолитов: а) сильная кислота (основание) + слабая кислота (основание); б) несколько слабых кислот (оснований).

47 Как рассчитывается значение рН растворов амфолитов?

48 Как зависят количественные характеристики раствора протолита (константа кислотности (основности), значение рН) от присутствия сильного электролита?

49 Особенности расчета значения рН для растворов многопротонных протолитов.

1.1.2 Задачи

1 При каких концентрациях (моль/дм³) слабый протолит в водном растворе диссоциирован: а) гидразин на 0,23%; б) муравьиная кислота на 50%; в) уксусная кислота на 30%? **Ответ: а) 0,19; б) $3,6 \cdot 10^{-4}$; в) $1,35 \cdot 10^{-4}$.**

2 Растворы серной, хлоруксусной и циановодородной кислот с концентрацией 0,1 М разбавили в 100 раз. Как изменяются все

количественные характеристики растворов этих протолитов. **Ответ:** H_2SO_4 : $\text{pH}_0 = 0,7$, $\text{pH}_{\text{разб}} = 2,7$; хлоруксусная: $\text{pH}_0 = 1,93$, $\text{pH}_{\text{разб}} = 2,93$; HCN : $\text{pH}_0 = 5,15$, $\text{pH}_{\text{разб}} = 6,15$, т.о. pH раствора сильной кислоты увеличится на 1, для слабой кислоты и кислоты средней силы – на 2.

3 Вычислите степень протолитиза ацетат-ионов в водном растворе, в котором общая концентрация ацетата натрия равна $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

Ответ: 0,025%.

4 Сколько воды нужно прибавить к 200 см^3 $0,01 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты, чтобы процент диссоциированных молекул удвоился?

Ответ: $\sim 600 \text{ см}^3$.

5 Слабая одноосновная кислота диссоциирована на 2% в $0,1 \text{ М}$ растворе. Какова ее степень диссоциации в $0,01 \text{ М}$ растворе?

Ответ: 6,32%.

6 Термодинамическая константа кислотности азотистой кислоты равна $6,2 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте реальную константу азотистой кислоты в $0,01 \text{ М}$ растворе хлорида натрия. Насколько изменится pH солевого раствора кислоты по сравнению с водным раствором? **Ответ: $7,8 \cdot 10^{-4}$.**

7 Вычислите константу протолитиза слабого протолита, если известно, что при концентрации C его водного раствора он диссоциирован на $\alpha \%$.

№	Протолит	C	$\alpha, \%$	Ответ
1	Муравьиная кислота	0,46%	4,20	$1,80 \cdot 10^{-4}$
2	Азотистоводородная кислота	0,2 М	1,00	$2,00 \cdot 10^{-3}$
3	Аммиак	0,3 М	0,77	$1,70 \cdot 10^{-3}$
4	Диметиламин	0,2 М	7,42	$1,20 \cdot 10^{-3}$

8 Определите на сколько изменится pH $0,01 \text{ М}$ раствора уксусной кислоты, если в нем растворить KCl до концентрации последнего $0,02 \text{ М}$? **Ответ: $\Delta \text{pH} = 0,06$.**

9 Вычислите равновесную концентрацию ионов H_3O^+ и значение pH 10^{-4} М раствора фенола ($K_a = 10^{-10}$). **Ответ: 6,85.**

10 Вычислите значение pH водного раствора протолита с концентрацией C при известной константе протолитиза: а) бензойная кислота, $C = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $K_a = 8 \cdot 10^{-5}$; б) хлоруксусная кислота, $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $K_a = 2 \cdot 10^{-3}$; в) пиридин, $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $K = 5 \cdot 10^{-4}$; г) H_3PO_4 , $C = 0,1 \text{ М}$, $K_1 = 7,08 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,68 \cdot 10^{-13}$; д) этилендиамин, $C = 0,005 \text{ М}$, $K_{a1} = 10^{-7,5}$; $K_{a2} = 10^{-10,6}$.

Ответ: а) 5,05; б) 4,02; в) 7,35; г) 1,62; д) 8,43.

11 Рассчитайте значение pH : а) $1,0 \text{ М}$ раствора соляной кислоты в этаноле; б) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора муравьиной кислоты в этаноле;

в) 0,01 М раствора ацетата натрия в метаноле; г) 0,10 М раствора уксусной кислоты в этаноле; д) 0,1 М раствора пиридина в безводной уксусной кислоте. **Ответ: а) 1,03; б) 6,08; в) 12,20; г) 5,65; д) 12,10.**

12 Рассчитайте значение рН раствора, содержащего: а) 0,200 г гидразина в 100 см³ воды; б) 5,0 г/дм³ гидроксилamina; в) 3,0 г/дм³ борной кислоты; г) 120 мг гидроксида бария в 30 см³ раствора; д) 0,267 моль пиридина в 600 см³ воды; е) 0,200 моль нитрата натрия и 0,0003 моль гидроксида натрия в 800 см³ воды; ж) 0,5 г орто-фталевой кислоты в 125 см³ воды. **Ответ: а) 10,38; б) 9,15; в) 5,28; г) 12,67; д) 9,44; е) 10,57; ж) 2,34.**

13 Рассчитайте значение рН раствора: а) 0,01 М гидро-карбоната натрия; б) 0,01 М цианида аммония; в) 1,0 М сульфида аммония; г) 0,05 М гидрофосфата натрия; д) 0,2 М дигидрофосфата натрия; е) 0,10 М гидроарсената натрия; ж) 0,01 М гидросульфида натрия; з) 0,1 М гидросалицилата натрия; и) 0,1 М гидронитри-лотриацетата натрия; к) 0,2 М дигидро-ЭДТА-натрия. **Ответ: а) 8,32; б) 9,22; в) 8,13; г) 9,69; д) 4,66; е) 9,21; ж) 8,47; з) 8,31; и) 6,11; к) 4,47.**

14 Рассчитайте значение рН водных растворов следующих протолитов: а) ацетат натрия, С=0,10 М; $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$; б) H₂O₂, С=0,01 М; $K_a = 2,0 \cdot 10^{-12}$; в) хлорид аммония, С = 0,20 М; $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$; г) нитрат метиламмония, С = 0,10 М; $K_a = 4,6 \cdot 10^{-3}$; д) мочевины, С = 1,0 М; $K_a = 1,5 \cdot 10^{-14}$; е) хлорид пиридиния, С=0,01 М; $K_a = 10^{-8,82}$; ж) хлорид цинка, С = 0,10 М; $K_a = 2,5 \cdot 10^{-10}$. **Ответ: а) 8,8; б) 6,73; в) 4,93; г) 5,87; д) 7,2; е) 3,60; ж) 5,30.**

15 Какой цвет имеют следующие растворы:

- а) 0,1 М NaH₂AsO₄ + бромфеноловый синий;
- б) 0,3 М NaH₂AsO₄ + бромтимоловый синий;
- в) 0,2 М NaH₂PO₄ + метиловый оранжевый;
- г) 0,2 М NaHC₂O₄ + бромфеноловый синий.

Ответ: а) 4,60; б) 8,34; в) 4,67 (синий); г) 2,76 желтый.

16 Дистиллированная вода находится в равновесии с воздухом, содержащим оксид углерода(IV); общая концентрация CO₂ в растворе достигает 10⁻⁴ М. Вычислите значение рН раствора. Рассчитайте значение рН насыщенного водного раствора углекислого газа, если его растворимость при 20°C составляет 2,2 г/дм³. **Ответ: 5,3; 3,85.**

17 Рассчитайте значение рН растворов протолитов:

- а) в 500 см³ воды растворено 2,52 г Na₂CO₃;
- б) к 250 см³ 0,4 М раствора HCN прибавили 250 см³ 0,4 М раствора NaOH;

в) слиты равные объемы 0,1 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,2 М раствора NaOH ;

г) к 30 cm^3 прибавили 5 cm^3 3 М раствора KNO_2 ;

д) смешано по 250 cm^3 0,02 М растворов NH_2OH и HCl ;

е) 0,05 раствор NH_4VO_3 .

Ответ: а) 11,50; б) 11,25; в) 8,48; г) 8,46; д) 3,99; е) 5,13.

18 В 250 cm^3 воды растворено 2,0 г аммиака. Вычислите активность ионов OH^- и степень диссоциации протолита в полученном растворе и при разбавлении его 1:10; 1:100; 1:1000. **Ответ: а, %: 0,66; 2,03; 6,32; 19,70.**

19 Вычислите молярную концентрацию водных растворов протолитов, имеющих следующие значения рН: а) уксусной кислоты, рН = 4,0; б) муравьиной кислоты, рН = 3,0; в) циано-водородной кислоты, рН = 5,0; г) триэаноламина, рН = 10,0; д) нитрата аммония, рН = 5,6.

Ответ: а) $5,75 \cdot 10^{-4}$; б) $6,55 \cdot 10^{-3}$; в) 0,161; г) 0,017; д) 0,011.

20 Найдите как изменится рН при переходе от 0,01 М раствора сильной кислоты к 0,01 М раствору сильного основания в воде и этаноле. **Ответ: в воде $\Delta\text{pH} = 10,0$; в этаноле $\Delta\text{pH} = 15,00$.**

21 Рассчитайте активности молекулярных и ионных форм протолита, а также значение рН раствора, приготовленного растворением: а) 0,1000 моль азотистой кислоты в 200 cm^3 воды; б) 0,1000 моль фторида натрия в 150 cm^3 воды; в) 0,0040 моль фторида натрия в 150 cm^3 воды. **Ответ: а) $a[\text{NO}_2^-] = 0,016 \text{ M}$, $a[\text{HNO}_2] = 0,5 \text{ M}$, рН = 1,8; б) $a[\text{F}^-] = 0,4636 \text{ M}$, $a[\text{HF}] = 8,65 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, рН = 8,52; в) $a[\text{F}^-] = 18,5 \text{ mM}$, $a[\text{HF}] = 1,73 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, рН = 7,82.**

22 Вычислите концентрацию продуктов ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты в 0,10 М водном растворе. **Ответ: $2,4 \cdot 10^{-6}$; $6,2 \cdot 10^{-8}$; $1,1 \cdot 10^{-18} \text{ M}$.**

23 К этанольному раствору ацетата натрия добавили этанольный раствор азотной кислоты, при этом установилось химическое равновесие: $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH}$.

Рассчитайте константу этого равновесия и сделайте вывод о полноте протекания протолитической реакции.

24 Вычислите значение рН 0,001 М раствора этилендиа-минтетрауксусной кислоты. **Ответ: 2,98.**

25 Укажите окраску рН-индикатора, внесенного в раствор протолита, определив степень диссоциации индикатора с концентрацией C_{ind} в водном растворе протолита с концентрацией C .

№	Индикатор	$C_{\text{Ind, M}}$	Прото-лит	C, M	Ответ
1	Метиловый оранжевый	10^{-5}	HCl	0,01	3,47%, красный
2	Бромфеноловый синий	$4 \cdot 10^{-6}$	HClO ₄	0,001	92,6%, синий
3	Метиловый красный	10^{-6}	HCl	0,05	0,02%, красный
4	Метиловый красный	10^{-6}	HCN	0,001	92,1%, желтый

26 Вычислите значение pH раствора, содержащего:

- а) 0,01 М хлороводородной и 0,05 М муравьиной кислот;
 б) 0,5 М раствор хлорида аммония, насыщенного сероводородом до концентрации 0,05 М;
 в) равные объемы 0,10 М растворов аммиака и Na₂CO₃;
 г) 0,01 М HClO₄ кислоты и 0,03 М монохлоруксусной кислоты;
 д) 0,01 М гидроксида натрия и 0,01 М карбоната натрия.

Ответ: а) 1,95; б) 4,09; в) 11,58; г) 2,0; д) 12,07.

27 Напишите уравнения реакций автопротолиза для: а) жидкого аммиака; б) безводной муравьиной кислоты; в) ледяной уксусной кислоты; г) концентрированной серной кислоты, д) этилового спирта;. Расположите указанные растворители в порядке убывания кислотных свойств.

28 Как изменится значение pH, степень диссоциации и α_{OH} 1,0 М водного раствора аммиака, если к нему добавить твердый хлорид аммония в таком количестве, что по отношению к нему раствор становится 0,1 М? **Ответ: α_{OH} уменьшится в ~18,4 раза; $\Delta \text{pH} = 1,27$; α уменьшится в ~15,4 раза.**

29 Как изменится активность ионов гидроксония 0,1 М раствора уксусной кислоты, а также pH и степень диссоциации кислоты, если добавить CH₃COONa в раствор до концентрации 0,1 моль/дм³? **Ответ: α_{OH} уменьшится в ~59 раз; $\Delta \text{pH} = 1,77$; α уменьшится в ~48 раз.**

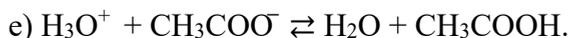
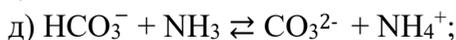
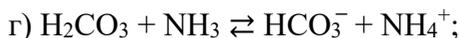
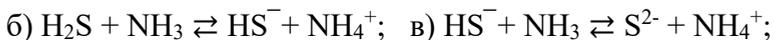
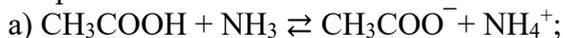
30 Какой объем 0,5000 М раствора хлороводородной кислоты надо прибавить к 5,00 дм³ 0,1000 М раствора HCN, чтобы создать концентрацию CN⁻ $1,5 \cdot 10^{-3}$ М? **Ответ: 4,8 см³.**

31 Общее содержание цитратсодержащих частиц в 500 см³ раствора равно 0,2000 моль, а значение pH 4,32, каковы индивидуальные концентрации четырех видов цитратных частиц? **Ответ: М: 0,0181; 0,281; 0,100; $8,32 \cdot 10^{-4}$.**

32 Постройте распределительные диаграммы $\alpha_i = f(\text{pH})$ для следующих протолитов: а) лимонная кислота; б) щавелевая кислота; в) аланин. Каково значение pH в изоэлектрической точке раствора аланина? Рассчитайте индивидуальные концентрации различных форм аланина в изоэлектрической точке, если исходная концентрация аланина в растворе

равна 0,01 М. **Ответ: в) pH = 6,11; [H₂Alan⁺] = 1,72·10⁻⁶; [HAlan] = 0,01М; [HAlan⁻] = 1,72·10⁻⁶.**

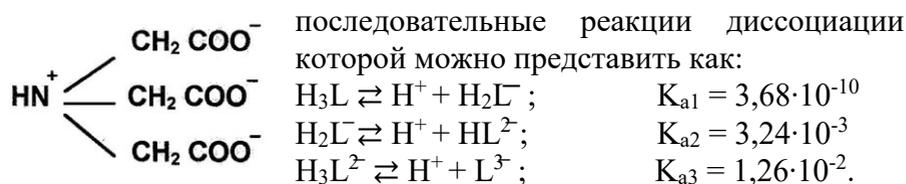
33 В какую сторону смещены следующие химические равновесия протолитических реакций в водных растворах? Ответ обоснуйте расчетом констант равновесия:



34 Вычислите концентрации нейтральных молекул и всех ионных форм протолита при заданном значении кислотности водного раствора:

а) раствор H₂S с общей концентрацией 0,02 М, если раствор содержит и хлороводородную кислоту с концентрацией 0,01 М; б) раствор винной кислоты с общей концентрацией 0,01 М и pH 4,0; в) раствор щавелевой кислоты с общей концентрацией 0,10 М и pH 2,0. **Ответ: а) 2·10⁻²; 2,5·10⁻⁸; 6,25·10⁻²⁰; б) 6,25·10⁻⁴; 6,25·10⁻³; 3,13·10⁻³; в) [C₂O₄²⁻] = 8·10⁻⁴**

35 Нитрилотриуксусная кислота (НТА) является трехпротонной кислотой:



а) Постройте распределительную диаграмму, показывающую, как изменяется в зависимости от значения pH доля (α) каждой формы НТА. б) В каком интервале pH ион H₂L⁻ является доминирующей формой в водном растворе НТА? В каком интервале значений pH доминирует форма HL²⁻? в) Рассчитайте концентрацию каждой из форм НТА в растворе, pH которого равен 4,12, а общая концентрация НТА – 0,01500 М. **Ответ: в) [H₃L] = 2,07·10⁻⁶ М; [H₂L⁻] = 3,43·10⁻⁴ М; [HL²⁻] = 1,47·10⁻² М; [L³⁻] = 3,60·10⁻⁸ М.**

36 К водному раствору протолита I с концентрацией C₁ добавили протолит II, являющийся сопряженным основанием или кислотой по отношению к протолиту I. Вычислите указанные количественные характеристики:

№	Протолит I	C ₁	Протолит II и его количество	Определить
1	Аммиак	0,1 М	NaOH до pH 12,5	[NH ₄ ⁺], h(NH ₃)

2	Уксусная кислота	1,0 М	HCl до pH 0,8	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $h(\text{CH}_3\text{COOH})$
3	Муравьиная кислота	0,2% 40 см ³	HCl 30 см ³ 2%	$[\text{HCOO}^-]$, $h(\text{HCOOH})$
4	Триэтаноламин	0,1 М	NaOH до pH 11,5	$h((\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_3)$

Ответ: 1) $5,57 \cdot 10^{-5}$; 0,056%; 2) $1,09 \cdot 10^{-4}$; 0,01%; 3) $1,9 \cdot 10^{-5}$; 0,076%; 4) 0,019%.

37 При pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 рассчитайте α всех частиц, содержащихся в водном растворе а) фталевой кислоты; б) лимонной кислоты; в) фосфорной кислоты; г) мышьяковой кислоты. **Ответ:**

pH	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	
a	0,889	0,079	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	α_0
б	0,931	0,103	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-16}$	$1,9 \cdot 10^{-22}$	
a	0,101	0,886	0,204	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	α_1
б	0,069	0,765	0,039	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	
a	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,035	0,796	0,997	1,0	1,0	α_2
б	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,132	0,685	0,024	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	
б	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,275	0,976	0,999	1,0	α_3

1.2 Протолитические равновесия в буферных растворах

1.2.1 Вопросы

1 Что такое буферный раствор (смесь, система)?

2 Из чего состоит буферный раствор?

3 Если предстоит работать с раствором при сохранении определенного значения pH, как следует подбирать протолиты для приготовления буферной смеси? Каким необходимым условиям они должны отвечать?

4 Какая буферная система может быть применена для получения раствора со значением pH 9,0, если в распоряжении имеются: а) HCOOH и HCOONa; б) CH₃COOH и CH₃COONa; в) NH₄OH и NH₄Cl; г) H₂C₂O₄ и NaC₂O₄; д) HCN и NH₄Cl; е) H₃PO₄, KH₂PO₄ и K₃PO₄?

5 Какие реагенты необходимо добавить к раствору, pH которого 0, чтобы создать слабокислую среду: NH₃; NaOH; CH₃COONa; HCl; CH₃COOH; NH₄Cl?

6 Какие реагенты: NH₃, NaOH, CH₃COONa, HCl, CH₃COOH или NH₄Cl следует добавить к раствору, значение pH которого равно 10, чтобы создать слабокислую среду? Слабощелочную среду?

7 Какой буферный раствор следует использовать для поддержания постоянного значения pH: а) 8-10; б) 4-6; в) 3-5?

8 Назовите 8-10 наиболее часто используемых в химическом анализе буферных систем. Приведите примеры их использования.

9 Как подобрать буферную смесь для успешного проведения аналитической работы?

10 Вывести формулу для расчета значения рН: а) ацетатного буферного раствора; б) аммонийного буферного раствора.

11 Каким уравнением описывается область значений рН эффективного действия буферного раствора?

12 Объясните принципиальную схему действия буферного раствора.

13 Чем объясняется буферное действие растворов амфолитов?

14 Исходя из основного уравнения буферной смеси

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{осн}}}$$

определите, как изменится значение рН ацетатной буферной смеси, если: а) увеличить концентрацию НАс в 10 раз; б) увеличить концентрацию NaAc в 10 раз.

15 Что такое буферная смесь?

16 Сколько буферных растворов можно приготовить из ортофосфорной кислоты и ее натриевых (калиевых) солей, смешивая реагенты попарно в эквимольных соотношениях? Насколько сильно отличаются значения рН этих растворов?

17 Какое из трех уравнений: 1) $\text{pH} = \text{pK}_a$; 2) $\text{pH} > \text{pK}_a$; 3) $\text{pH} < \text{pK}_a$ соответствует наибольшей буферной емкости буферного раствора?

18 Как зависит буферная емкость от концентрации переменных буферной системы?

19 Буферная емкость можно вычислить по уравнениям:

$$\beta = 2,303 \frac{C \cdot K_a \cdot [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad (1) \quad \beta = 2,303 \left(\frac{K_w + [H_3O^+]}{[H_3O^+]} + \frac{C \cdot K_a \cdot [H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \right) \quad (2)$$

$$\beta = 2,303 \left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \sum \frac{C_i \cdot K_{ai} \cdot [H_3O^+]}{K_{ai} + [H_3O^+]} \right) \quad (3)$$

В каких случаях используются приведенные уравнения?

20 Каким образом следует приготовить буферный раствор с $\text{pH}=10,0$ и буферной емкостью 0,3, имея в распоряжении кислоты с pK_a : фенол – 10,0; аммоний – 9,24; циановодородная кислота – 9,40; аминоксусная

кислота – 9,78; триэтиламмоний – 9,80; гидро-карбонат – 10,33; этиламмоний – 10,63? Укажите сопряженное основание и произведите расчет для приготовления 1,0 дм³ 0,1000 н. буферного раствора.

1.2.2 Задачи

1 Вычислите рН раствора, полученного растворением 034 г трилона Б в 100,0 см³ воды и добавлением 10,0 см³ 0,05000 М раствора NaOH. **Ответ: 6,27.**

2 Определить, как будет изменяться активность ионов H₃O⁺, если к растворам прибавить 10 см³ 0,1000 н. раствора HCl: а) к 1,0 дм³ 0,1000 н. раствора хлорида натрия; б) к 1,0 дм³ 0,1000 н. раствора ацетата натрия; в) к 1,0 дм³ 0,1000 н. раствора ацетатного буфера (0,1000 н. CH₃COOH + 0,1000 н. CH₃COONa). **Ответ: а) ↑ ~ в 690 раз; б) не изменится; в) ↑ в 11,7 раза.**

3 В мерной колбе объемом 100,0 см³ смешали 10,0 см³ 0,05000 М раствора HNO₃ с 0,34 г трилона Б (Na₂H₂ЭДТА·2H₂O) и довели объем до метки водой. Вычислите рН полученного раствора. **Ответ: 2,67.**

4 Буферные растворы готовили растворением в воде взвешенных масс компонентов. Рассчитайте значение рН полученных растворов, без учета изменения объема при растворении: а) в 1,0 дм³ растворили 60,05 г CH₃COOH и 82,3 г CH₃COONa; б) в 2,0 дм³ растворили 23,00 г HCOOH и 21,00 г HCOOK. **Ответ: а) 4,76; б) 3,45.**

5 Вычислите значение рН растворов, полученных при смешении:
 а) 50,0 см³ 0,1000 М раствора KH₂PO₄ и 25,0 см³ 0,2000 М раствора K₂HPO₄;
 б) 30,0 см³ 0,1000 М раствора Na₂CO₃ и 15,0 см³ 0,1000 М раствора NaHCO₃;
 в) 70,0 см³ 0,2000 М раствора KH₂Cit и 30,0 см³ 0,1000 М раствора K₂HCit;
 г) 50,0 см³ 0,1500 М раствора K₂HPO₄ и 45,0 см³ 0,3000 М раствора HCl;
 д) 30,0 см³ 0,2000 М раствора KH₂PO₄ и 25,0 см³ 0,2000 М раствора HCl. **Ответ: а) 6,91; б) 10,62; в) 4,09; г) 1,64; д) 2,82.**

6 Для приготовления V см³ буферных растворов с определенным значением рН даны растворы 1 и 2 с концентрациями C₁ и C₂. Опишите их приготовление.

№	V, см ³	рН	1	2	C ₁ , М	C ₂ , М
1	250	4,50	формиат натрия	муравьиная кислота	0,2000	0,3000
2	50	9,75	этаноламин	соляная кислота	0,3310	0,2200

3	300	5,60	пиридин	хлорная кислота	0,2290	0,1000
4	1000	5,55	ацетат натрия	соляная кислота	0,3750	0,3000

Ответ: 1) смешать 26,6 см³ НА и 223,4 см³ NaA; 3) смешать 112 см³ HClO₄ и 178 см³ пиридина.

7 Для буферных растворов, состоящих из: а) 0,2000 М NH₃ и 0,1000 М NH₄Cl, б) 0,0500 М бензоата натрия и 0,0800 М бензойной кислоты, рассчитать значение pH, используя концентрации (1) и активности (2).

Ответ: а) 9,55 и 9,79.

8 Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из: а) 0,04050 М NH₃ и 0,2160 М (NH₄)₂SO₄; б) 0,01760 М фенола и 0,02540 М фенолята натрия; в) 1,000 М трихлоруксусной кислоты и 0,5000 М трихлорацетата натрия; г) 0,1640 М этиламина и 0,2720 М солянокислого этиламина. **Ответ: а) 9,22; б) 10,16; 0,79.**

9 Каково значение pH раствора, приготовленного:

- а) добавлением 0,0470 г. гидразина к 75 см³ 0,03000 М HCl?
- б) смешением 400 см³ 0,1500 М гидразина с 300 см³ 0,2000 М HCl?
- в) растворением 2,75 г HCl и 5,02 г гидразина в воде с последующим разбавлением до 750,00 см³?

Ответ: а) 1,98; б) 4,59; в) 8,15.

10 Рассчитайте значение pH раствора, полученного смешением 20,00 см³ 0,1200 М раствора салициловой кислоты с: а) 20,00 см³ воды; б) 20 см³ 0,0500 М раствора NaOH; в) 30,00 см³ 0,0800 М раствора NaOH; г) 20 см³ 0,2000 М раствора NaOH; д) 14,00 см³ 0,1000 М раствора салицилата натрия; е) 20,00 см³ 0,5000 М раствора HCl. **Ответ: а) 2,10; б) 2,82; в) 7,83; г) 12,60; д) 2,74; е) 0,60.**

11 Каково значение pH раствора: а) содержащего 0,0140 г бензойной кислоты и 0,0260 г бензоата натрия в 100 см³ воды; б) приготовленного при добавлении 10,00 см³ 1,000 М HCl к 1,00 дм³ 0,0500 М раствора бензоата натрия; в) приготовленного растворением 3,60 г бензойной кислоты в 200,00 см³ 0,2000 М NaOH. **Ответ: а) 4,41; б) 4,80; в) 12,72.**

12 При смешении 0,826 моль пиридина, 0,492 моль хлороводородной кислоты и соответствующего количества воды получено 500 см³ раствора. Рассчитайте значение pH. **Ответ: 5,01.**

13 Рассчитайте pH раствора, содержащего:

- а) 0,1000 М уксусной кислоты и 0,2000 М ацетата натрия;
- б) 0,1000 М гидрофосфата натрия и 0,3000 М дигидрофосфата натрия;

в) $200,0 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ М}$ раствора фосфата натрия и $100,0 \text{ см}^3$ $0,0200 \text{ М}$ раствора гидрофосфата натрия;

г) $200,0 \text{ см}^3$ $0,0200 \text{ М}$ раствора гидрофосфата натрия и $100,0 \text{ см}^3$ $0,0200 \text{ М}$ раствора дигидрофосфата натрия;

д) $200,0 \text{ см}^3$ $0,0200 \text{ М}$ раствора дигидрофосфата натрия и $100,0 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ М}$ раствора фосфорной кислоты.

Ответ: а) 5,06; б) 6,73; в) 13,33; г) 7,51; д) 1,75.

14 Определите, каким образом изменится значение pH буферного раствора, состоящего из $0,0100 \text{ М}$ уксусной кислоты и $0,0100 \text{ М}$ ацетата натрия, если к $1,0 \text{ дм}^3$ его прибавить $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль соляной кислоты.

Ответ: $\Delta \text{pH} = -0,087$.

15 Сколько граммов реагента 1 следует добавить к V (см^3) реагента 2 с концентрацией C , чтобы получить буферный раствор с нужным значением pH? Изменением объема пренебречь:

№	1	2	$C, \text{ М}$	$V, \text{ см}^3$	pH	Ответ
1	K_2HPO_4	KOH	0,1	100	11,5	12,71
2	K_2HPO_4	HCl	0,05	50	7,0	0,704
3	KH_2Cit	K_2HCit	0,2	200	4,0	42,0
4	K_2HCit	KH_2Cit	0,1	100	4,0	0,59
5	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	KH_2Cit	0,01	40	5,5	0,70
6	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HNO_3	0,0,1	70	3,0	0,82
7	Na_3PO_4	HCl	0,1	250	12,0	6,15

16 Установите в каких концентрационных соотношениях нужно смешать:

а) уксусную кислоту и ацетат натрия, чтобы получить раствор, значение pH которого равно 6,20?

б) аммиак и хлорид аммония, чтобы получить раствор, значение pH которого равно 8,40?

в) гидрофосфат натрия и дигидрофосфат натрия, чтобы получить раствор, значение pH которого равно 7,20?

Ответ: а) 1:27,5; б) 1:7,0; в) 1:0,98.

17 Рассчитайте молярное соотношение основания и сопряженной кислоты или кислоты и сопряженного основания в буферном растворе с pH 9,80, содержащем: а) NH_3 и NH_4Cl ; б) CH_3NH_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$; в) HCN и NaCN ; г) HOCl и NaOCl . **Ответ: а) 3,58; б) 0,13; в) 0,075; г) $5,3 \cdot 10^{-3}$.**

18 Рассчитайте, сколько граммов твердого NaOH нужно прибавить к $100,0 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ М}$ раствора NH_4Cl , чтобы получить буферный раствор со значением pH = 9,75? Определите его буферную емкость?

Ответ: 0,097 г.

19 В распоряжении аналитика имеются растворы реагентов 1 и 2 с концентрациями C_1 и C_2 соответственно. Сколько см^3 раствора реагента 1 следует добавить к V см^3 реагента 2, чтобы получить буферный раствор с указанным значением pH?

№	1	2	C_1, M	C_2, M	$V, \text{см}^3$	pH	Ответ
1	HCl	KH_2PO_4	0,2	0,2	20	3,0	17,7
2	NaOH	NaH_2PO_4	0,2	0,1	40	7,0	7,6
3	HCl	KH_2Cit	0,2	0,1	50	3,0	14,3
4	HNO_3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,02	30	2,0	9,0
5	NaOH	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$	0,1	0,02	30	10,0	6,6
6	NaOH	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,1	0,1	20	2,0	15,1
7	NaOH	H_3Cit	0,2	0,1	40	3,0	8,45
8	NaOH	H_3PO_4	0,4%	0,2	23	2,3	27,7

20 Вычислите какую массу навески NH_4Cl нужно добавить к 0,1370 M раствору NH_3 объемом 500,00 см^3 , чтобы получить буферный раствор со значением pH 10,34 (изменением объема можно пренебречь)? **Ответ: 0,294 г.**

21 Рассчитайте, на сколько единиц изменится значение pH, если разбавить в 100 раз следующие растворы: а) 0,0400 M HNO_2 ; б) 0,0400 M NaNO_2 и 0,0400 M HNO_2 . **Ответ: а) 1,21; б) 0,09.**

Рассчитайте, насколько изменится pH, если к 50,00 см^3 каждого неразбавленного раствора, указанного выше, добавить: а) 50,00 см^3 0,0200 M раствора HCl; б) 50,00 см^3 0,0200 M раствора NaOH. **Ответ: а) -0,41; -0,41; -0,04; б) 0,96; 0,48; 0,04.**

22 Сколько граммов твердого ацетата натрия надо добавить к 100,0 см^3 0,1000 M раствора уксусной кислоты, чтобы значение pH раствора возросло до 4,57? **Ответ: 0,608 г.**

23 Какую навеску (в граммах) твердого формиата натрия нужно растворить в 100,0 см^3 0,0500 M раствора муравьиной кислоты, чтобы получить раствор с pH 4,0? **Ответ: 0,738.**

24 Для приготовления 0,1 н. буферного раствора ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$) реагенты рассчитывались из наличия 35,4%-ной (11,4 M) соляной кислоты и 25%-ного (13,4 M) водного аммиака. Однако, в действительности, истинные значения концентраций реагентов были: соляной кислоты 9,7 M и аммиака 10,2 M. Какова величина ошибки?

Ответ: Ошибка невелика (pH 9,26 вместо 9,14)

25 Раствор 0,1 M по НА и 0,01 по МА имеет pH 4,2. Вычислите значение константы диссоциации НА. **Ответ: $6,3\cdot 10^{-6}$.**

26 Вычислить pH 0,5000 М раствора H_3PO_4 в присутствии 0,2500 М раствора NaH_2PO_4 . **Ответ: 1,85.**

27 В буферные растворы, содержащие компоненты 1 и 2 в количествах C_1 (М) и C_2 (М) внесены pH-индикаторы с концентрацией C_3 (М). Определить степень диссоциации индикатора и указать цвет раствора.

№	1	2	C_1	C_2	Индикатор	C_3
1	CH_3COOH	CH_3COONa	0,10	0,10	метиловый оранжевый	10^{-5}
2	HCOOH	HCOONa	0,20	2,0	бромфеноловый синий	$4 \cdot 10^{-4}$
3	NH_3	NH_4Cl	2,0	2,0	тимоловый синий	10^{-4}

Ответ: 1) 95,1%, желтый; 2) 92,6, синий; 3) 91,9, синий

28 Рассчитайте значение pH и концентрацию (М) каждой из пяти форм ЭДТА (исключая H_6Y^{2+} и H_5Y^+) в растворе, полученном при смешении $500,0 \text{ см}^3$ 0,0100 М раствора этилен-диаминтетра-уксусной кислоты (H_4Y), $500,0 \text{ см}^3$ 0,0200 М раствора тетранатриевой соли этой кислоты (Na_4Y) и гидроксида натрия, концентрация которого в растворе составляет 0,0150 М. **Ответ: 9,56; $[\text{H}_4\text{Y}] = 1,74 \cdot 10^{-20}$; $[\text{H}_3\text{Y}^-] = 6,31 \cdot 10^{-20}$; $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 4,96 \cdot 10^{-6}$; $[\text{HY}^{3-}] = 0,0125$; $[\text{Y}^{4-}] = 2,25 \cdot 10^{-3}$.**

1.2.3 Задания для самостоятельной работы

1 На чем основано действие буферных растворов сохранять постоянное значение pH раствора при добавлении небольших количеств кислот и щелочей:

- на изменении буферной емкости раствора;
- на \downarrow степени ионизации какого-либо компонента буферной смеси;
- на \uparrow степени ионизации одного из компонентов буферной смеси.

2 Буферным раствором не является раствор смеси веществ:

- $\text{NaOH} + \text{NaCl}$;
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$;
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$.

3 Буферная емкость растворов обусловлена:

- концентрацией одного из компонентов буферной смеси;
- концентрацией всех компонентов буферной смеси.

4 Чем измеряется буферная емкость растворов:

- изменением значения pH буферной смеси;
- изменением концентрации компонентов буферного раствора;

в) числом эквивалентов сильных кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 дм³ буферной системы, чтобы ΔрН = 1.

5 Как изменится буферная емкость при разбавлении буферной смеси водой: а) ↓; б) ↑; в) не изменится.

6 По какой из формул рассчитывается значение рН ацетатной буферной смеси:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} & \text{б) } \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл.}}} \\ \text{в) } \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соли}}} & \text{г) } \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл.}}} \end{array}$$

7 По какой из формул рассчитывается рН аммонийной буферной смеси:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} & \text{б) } \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} \\ \text{в) } \text{pH} = 14 - \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} & \text{г) } \text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соли}}} \end{array}$$

8 Какие показатели изменяются при разбавлении буферных растворов: а) изменяется значение рН раствора, не изменяется буферная емкость; б) изменяется буферная емкость, не изменяется значение рН буферной смеси; в) изменяются значение рН и буферная емкость растворов; г) не изменяются значение рН и буферная емкость растворов.

9 Почему при разбавлении буферных растворов рН среды заметно не меняется: а) так как степень ионизации слабого электролита сохраняется постоянной; б) так как в равной мере увеличивается степень ионизации слабого электролита и соответствующей ему соли; в) так как остается постоянным отношение концентраций слабого электролита и соответствующей ему соли.

10 Чему равно значение рН раствора, содержащего 0,057 моль/дм³ аммиака и 0,1 моль/дм³ хлорида аммония: а) 0,5; б) 8,0; в) 9,0; г) 5,0.

11 Как при разбавлении водой изменится величина рН раствора, содержащего по 0,1 моль/дм³ NH₄Cl и NH₃·H₂O:

а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится.

12 Вычислите значение рН буферной смеси, содержащей 0,01 моль/дм³ уксусной кислоты и 0,5 моль/дм³ ацетата натрия: а) 1,76; б) 6,46; в) 7,21; г) 8,03.

13 Чему будет равно значение рН раствора, если смешать равные объемы 0,5%-ного раствора ацетата натрия и 0,5%-ного раствора уксусной кислоты ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$): а) 3,24; б) 2,24; в) 4,62; г) 5,0.

14 Чему будет равно значение рН раствора, если смешать равные объемы 0,5%-ного раствора хлорида аммония и 0,25%-ного раствора аммиака ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$): а) 10,22; б) 9,22; в) 11,62; г) 9,5.

15 Чему будет равно значение рН раствора, если к воде объемом 1 дм³ прибавить 40 см³ 30%-ного раствора уксусной кислоты и 2 г гидроксида калия: а) 3,0; б) 2,8; в) 5,23; г) 4,27; д) 3,85.

16 Чему будет равно значение рН раствора, если смешать 2 объема 1%-ного раствора аммиака ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$) с 7 объемами 1%-ного раствора бромида аммония: а) 9,0; б) 9,25; в) 9,17; г) 10,47.

17 Чему будет равно значение рН раствора, если к воде объемом 2 дм³ прибавить формиат калия массой 1,7 г и НСООН массой 17 г ($K_a = 2 \cdot 10^{-4}$): а) 1,44; б) 2,44; в) 3,44; г) 3,00.

18 Какова должна быть молярная концентрация ацетата натрия, добавленного в раствор уксусной кислоты при $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01$ моль/дм³ ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$), чтобы молярная концентрация ионов водорода в растворе равнялась 10^{-5} М: а) 0,0057 М; б) 0,057 М; в) 0,017 М; г) 0,17 М.

19 Какова должна быть молярная концентрация хлорида аммония, добавленного к раствору аммиака при $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,1$ М ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$), чтобы молярная концентрация ионов H^+ в растворе равнялась 10^{-7} моль/дм³: а) 1,76 М; б) 6,46 М; в) 7,21 М; г) 8,03 моль/дм³.

20 Как изменится рН раствора, содержащего по 0,1 М аммиака и нитрата аммония, если к 1 дм³ этого раствора прибавить 0,001 моль азотной кислоты:

а) ↑ на 3 ед.; б) ↓ на 3 ед.; в) практически не изменится.

21 Каково должно быть соотношение концентраций уксусной кислоты и ацетата натрия в ацетатной буферной смеси, если ее рН равно 4,74: а) 1:1; б) 1:2; в) 1:10; г) 10:1.

1.3 Протолитометрия. Эквивалент

1.3.1 Вопросы

1 Что такое фактор эквивалентности ($f_{\text{эkv}}$) в реакциях кислотно-основного взаимодействия?

2 Что такое эквивалент протолита?

3 Расшифруйте формулу: $M_{\text{эkv}} = f_{\text{эkv}} M(x)$, г моль⁻¹.

4 Как экспериментально можно определить молярную массу эквивалента протолита?

5 Чему равны $f_{\text{экв}}$ и $M_{\text{экв}}$ оснований и кислот в следующих протолитических реакциях:

- а) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
 б) $\text{HCOOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{HCOO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$
 в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 г) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{ONa}$
 д) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH} = \text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
 е) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$
 ж) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
 з) $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

6 Составьте уравнения материального баланса по числу эквивалентов в ходе проведения аналитических определений:

а) Na_2CO_3 титрованием раствором HCl в присутствии фенолфталеина и в присутствии метилового оранжевого;

б) H_3PO_4 титрованием раствором KOH в присутствии метилового красного и фенолфталеина;

в) B_2O_3 титрованием H_3BO_3 раствором NaOH в присутствии фенолфталеина и глицерина до образования комплекса NaH_2BO_3 с глицерином;

г) азота при переводе его в NH_3 и обратном титровании с использованием растворов H_2SO_4 и NaOH ;

д) формальдегида при окислении его до формиата и обратного титрования остатка NaOH ;

е) P_2O_5 после осаждения ионов PO_4^{3-} раствором $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, растворении полученного осадка избытком рабочего раствора NaOH по реакции: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_4 + 23\text{NaOH} = 11\text{Na}_2\text{MoO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ и титрованием остатка NaOH рабочим раствором HCl .

1.3.2 Задачи

1 Ряд растворов, содержащих NaOH , NaHCO_3 и Na_2CO_3 (один компонент или в сочетании), оттитрован 0,1200 н. стандартным раствором HCl . В приведенной ниже таблице указаны объемы раствора кислоты, необходимые для титрования 25,00 см³ каждого раствора до перехода окраски: а) бромкре-золового зеленого б) фенолфталеина.

Установите состав растворов. Рассчитайте, сколько мг каждого вещества содержится в миллилитре раствора.

а	22,44	42,13	36,42	23,23	33,33
б	22,42	15,67	29,64	16,12	0
Ответ, мг	NaOH 4,31	Na₂CO₃-7,97 NaHCO₃-4,35	Na₂CO₃-3,45 NaOH-4,39	Na₂CO₃ 8,20	NaHCO₃ 13,40

2 Сколько миллиграммов препарата с массовой долей 2-бензиланилина ($M = 183,3$ г/моль) 56% следует отвесить, если при титровании как однопротонного основания в неводной среде должно быть затрачено около 17 см^3 $0,1520 \text{ М}$ раствора HClO_4 ? **Ответ: 846 мг.**

3 Какую навеску толуидина ($M = 107,2$ г/моль) следует взять, если при титровании в неводной среде он выступает как однопротонное основание, при этом используется $0,2000 \text{ М}$ раствор HClO_4 и бюретка вместимостью а) 5 см^3 ; б) 25 см^3 ? **Ответ: а) 54-107 мг; б) 270-535 мг.**

4 При титровании навески $3,19 \text{ г}$ концентрированной HCl расходуется $32,90 \text{ см}^3$ $1,000 \text{ М}$ раствор NaOH . Определите концентрацию (%) HCl в кислот. Удовлетворяет ли кислота стандарту, предусматривающему содержание от 35 до 38 %? **Ответ: 37,6 %.**

5 Для установления содержания свободного P_2O_5 в суперфосфате навеску удобрения $10,00 \text{ г}$ взболтали с водой, отфильтровали в мерную колбу вместимостью $500,0 \text{ см}^3$, промывая фильтр, довели раствор в колбе до метки и перемешали. При титровании полученного раствора H_3PO_4 в присутствии метилового оранжевого затратили $16,51 \text{ см}^3$ $0,1015 \text{ М}$ раствора NaOH . Вычислите массовую долю (в %) P_2O_5 в суперфосфате.

Ответ: 1,19.

6 При титровании в безводной уксусной кислоте навески $0,1311 \text{ г}$ некоторой аминокислоты затрачено $21,50 \text{ см}^3$ $0,08120 \text{ М}$ раствора HClO_4 . Вычислите молярную массу эквивалента аминокислоты, считая ее химически чистым однопротонным основанием.

Ответ: 75,1 г/моль.

7 При анализе рассола $5,00 \text{ см}^3$ его пропустили через колонку катионита в H^+ -форме. При этом все соли количественно были замещены на соответствующие кислоты. Вытекающий раствор и промывные воды собрали в мерную колбу емкостью $200,0 \text{ см}^3$ и довели до метки водой. На титрование $20,0 \text{ см}^3$ полученного раствора затратили $21,40 \text{ см}^3$ $0,1010 \text{ М}$ раствора NaOH . Вычислите для исходного рассола: а) суммарную молярную концентрацию эквивалента солей; б) суммарную массовую концентрацию (г/дм^3) солей в пересчете на хлорид натрия. **Ответ: а) 4,32 моль/дм³; б) 252 г/дм³.**

8 Навеску перекристаллизованной органической кислоты массой $0,2290 \text{ г}$ оттитровали раствором $0,1000 \text{ н.}$ раствора NaOH методом в присутствии фенолфталеина. На титрование пошло $29,80 \text{ см}^3$ раствора щелочи. Определите эквивалентную массу кислоты. **Ответ: 76,8.**

9 Для идентификации Cat^{n+} в чистом карбонате $0,1400 \text{ г}$ пробы растворили в $50,00 \text{ см}^3$ $0,1140 \text{ н.}$ раствора HCl , прокипятили для удаления

CO₂. На титрование избытка HCl потребовалось 24,20 см³ 0,0980 н. NaOH. Определите Кат^{н+}. **Ответ: Mg²⁺.**

10 В мерной колбе емкостью 200,00 см³ растворили 5,00 см³ смеси соляной и фосфорной кислот. На титрование 20,00 см³ полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 18,20 см³ 0,1012 н. раствора NaOH; при титровании такой же пробы раствора с фенолфталеином – 34,70 см³ раствора NaOH. Сколько граммов HCl и H₃PO₄ содержится в 100 см³ смеси?

Ответ: 1,26 и 32,73 г соответственно.

11 Навеску 2,000 г неизвестного вещества растворили в мерной колбе емкостью 100,00 см³. На титрование 25,00 см³ приготовленного раствора израсходовали 20,00 см³ 0,4455 н. раствора HCl. Определите, какой гидроксид входил в состав анализируемого вещества: KOH или NaOH? **Ответ: KOH.**

12 На нейтрализацию 0,4000 г смеси, состоящей из карбо-натов натрия и калия, израсходовали 22,00 см³ 0,3000 н. раствора кислоты (в присутствии метилового оранжевого). Вычислите массовые доли (в %) Na₂CO₃ и K₂CO₃ в смеси.

Ответ: 46,16 и 53,84 % соответственно.

13 На нейтрализацию 0,2140 г смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария, израсходовали 15,00 см³ 0,2000 н. раствора кислоты (работали с метиловым оранжевым). Вычислите массовые доли (в %) CaCO₃ и BaCO₃ в смеси.

Ответ: 39,44 и 60,56 % соответственно.

14 На титрование раствора, полученного из 0,1370 г щавелевой кислоты, израсходовали 22,10 см³ 0,0984 н. раствора NaOH. Сколько молекул кристаллизационной воды содержала кислота? **Ответ: 2.**

15 Навеску 2,000 г суперфосфата поместили в сухую мерную колбу емкостью 100 см³. Объем раствора довели ацетоном до метки. 50,00 см³ фильтрата разбавили втрое водой, прибавили несколько капель метилового красного и оттитровали 15,00 см³ 0,1020 н. раствора KOH до желтой окраски. Затем прибавили фенолфталеин и оттитровали до розой окраски, затратив 7,00 см³ раствора KOH. Вычислите массовую долю (%) H₂SO₄ и H₃PO₄ в суперфосфате. **Ответ: 4 и 7 % соответственно.**

16 На титрование 0,0200 г α-нафтола в среде метилэтилкетона потребовалось 1,40 см³ бензольно-метанольного раствора тетраэтил-аммония. Определите мольную концентрацию эквивалента титранта.

Ответ: 0,09909 н.

17 Анилин в количестве 0,03274 г растворили в безводной уксусной кислоте и оттитровали 0,1 н. раствором HClO_4 в безводной уксусной кислоте с кристаллическим фиолетовым. Сколько cm^3 титранта израсходовано? **Ответ: 35,2 cm^3 .**

18 Какую навеску безводной соды квалификации х.ч. нужно взять, чтобы на ее титрование до CO_2 израсходовалось 20,00 cm^3 0,1000 н. раствора HCl ? **Ответ: 0,106 г.**

19 Навеску 0,1300 г анилина растворили в 100,00 cm^3 безводной уксусной кислоты. На титрование 50,0 cm^3 раствора израсходовали 6,80 cm^3 HClO_4 в диоксане. Вычислите массовую долю (%) индифферентных примесей в образце. **Ответ: 2,56 %.**

20 Навеску 0,1000 г гидролизованного сернокислого лигнина растворили в диметил-формамиде и оттитровали 6,00 cm^3 0,0300 М раствором метилата калия в бензоле. Определите массовую долю (в %) фенола в образце. **Ответ: 16,94 %.**

21 Навеску биохимического лигнина массой 0,0500 г растворили в диметил-формамиде и оттитровали раствором метилата калия в бензоле (5,0 cm^3 0,03 М раствора). Определите содержание фенольных OH -групп в биохимическом лигнине (массовую долю в %). **Ответ: 5,30 %.**

22 Бюретку какой вместимости необходимо выбрать для титрования навески 0,2 г анилина 0,1 М раствором HClO_4 в среде безводной уксусной кислоты, если анилин титруется как однопротонное основание? **Ответ: 25 cm^3 .**

1.4 Протолитометрия. рН-индикаторы

1.4.1 Вопросы

1 В протолитометрии для фиксирования эквивалентности кислотно-основного взаимодействия используются вещества, называемые кислотно-основными или рН-индикаторами. Которое из названий является, на ваш взгляд, более правильным?

2 Какие вещества применяются в качестве рН-индикаторов? На какие группы подразделяются рН-индикаторы по своей природе?

3 Каким требованиям должны отвечать вещества, используемые в качестве рН-индикаторов?

4 Какие теории, объясняющие поведение рН-индикаторов в растворе, вы знаете?

5 Как объясняется изменение окраски рН-индикатора с точки зрения ионной теории? Укажите положительные стороны этой теории и ее недостатки.

6 Как объясняется изменение окраски рН-индикатора с точки зрения ионно-хромофорной теории?

7 Какие группы являются хромофорами и какие ауксохромами: -ОН; -СН₃; О=N-О-; -NH₂; -N=N-; =N-NH-; -ОСН₃; -N(CH₃)₂? Как изменяются свойства соединений при наличии этих групп в молекуле? Назовите примеры индикаторов, содержащих данные группы. Какие еще хромофорные группы вам известны?

8 Должно ли органическое соединение, избираемое в качестве рН-индикатора, существовать в растворе в двух таутомерных различно-окрашенных формах?

9 Должны ли отличаться по окраске, контрасту таутомерные формы индикатора?

10 Окраска рН-индикатора должна быть интенсивной или мало-заметной?

11 Рассмотрите равновесия в растворе рН-индикатора. Что такое показатель индикатора?

12 Что такое интервал перехода окраски рН-индикатора? Напишите основное уравнение рН-индикатора.

13 Интервал перехода индикатора желательно иметь широкий или узкий?

14 Почему уравнение индикатора $pH = pK \pm 1$ считается приближенным и не всегда справедливо?

15 Переход окраски органического соединения, выбранного в качестве рН-индикатора, при изменении кислотности раствора должен быть обратим или необратим?

16 Какая связь существует между константой диссоциации и интервалом перехода индикатора?

17 Что такое рТ индикатора?

18 Может ли рН-индикатор иметь несколько рТ? Можно ли с помощью одного индикатора при титровании зафиксировать несколько точек эквивалентности?

19 Дайте характеристику одноцветных и двухцветных, универсальных и смешанных рН-индикаторов. Приведите примеры.

20 Как влияют температура, коллоидообразование и ионная сила в растворах на количественные показатели рН-индикатора?

21 Играет ли роль количество индикатора, добавляемого в раствор, на количественные показатели рН-индикатора?

22 Дайте характеристику индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина (формула, иловой показатель, интервал перехода окраски, цвет, показатель титрования).

23 Какой цвет имеют следующие растворы: а) 0,1 М Na_2CO_3 + тимоловый синий; б) 0,1 М CH_3COONa + феноловый красный; в) 0,2 М HCOOK + бромтимоловый синий; г) 0,05 М Na_3PO_4 + фенолфталеин; д) 0,1 М NH_4Cl + метиловый красный; е) 0,1 М NaHCO_3 + фенолфталеин.

24 Рассчитайте приближенное значение константы диссоциации слабого основания ROH , в 0,1 М растворе которого тимолфталеин имеет синюю окраску, а тропеолин – желтую. **Ответ: $4 \cdot 10^{-6}$.**

25 Какую окраску имеет метиловый оранжевый и метиловый красный при рН 5 и при рН 7?

26 Рассчитайте приближенное значение константы диссоциации индикатора, если считать его слабым основанием с интервалом перехода в пределах рН от 1,3 до 3,2 и принять $pT = 2,5$. **Ответ: $3,2 \cdot 10^{-12}$.**

27 Каким образом можно экспериментально определить константу кислотной диссоциации индикатора фенолового красного (интервал рН-перехода окраски от 6,7, где доминирует желтая кислая форма, до 8,4, где доминирует красная основная форма)?

28 Потренируйтесь, пользуясь соответствующим справочником, по составлению возможно полной характеристики рН-индикатора по выбору (формула, класс красителя по строению и функциональным группам, количественные характеристики – константа, интервал перехода, показатель титрования, а также цветовые переходы и возможности применения).

29 Какими способами осуществляют подбор индикатора в протолиметрии?

30 Что такое индикаторная ошибка титрования? К какому типу ошибок она относится?

31 Назовите виды индикаторных ошибок в протолиметрии. Приведите примеры протолитических определений, при которых возникают различные виды индикаторных ошибок.

32 Какой тип индикаторной ошибки имеет место при титровании: а) сильной кислоты сильным основанием, в случае $pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{т.э.}}$;

б) сильной кислоты сильным основанием, в случае $pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{T.э.}}$; в) слабой кислоты сильным основанием, в случае $pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{T.э.}}$; г) слабой кислоты сильным основанием, в случае $pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{T.э.}}$; д) слабого основания сильной кислотой, в случае $pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{T.э.}}$; е) слабого основания сильной кислотой, в случае $pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{T.э.}}$.

33 Какие индикаторные ошибки следует учитывать при титровании с метиловым оранжевым и фенолфталеином: а) $\text{HCl} + \text{NaOH}$; б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; в) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$; г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$.

34 Каковы пределы допустимых индикаторных ошибок?

Формулы для расчета индикаторных ошибок в кислотно-основном титровании

Титрование сильных кислот или оснований

$$pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{T.э.}}$$

Протонная ошибка

$$\Delta_{\text{H}} = \pm \frac{10^{-pT} \cdot (V_{\text{A}} + V_{\text{B}}) \cdot 100}{N_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}}}$$

$$pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{T.э.}}$$

Гидроксильная ошибка

$$\Delta_{\text{OH}} = \pm \frac{10^{pT-14} \cdot (V_{\text{A}} + V_{\text{B}}) \cdot 100}{N_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}}}$$

Титрование слабых кислот или оснований

$$pT_{\text{Ind}} < pH_{\text{T.э.}}$$

Кислотная ошибка

$$\Delta_{\text{HA}} = - \frac{10^{pK-pT} \cdot 100}{10^{pK-pT} + 1}$$

$$pT_{\text{Ind}} > pH_{\text{T.э.}}$$

Основная ошибка

$$\Delta_{\text{B}} = - \frac{10^{pK+pT-14} \cdot 100}{10^{pK+pT-14} + 1}$$

1.4.2 Задачи

1 Вычислить степень оттитрованности (в %):

а) 0,1 н. раствора HCOOH 0,1 н. раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым;

б) 0,1 н. раствора HCOOH 0,1 н. раствором NaOH с индикатором метиловым красным;

в) 0,1 н. раствора HCOOH 0,1 н. раствором NaOH с индикатором нейтральным красным (pT 7);

г) 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH с индикатором нейтральным красным;

д) 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,2 н. раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым.

Ответ: а) 63,90; б) 94,65; в) 99,96; г) 99,44; д) 15, 25.

2 Имеются кислотно-основные индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, бромкрезоловый зеленый, хлорфеноловый красный, феноловый красный, фенолфталеин и тимолфталеин. Какой из этих индикаторов будет наиболее точно (погрешность две или три тысячных единицы) фиксировать точку эквивалентности следующих титрований? (Может оказаться несколько подходящих индикаторов):

а) 0,5 н. раствор H_3PO_4 титруют до NaH_2PO_4 0,5 н. раствором NaOH ;
б) 0,5 н. раствор H_3PO_4 титруют до Na_2HPO_4 0,5 н. раствором NaOH ;
в) первую точку эквивалентности при титровании раствора 0,5 н. по HCl и 0,05 н. по пропионовой кислоте 0,1 н. раствором NaOH .

3 Аликвотная часть раствора бензойной кислоты (25 см^3) оттитрована стандартным 0,1000 н. раствором гидроксида натрия. В качестве индикатора конечной точки титрования ошибочно использовали метиловый красный. Наблюдаемая конечная точка титрования фиксируется при pH 6,2 после добавления $20,7 \text{ см}^3$ титранта: а) вычислить погрешность титрования в процентах к истинному значению; б) вычислить значение pH точки эквивалентности для этого титрования; в) вычислить концентрацию исходного раствора бензойной кислоты. **Ответ: а) -0,99 %; б) 8,43; в) 0,0836.**

4 Выбрать индикатор для титрования 0,1 М раствора NaOH , содержащего примеси KCN , рабочим раствором соляной кислоты с $\text{C} = 0,1 \text{ М}$. **Ответ: например, нитрамин ($\text{pH} = 11-13$).**

5 Какой индикатор следует взять при определении суммы HCl и примеси хлорида аммония, если концентрация HCl и рабочего раствора гидроксида натрия примерно 0,1 М? **Ответ: метиловый красный, $\text{pH} = 4,4 - 6,2$.**

6 Выбрать по значению pT индикатор для титрования 0,1 М раствора муравьиной кислоты 0,1 М раствором NaOH .

Ответ: $\text{pT} = 6,7 - 9,7$.

7 Кислотная или гидроксильная ошибка будет больше – при титровании 0,0100 М раствора муравьиной кислоты 0,0100 М раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина ($\text{pT} = 9,0$).

Ответ: гидроксильная 0,2 %.

8 Выбрать индикатор для титрования 0,2000 н. раствора хлорида аммония 0,2000 н. раствором NaOH : фенолфталеин ($\text{pT}=9,0$), тимолфталеин ($\text{pT}=10,0$), ализариновый красный С ($\text{pT}=11,0$), тимоловый синий ($\text{pT}=8,5$).

9 Можно ли достаточно точно оттитровать гидроксилламин соляной кислотой в присутствии метилового красного ($\text{pT}=5,0$)?

Ответ: нет, $\Delta = 10,1 \%$.

10 Вычислите ошибку титрования $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора дихлоруксусной кислоты раствором гидроксида натрия той же концентрации, если за конечную точку титрования принять значение pH 6,0.

Ответ: -0,002 %.

11 Вычислить ошибку титрования 0,0200 М раствора гидразина 0,0200 М раствором хлороводородной кислоты до конечной точки $pH = 6,0$. **Ответ: -0,6 %.**

12 С каким индикатором можно оттитровать раствор уксусной кислоты с кислотной ошибкой не более 0,1 %? **Ответ: фенолфталеин, тимолфталеин.**

13 Вычислите индикаторную ошибку титрования а) 0,2000 н., б) 0,01 н. раствора аммиака а) 0,2000 н., б) 0,01 н. раствором серной кислоты в присутствии а) фенолфталеина ($pT=9,0$), б) тимолфталеина ($pT=10$). **Ответ: а) 36,4 %; б) 85 %.**

14 Рассчитайте ошибку титрования 10,0 см³ 0,1000 н. раствора гидроксида натрия 0,0500 н. раствором соляной кислоты с индикатором тимолфталеином ($pT=10,0$). **Ответ: $\Delta = -0,3$ %.**

15 Рассчитайте ошибку титрования 10,0 см³ 0,1000 н. раствора соляной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым ($pT=4,0$) и индикатором фенолфталеином ($pT=9,0$). **Ответ: $\Delta = -0,2$ %; $\Delta = +0,2$ %.**

16 Рассчитайте ошибку титрования 0,1000 н. раствора гидрокарбоната натрия 0,1000 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора: а) тимолового синего ($pT 8,9$); б) бромтимолового синего ($pT 7,1$); в) метилового красного ($pT 5,0$). **Ответ: а) $\Delta_v = -94,7$ %; б) $\Delta_v = -22,0$ %; в) $\Delta_v = -0,22$ %.**

17 Рассчитайте ошибку титрования 0,1000 н. раствора фосфорной кислоты 0,0500 н. раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого ($pT 4,0$). **Ответ: $\Delta_{на} = -17,3$ %.**

18 Можно ли титровать: а) 0,0100 н. раствор уксусной кислоты 0,0100 г. раствором едкого натра в присутствии бромфенолового синего ($pT 3,8$); б) 0,0100 н. раствор уксусной кислоты 0,0100 н. раствором едкого натра в присутствии нейтрального красного ($pT 7,0$)? **Ответ: а) да; б) нет.**

19 С какими из перечисленных индикаторов (метиловый красный, тимолфталеин, крезолфталеин) можно оттитровать 0,0100 н. раствор аммиака 0,0100 н. раствором едкого натра, чтобы индикаторная ошибка не превышала 0,1 %? **Ответ: метиловый красный.**

20 Можно ли при титровании 0,1000 н. раствора плавиковой кислоты 0,1000 н. раствором едкого натра в качестве индикатора использовать фенолфталеин ($pT 9$)? Сколько составит в данном случае индикаторная ошибка (%)? **Ответ: 0,02 %.**

21 Рассчитайте ошибку титрования 0,1000 н. раствора уксусной кислоты 0,1000 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора а) фенолфталеина (рТ 9,0); б) метилового оранжевого (рТ 4,0).

Ответ: а) $\Delta = +0,2 \%$; б) $\Delta = -85 \%$.

1.4.3 Задания для самостоятельной работы

1 Какие существуют теории рН-индикаторов: а) ионная; б) хромофорная; в) ионно-хромофорная; г) пункты а, б и в; д) координационно-ионная, хинно-фенолятная; ж) пункты а-д.

2 На чем основана ионная теория рН-индикаторов: а) на изменении окраски индикаторов при изменении рН раствора; б) на изменении окраски индикаторов в результате таутомерной перестройки молекул индикаторов; в) на смещении равновесия ионизации индикаторов под влиянием рН раствора; г) на различной окраске ионизированной и молекулярных форм индикаторов; д) ответы даны в пунктах а, в, г.

3 На чем основана хромофорная теория: а) на изменении окраски индикаторов при изменении рН раствора; б) на изменении окраски индикаторов в результате таутомерной перестройки молекул индикаторов; в) на смещении равновесия ионизации индикаторов под влиянием рН раствора; г) на различной окраске ионизированной и молекулярных форм индикаторов; д) на различной окраске таутомерных форм индикаторов; е) ответы даны в пунктах б и д.

4 На чем основана ионно-хромофорная теория индикаторов: а) на изменении окраски индикаторов при изменении рН раствора в результате таутомерной перестройки молекул индикаторов; б) на изменении окраски индикаторов вследствие смещения равновесия ионизации индикаторов; в) на различной окраске молекулярной и ионной форм индикатора; г) ответы даны в пунктах а, б, в.

5 Кем и когда разработана ионная теория рН-индикаторов: а) Аррениусом в 1987 г.; б) Оствальдом в 1894 г.; в) Бойлем в XII веке; г) Меншуткиным в 1869 г.

6 Какова природа рН-индикаторов: а) слабые органические кислоты; б) слабые органические основания; в) неэлектролиты; г) сильные электролиты; д) пункты а, б, в.

7 Какие требования применяются к рН-индикаторам:

а) окраска индикаторов при близких значениях рН должна явно отличаться и быть возможно более интенсивной;

б) изменение цвета индикаторов должно происходить резко в небольшом интервале значений рН при добавлении минимального количества кислоты или щелочи;

в) изменение окраски индикаторов должно быть обратимым процессом;

г) изменение окраски индикаторов должно быть необратимым процессом;

д) ответы даны в пунктах а, б, г;

е) ответы даны в пунктах а, б, в.

8 Как называется интервал значений рН, в пределах которого происходит изменение окраски индикаторов:

а) показателем индикатора; б) показателем титрования; в) конечной точкой титрования; г) интервалом (областью) перехода окраски индикатора.

9 Как называется значение рН, при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора: а) показателем индикатора; б) показателем титрования; в) точкой эквивалентности; г) интервалом (областью) перехода окраски индикатора.

10 Как называется отрицательный логарифм константы ионизации индикатора: а) показателем индикатора; б) показателем титрования; в) интервалом (областью) перехода окраски индикатора; г) точкой эквивалентности.

11 Какую взаимосвязь выражает уравнение

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{кф.}}}{C_{\text{щф.}}}$$

а) зависимость между окраской индикатора и величиной рН раствора;

б) зависимость интенсивности окраски индикатора от рН;

в) зависимость константы ионизации индикатора от рН;

г) зависимость соотношения между концентрациями кислотной и щелочной форм индикатора от рН;

д) ответы даны в пунктах а, г.

12 По формуле $pH = pK \pm 1$ рассчитывается показатель:

а) показатель индикатора; б) показатель титрования; в) интервал (область) перехода окраски индикатора; в) водородный показатель.

13 Чему равна величина константы ионизации основного индикатора, если интервал перехода его окраски находится в пределах $pH=8-10$: а) 10^{-5} ; б) 10^{-4} ; в) 10^{-9} ; г) 10^{-8} .

14 Чем руководствуются при выборе индикатора:
а) показателем титрования;
б) областью перехода окраски индикатора;
в) точкой эквивалентности;
г) совпадением показателя титрования индикатора с рН областью скачка на кривой титрования.

15 Какое существует правило выбора индикатора по кривым титрования:

а) показатель титрования индикатора находится в пределах скачка на кривой титрования;

б) точка нейтральности находится в пределах скачка на кривой титрования;

в) точка эквивалентности находится в пределах скачка на кривой титрования;

г) показатель титрования индикатора совпадает с точкой нейтральности и находится в пределах скачка на кривой титрования.

16 Какой индикатор наиболее пригоден для титрования 0,1 моль/дм³ раствора бензойной кислоты (C₆H₅COOH) 0,1 моль/дм³ раствором NaOH: а) метиловый оранжевый; б) метиловый красный; в) фенолфталеин; г) лакмус?

17 Какой индикатор следует взять при титровании, если рН раствора в эквивалентной точке равен 6,5: а) метиловый оранжевый; б) лакмус; в) метиловый красный; г) фенолфталеин?

18 Определите приблизительно величину константы ионизации индикатора, если интервал перехода окраски находится в пределах рН 2-4: а) 10⁻²; б) 10⁻³; в) 10⁻¹; г) 10⁻⁴?

19 Чему равен показатель титрования индикатора фенолового красного, являющегося слабой кислотой с константой ионизации равной $6,3 \cdot 10^{-8}$: а) 6,8 – 8,4; б) 7,57; в) 6,2 – 8,2; г) 7,2?

20 Чему равен интервал перехода окраски индикатора тимолового синего, рТ которого равен 8,9: а) 9,9; б) 7,9; в) 7,9 – 9,9; г) 5,8 – 7,8?

21 Чему равен интервал перехода окраски индикатора бром-тимолового синего ($K_{\text{ион}} = 1,5 \cdot 10^{-7}$): а) 6,0 – 7,6; б) 5,8 – 7,8; в) 7,9 – 9,9; г) 6,82?

22 Какой из перечисленных индикаторов является одноцветным: а) лакмус; б) метиловый оранжевый; в) фенолфталеин; г) метиловый красный?

23 Чем объясняется красная окраска лакмуса в кислой среде:

а) накоплением неионизированных молекул индикатора, имеющих красную окраску; б) накоплением ионов индикатора, имеющих красную окраску; в) смещением равновесия в сторону ионизации индикатора.

24 Чем объясняется синяя окраска лакмуса в щелочной среде:

а) накоплением неионизированных молекул индикатора, имеющих синюю окраску; б) накоплением ионов индикатора, имеющих синюю окраску; в) смещением равновесия в сторону образования молекулярной формы индикатора.

25 Какую окраску имеет индикатор лакмус при рН 8,1:

а) красную; б) фиолетовую; в) синюю; г) бесцветную?

26 Будут ли отличаться между собой окраски лакмуса в двух растворах, имеющих значения рН, равные соответственно 8,5 и 11:

а) будут; б) не будут.

27 В каких пределах и при каком значении рН раствор бесцветен в присутствии фенолфталеина и окрашен в синий цвет в присутствии лакмуса: а) 8; б) 5; в) 5-8; г) 8-10.

28 В каком из растворов с определенным значением рН метиловый оранжевый окрашен в желтый цвет, а фенолфталеин бесцветен: а) 3; б) 4,2; в) 5; г) 11.

29 В каком из растворов, имеющих указанные значения рН, метиловый оранжевый окрашен в желтый цвет, а лакмус в красный: а) 8,5; б) 3,5; в) 10,5; г) 7,0.

1.5 Протолитометрия. Кривые титрования

1.5.1 Вопросы

1 В каких координатах строятся кривые титрования в протолитометрии при фиксировании разных типов аналитических сигналов?

2 Какие пять характерных частей (точек) можно отметить на логарифмической кривой титрования в протолитометрии? Какую информацию несет каждая из них?

3 Что такое скачок титрования? От каких факторов зависит величина скачка титрования?

4 Какова связь между скачком титрования, точкой эквивалентности (стехиометричности), областью перехода индикатора?

5 Какой индикатор считается пригодным при выборе его по кривой титрования?

6 Какие точки на кривой титрования протолитического взаимодействия обозначаются как: т.э.(т.с.), т.н., рТ ?

7 Как практически можно зафиксировать точку эквивалентности в протолитметрии?

8 Что такое степень оттитрованности?

9 Чему равно значение рН раствора, если степень оттитрованности CH_3COOH едким натром равна 50%?

10 Как меняется вид кривой титрования в протолитметрии (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: а) констант диссоциации кислот и оснований; б) концентрации растворов; в) температуры?

11 Каковы предельные значения концентрации кислот и оснований, а также констант диссоциации кислот и оснований, при которых наблюдается скачок титрования?

12 Можно ли прямым методом в водном растворе титровать борную кислоту, соли аммония, соли уксусной, муравьиной, щавелевой кислот, угольную кислоту по второй ступени, фосфорную кислоту по третьей ступени?

13 Можно ли прямо оттитровать H_2CO_3 едким натром до NaHCO_3 ? До Na_2CO_3 ? По каким индикаторам?

14 Можно ли прямо оттитровать H_3PO_4 едким натром до NaH_2PO_4 ? До Na_2HPO_4 ? До Na_3PO_4 ? По каким индикатором? Можно ли установить все три точки эквивалентности с помощью одного индикатора?

15 Можно ли прямо оттитровать 0,1 М водный раствор HCN 0,1 М раствором KOH ?

16 Построить кривые титрования:

0,1 н. раствором NaOH

а) 0,2 н. HCl ;

б) 0,1 н. HCOOH ;

в) 0,3 н. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

0,3 н. раствором NaOH ;

и) 0,05 н. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,05 н. раствором HCl ;

к) 0,2 н. KCN 0,2 н. раствором HCl .

0, 1 н. раствором HCl

г) 0,1 н. NaHCO_3 ;

д) 0,01 н. NaH_2PO_4 ;

е) 0,1 н. CH_3NH_2 ;

ж) 0,1 н. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$;

з) 0,1 н. $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$;

17 Можно ли прямым титрованием раствором соляной кислоты установить концентрацию водного раствора мочевины, гидразина, гидроксид-амина, диметиламина, уротропина, метиламина, пиридина, дифениламина, бензидина?

18 При каком условии возможно раздельное титрование смеси протолитов (или многоосновных протолитов) по ступеням?

19 Можно ли оттитровать по ступеням кислоты: щавелевую, серную, винную, ванадиевую, глутаминовую, глутаровую, тиосерную, лимонную, малеиновую, малоновую, мышьяковую, салициловую, сернистую, хромовую, яблочную, янтарную?

20 Можно ли оттитровать 0,1 н. водным раствором HCl ступенчато следующие основания (в случае возможности укажите индикаторы): гексаметилендиамин, этилендиамин, бензидин, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Pb(OH)₂, пиперазин?

21 Постройте кривые титрования: а) смеси 0,1 М NaHCO₃ и 0,1 М Na₂CO₃ – 0,1 М раствором HCl; б) 0,1 М раствора Na₂CO₃ – 0,1 М раствором HCl; в) 0,1 М раствора H₂C₂O₄ – 0,1 М раствором HCl; г) 0,03 М H₂CO₃ – 0,1 М раствором NaOH; д) 0,1 М H₃PO₄ – 0,1 М раствором NaOH.

1.5.2 Задачи

1 Из 100 см³ сточной воды экстрагировали гербицид которан хлороформом. Экстракт упарили, перенесли в кювету и оттитровали при λ = 290 нм уксуснокислым раствором HClO₄ (Г_(HClO₄/которан)=0,0003000). Вычислить концентрацию (г/см³) которана в воде по результатам:

№	Оптическая плотность раствора после добавления HClO ₄ , см ³										
	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0
1	0,315	0,215	0,125	0,060	0,035	0,030	0,020	0,015	-	-	-
2	0,345	0,290	0,240	0,190	0,140	0,095	0,070	0,050	0,040	0,030	0,020
3	0,375	0,335	0,300	0,265	0,225	0,190	0,155	0,125	0,100	0,085	0,070

Ответ: 1) 3,45 мг/дм³; 2) 6,45 мг/дм³; 3) 9,45 мг/дм³.

2 Навеску салицилата натрия M(C₇H₅O₃Na)=160,1 г/моль массой 0,0515 г растворили в ледяной уксусной кислоте и оттитровали фотометрическим методом с индикатором тропеолином 00 при λ = 540 нм на спектрофотометре, используя в качестве титранта 0,1000 М раствор HClO₄ в ледяной CH₃COOH. Рассчитать массовую долю (%) салицилата натрия в препарате по результатам титрования:

$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	A	$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	A	$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	A
0	0,020	2,4	0,110	3,2	1,04
1,0	0,040	2,6	0,150	3,4	1,07
1,2	0,040	2,8	0,230	3,6	1,07
1,6	0,050	3,0	0,440	4,0	1,07
2,0	0,070	3,1	0,680	4,4	1,07

Ответ: 99,48%.

3 Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, если при фотометрическом титровании этим раствором навески дифенилгунидина $M(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3)=211,28$ г/моль массой 0,0696 г в ледяной уксусной кислоте с индикатором тропеолином 00 при $\lambda = 540$ нм получены результаты:

$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	A	$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	A	$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	A
0	0,070	2,8	0,100	3,7	0,670
1,0	0,070	3,2	0,130	3,8	1,07
2,0	0,080	3,4	0,170	4,0	1,07
2,4	0,090	3,6	0,330	4,2	1,07

Ответ: 0,08669.

4 При титровании 20,0 см³ смеси едкого кали и NH₃ 0,2 н. раствором HCl получены следующие показания гальванометра высокочастотного титриметра:

$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	Показания гальванометра	$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	Показания гальванометра	$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	Показания гальванометра
0,5	42	2,5	21	6,0	23
1,0	39	3,0	14	7,0	25
1,5	29	4,0	20	7,5	30
2,0	23	5,0	22	8,0	44

Определить концентрацию KOH и NH₄OH. Определить, сколько см³ 0,1 н. раствора щелочи и аммиака надо взять для приготовления 20,0 см³ указанного раствора. **Ответ: 6 см³ KOH и 8,4 см³ NH₄OH.**

5 При титровании 25 см³ смеси соляной и уксусной кислот 0,105 н. раствором едкого натра были получены следующие показания по шкале высокочастотного прибора:

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	Показания прибора	$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	Показания прибора	$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	Показания прибора
2	62	7	23	13	31
4	51	8	21	15	37
5	37	9	23	17	44
6	32	11	26	18	56

Определить концентрацию этих кислот в г/дм³.

Ответ: 1,13 (HCl) и 2,22 (HAc).

6 Рассчитать константу диссоциации реактива HR , если при $\text{pH}=7,33$ оптическая плотность $A_{\text{см}} = 0,442$. В кислой среде при $\text{pH}<2$ – $A_{\text{HR}} = 0,017$, в щелочной среде при $\text{pH}>11$ оптическая плотность $A_{\text{R}} = 0,705$. **Ответ: $7,35 \cdot 10^{-8}$.**

7 При титровании 50 см^3 соляной кислоты 2 н. раствором едкого кали были получены результаты:

Объем KOH , см^3	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,20	2,56	1,85	1,64	2,38	2,96

Определите нормальность соляной кислоты. **Ответ: 0,504 н.**

8 При титровании 100 см^3 раствора уксусной кислоты $0,5 \text{ н.}$ раствором едкого натра были получены результаты:

V_{NaOH} , см^3	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
Сопротивление, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Определить нормальность уксусной кислоты. **Ответ: 0,059 н.**

9 До какого наибольшего значения pH можно титровать $0,1 \text{ М}$ раствор соляной кислоты $0,05 \text{ М}$ раствором NaOH , чтобы ошибка титрования не превышала $0,1\%$? **Ответ: 9,5.**

10 При титровании 50 см^3 раствора, содержащего NaOH и NH_4OH , $0,01 \text{ н.}$ раствором HCl получили результаты, приведенные ниже. Построить кривую титрования, определить точки эквивалентности, рассчитать концентрации NaOH и NH_4OH (г/дм^3) в исследуемых растворах.

V_{HCl} , см^3	Электропроводность $\cdot 10^{-3}$ (Ом^{-1}), для вариантов:		
	I	II	III
0	6,30	5,68	6,60
1	5,41	4,46	5,93
2	4,52	3,20	5,30
3	3,62	-	4,68
4	3,71	3,00	4,05
5	4,79	3,84	-
6	5,85	4,68	4,45
7	6,93	5,50	5,70
8	9,00	7,00	7,80
9	12,08	10,80	12,02
10	15,13	14,55	16,20

Ответ: I-0,0280, 0,0281; II-0,0230, 0,0347; III-0,0408, 0,0180.

11 По приведенным результатам титрования 50 см^3 соляной кислоты раствором едкого натра построить график процесса титрования,

определить точку эквивалентности, рассчитать нормальность соляной кислоты в вариантах:

Вариант	Электропроводность · 10 ⁻³ (Ом ⁻¹), вариант:				
	I	II	III	IV	V
V _{NaOH} , см ³ C _{NaOH}	0,01н.		0,623н.	1,012н.	1,503н.
0	1,50	-	4,49	-	8,72
2	1,09	1,42	3,00	4,05	-
4	0,672	0,85	1,52	1,93	2,88
6	0,633	0,70	1,50	2,35	2,72
8	0,991	1,15	2,25	3,27	-
10	1,35	1,62	3,04	-	5,52

Ответ: I-0,00098; II-0,01036; III-0,05610; IV-0,08670; V-0,1420.

12 Анализируемую смесь HCl и CH₃COOH поместили в мерную колбу емкостью 50 см³ и довели водой до метки. При титровании 10,0 см³ смеси кислот 0,1 М раствором NaOH (ω = 1,104) получили следующие результаты:

V _{NaOH} , см ³	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0
ω̄, С _М , раствор I	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96	2,00	2,20	2,50	2,35	3,20
ω̄, С _М , раствор II	2,62	2,35	2,08	1,96	2,00	2,03	2,06	2,38	2,74	3,10
ω̄, С _М , раствор III	2,66	2,39	2,12	2,02	2,04	2,08	2,11	2,25	2,60	2,96

Построить кривую титрования и определить массу HCl и CH₃COOH в исходном растворе (в г). **Ответ: I-0,1812 и 0,1160; II-0,1912 и 0,1210; III-0,1902 и 0,1376.**

13 Анализируемый раствор HCl разбавили в мерной колбе до 100,0 см³ и аликвоту объемом 20,0 см³ оттитровали потенциометрически 0,1000 М раствором NaOH. Построить кривые титрования в координатах «рН – V» и «ΔрН/ΔV – V» и определить массу HCl в растворе (в мг) по данным:

I	V _{NaOH} , см ³	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
	рН	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65
II	V _{NaOH} , см ³	1,30	1,50	1,60	1,65	1,68	1,70	1,72	1,74	1,80
	рН	1,78	3,03	3,34	3,64	4,03	6,98	9,96	10,36	10,66

Ответ: 1) 36,5; 2) 31,1.

14 Рассчитать интервал рН скачка титрования 0,1 М раствора CH₃COOH 0,1 М раствором NaOH при допустимой погрешности определения: а) +0,1%; б) +1%. **Ответ: а) 7,8-9,7; б) 6,8-10,7.**

15 Построить кривые потенциометрического титрования в координатах «E - V» и «ΔE/ΔV – V» и определить концентрацию CH₃COOH, если

при титровании $10,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора кислоты $0,1000 \text{ н.}$ раствором КОН получили следующие результаты:

$V_{\text{КОН}}, \text{см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
pH	4,76	5,71	6,04	6,35	7,06	8,79	10,52	11,22	11,51
-E, мВ	276	331	350	368	410	510	610	650	668

Ответ: 0,2000 н.

16 По результатам, полученным при титровании $50,0 \text{ см}^3$ смеси NaOH и NH_3 $0,01 \text{ М}$ раствором HCl, построить кривую титрования и вычислить концентрацию NaOH и NH_3 в исследуемом растворе (г/дм^3):

$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$\tilde{\omega}, \text{р-р I}$	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79	5,85	6,98	9,00	12,08	15,13
$\tilde{\omega}, \text{р-р II}$	5,68	4,46	3,20	-	3,00	3,84	4,68	5,50	7,00	10,80	14,55
$\tilde{\omega}, \text{р-р III}$	6,60	5,98	5,30	4,68	4,05	-	4,45	5,70	7,80	12,02	16,20

Ответ: I-0,02800, 0,01363; II-0,02400, 0,01669; III-0,04000 и 0,08852.

17 Навеску технического фенола массой $2,604 \text{ г}$ после обработки раствором NaOH перенесли в колбу емкостью $100,0 \text{ см}^3$ и довели водой до метки. В ходе высокочастотного титрования раствором HCl ($C = 0,1180 \text{ М}$) пробы объемом $1,0 \text{ см}^3$ получили результаты, представленные на рис. 1.5.1. Вычислите массовую долю(%) фенола в образце, если V_1 – объем раствора HCl, пошедшей на реакцию со свободной щелочью.

Ответ: 93,83.

18 Построить кривые потенциметрического титрования в координатах «E – V» и « $\Delta E/\Delta V$ – V» и определить концентрацию метиламина, если при титровании $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора амина $0,2000 \text{ н.}$ раствором HCl получили следующие результаты:

$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	10,0	12,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
pH	10,42	10,12	9,59	9,28	8,42	5,90	3,24	2,55	2,25
-E, мВ	605	586	554	538	488	342	188	148	130

Ответ: 0,1500 н.

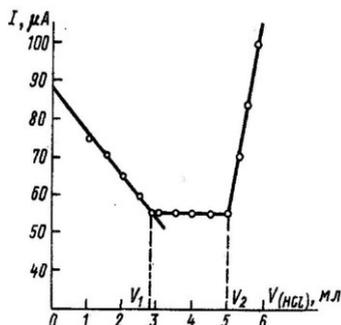


Рис. 1.5.1. Кривая высокочастотного титрования фенола

19 Анализируемый раствор метиламина CH_3NH_2 объемом $20,0 \text{ см}^3$ разбавили в мерной колбе до $100,0 \text{ см}^3$, а затем $10,0 \text{ см}^3$ полученного раствора потенциметрически оттитровали $0,1000$ раствором HCl . Построить кривые титрования в координатах « $\text{pH}-V$ » и « $\Delta\text{pH}/\Delta V-V$ », определить концентрацию исходного раствора метиламина (M) по следующим данным:

I	$V_{\text{HCl}, \text{см}^3}$	10,0	12,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
	pH	10,40	10,12	9,56	9,28	8,42	6,02	3,52	2,85	2,55
II	$V_{\text{HCl}, \text{см}^3}$	12,5	15,0	17,0	17,5	17,8	18,0	18,2	18,5	19,0
	pH	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	5,99	3,38	2,89	2,58

Ответ: I - 0,7550 н., II - 0,9100 н.

20 Навеску смеси массой m г аланина ($M=89,09$ г/моль) и фенилаланина ($M=165,2$ г/моль) растворили и раствор довели до метки ледяной уксусной кислотой в мерной колбе емкостью $50,0 \text{ см}^3$. При титровании аликвоты V $5,0 \text{ см}^3$ $0,1$ М раствором HClO_4 ($K=0,828$) в безводной CH_3COOH получили результаты:

$V_{\text{HClO}_4, \text{см}^3}$	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2
E, мВ при $m=0,3953$ г	432	444	466	580	624	640	650
E, мВ при $m=0,3702$ г	434	445	470	556	596	612	624

Вычислить массовую долю (в %) компонентов смеси.

Ответ: 1) 28,76 и 71,24; 2) 45,40 и 54,60.

21 Построить кривые потенциметрического титрования в координатах « $\text{pH}-V$ » и « $\Delta\text{pH}/\Delta V-V$ », определить концентрацию раствора CH_3COOH (г/дм^3), если при титровании $10,0 \text{ см}^3$ этой кислоты $0,1000$ М раствором KOH получили следующие результаты:

I	$V_{\text{KOH}, \text{см}^3}$	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
	pH	5,22	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51
II	$V_{\text{KOH}, \text{см}^3}$	10,0	13,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	16,0	
	pH	5,05	5,56	5,88	6,19	6,92	8,82	10,59	11,58	

Ответ: 1) 12,01; 2) 9,01.

22 Построить кривые потенциметрического титрования в координатах « $E - V$ » и « $\Delta E/\Delta V - V$ ». Определить концентрацию HCl , если при титровании $20,0 \text{ см}^3$ анализируемой кислоты $0,1000$ н. раствором NaOH получили следующие результаты:

$V_{\text{NaOH}, \text{см}^3}$	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68
- E, мВ	86	132	150	209	406	615	666	678

Ответ: 0,1000 н.

23 Потенциометрически оттитровали смесь соляной и борной кислот 0,1000 М раствором NaOH последовательно: сначала оттитровали HCl (израсходовав объем титранта V_1), затем прибавили к раствору глицерин и оттитровали H_3BO_3 по первой ступени (получив суммарный объем титранта V_2). Построить кривые титрования в координатах «рН–V» и « $\Delta pH/\Delta V - V$ ». Определить объемы V_1 и V_2 , рассчитать концентрации HCl и H_3BO_3 (г/дм³), если для анализа взято 20,0 см³ смеси кислот и при титровании получены результаты:

Вариант 1:

$V_{NaOH}, \text{см}^3$	0	0,20	0,30	0,40	0,46	0,50	0,55	0,60	+
рН	2,60	2,84	3,02	3,40	3,95	5,58	7,03	7,38	глицерин
$V_{NaOH}, \text{см}^3$	0,8	1,0	1,2	1,4	1,45	1,50	1,55	1,60	1,70
рН	5,95	6,25	6,55	7,04	7,28	7,73	8,55	9,10	9,55

Вариант 2:

$V_{NaOH}, \text{см}^3$	0	0,40	0,60	0,80	1,00	1,05	1,10	1,20	+
рН	2,45	2,61	2,72	2,85	3,42	5,82	6,98	7,32	глицерин
$V_{NaOH}, \text{см}^3$	1,40	1,60	1,80	2,00	2,10	2,15	2,20	2,25	2,40
рН	5,88	6,26	6,70	7,28	7,67	8,10	9,03	9,75	10,28

Ответ: 1) 0,0912 и 0,3246; 2) 0,1914 и 0,3555.

24 Навеску технического салицилата натрия массой 0,8606 г растворили в мерной колбе емкостью 50,0 см³ и раствор довели до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,0 см³ полученного раствора 0,1 М раствором $HClO_4$ в ледяной уксусной кислоте ($K = 1,030$) получили результаты:

$V_{HClO_4}, \text{см}^3$	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
E, мВ	440	447	459	474	512	595	615	625

Построить кривые титрования и вычислить массовую долю (в %) индифферентных примесей в препарате. **Ответ: 6,12 %.**

25 Навеску установочного вещества массой m г растворили в мерной колбе емкостью 50,0 см³ и довели раствор до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,0 см³ полученного раствора хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте получили следующие результаты:

Вариант 1 (гидрофталат калия $KHC_8H_4O_4$, $m = 0,3996$ г)

$V_{HClO_4}, \text{см}^3$	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
E, мВ	383	389	398	420	509	547	562	568

Вариант 2 (дифенилгуанидин $C_{13}H_{13}N_3$, $m = 0,4003$ г)

$V_{HClO_4}, \text{см}^3$	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
E, мВ	382	389	402	419	473	594	622	636	644

Вариант 3 (карбонат натрия Na_2CO_3 , $m = 0,2500$ г)

$V_{\text{HClO}_4}, \text{см}^3$	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
E, мВ	431	439	450	465	486	523	550	566	575

Построить кривые потенциметрического титрования в координатах «E – V» и « $\Delta E/\Delta V - V$ » и вычислить молярную концентрацию эквивалента хлорной кислоты по а) гидрофталату калия; б) дифенилгуанидину; в) соде.

Ответ: а) 0,1030 М; б) 0,09028 моль/дм³; в) 0,1046 моль/дм³.

26 Навеску смеси слабых оснований массой m г растворили в безводной уксусной кислоте и оттитровали кондуктометрическим методом 0,2000 М раствором хлорной кислоты. Состав смеси указан в таблице, результаты титрования приведены на рис.1.5.2.

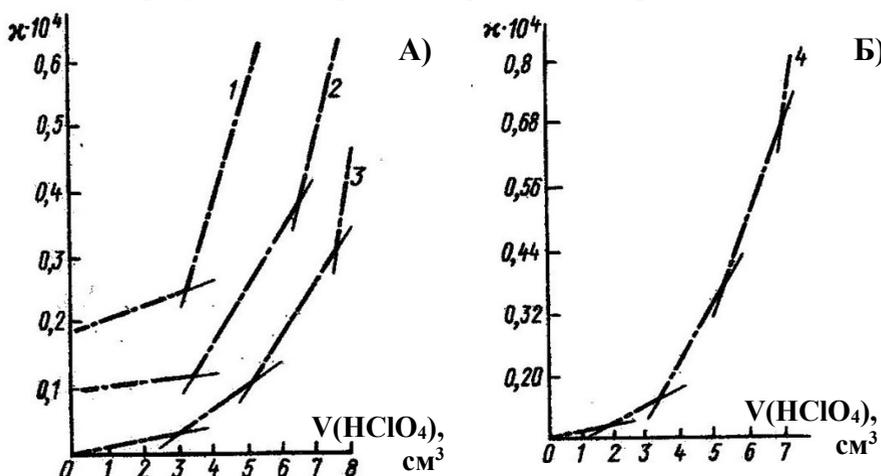


Рис. 1.5.2. Кондуктометрическая кривая титрования смеси слабых оснований

Определить массовую долю (в %) компонентов смеси.

Кривая	Состав смеси	m, г	Ответ, %
1	n-Нитроанилин	0,0920	99,00
2	Диэтиламин+дифениламин	0,2134	23,99; 45,57
3	Диэтиламин+n-нитроанилин+мочевина	0,1425	28,74; 45,17; 21,07
4	Диэтиламин+n-хлоранилин+дифениламин+ацетамид	0,1512	19,35; 21,94; 44,77; 13,28

27 Навеску пролина массой 0,04800 г ($M = 115,13$ г/моль) марки «ч» растворили в ледяной уксусной кислоте и оттитровали 0,1 М раствором HClO_4 ($K=1,035$) в безводной CH_3COOH . Результаты потенциметрического титрования приведены ниже:

$V_{\text{HClO}_4}, \text{cm}^3$	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
E, mV	136	145	157	176	279	325	339	345

Построить кривые титрования и вычислить массовую долю (в %) основного вещества в образце. **Ответ: 97,98 %.**

28 Определить константу диссоциации фотометрического реагента HR, если при pH 6,3 его оптическая плотность равна 0,360, а при pH 3,0 и 11,8 оптические плотности соответственно равны 0,890 и 0,025. **Ответ: $7,06 \cdot 10^{-7}$.**

29 На рис.1.5.3 приведены спектрофотометрические кривые поглощения бензоилоксима при различных значениях pH:

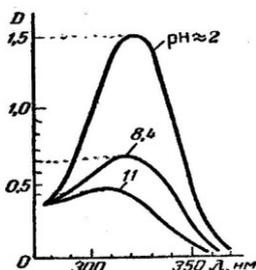


Рис. 1.5.3. Спектры поглощения бензоилоксима (1-pH 2; 2-pH-3; 3-pH 11)

при pH 2 реагент существует в кислотной форме, при pH 8,4 кислотная и солевая формы сосуществуют, при pH 11 реагент существует только в солевой форме. По приведенным данным рассчитать константу диссоциации бензоилоксима как одноосновной кислоты. **Ответ: $1,61 \cdot 10^{-8}$.**

30 Удельная электропроводность этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ при разбавлении 1 моль в 16 dm^3 равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Определить константу диссоциации этиламина, если подвижность $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ равна 58,6. **Ответ: $5,6 \cdot 10^{-4}$.**

31 Эквивалентная электропроводность $1,03 \cdot 10^{-3}$ н. уксусной кислоты при 25°C равна $48,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если ее электропроводность при бесконечном разбавлении равна $390,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. **Ответ: $1,7 \cdot 10^{-5}$.**

32 Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электропроводности $\tilde{\omega}$ от содержания кислоты в растворе:

C_{HF}, M	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\tilde{\omega} \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{cm}^2$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

В координатах « $\lg \tilde{\omega} - \lg C_{\text{HF}}$ » построить калибровочный график и с его помощью определить концентрацию HF (моль/л), если удельная электропроводность равна ($10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{cm}^2$): а) 3,2; б) 9,2; в) 14,4; г) 20,2; д) 28,2.

Ответ: а) 0,0064; б) 0,034; в) 0,066; г) 0,112; д) 0,190.

1.5.3 Задания для самостоятельной работы

1 Что такое кривые кислотно-основного титрования:

- а) графическое изображение изменения рН растворов в процессе титрования;
- б) графическое изображение изменения окраски индикаторов в процессе титрования;
- в) графическое изображение изменений концентрации индикаторных форм в процессе титрования;
- г) графическое изображение изменение объемов взаимодействующих веществ в процессе титрования.

2 В каком случае при титровании точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности:

- а) при титровании сильного основания сильной кислотой;
- б) при титровании слабого основания сильной кислотой;
- в) при титровании слабой кислоты сильным основанием;
- г) при титровании слабого основания слабой кислотой.

3 В каком случае при титровании точка эквивалентности лежит в области $\text{pH} > 7$:

- а) при титровании сильного основания сильной кислотой;
- б) при титровании слабого основания сильной кислотой;
- в) при титровании слабой кислоты сильным основанием;
- г) при титровании слабого основания слабой кислотой.

4 В каком случае при титровании точка эквивалентности лежит в области $\text{pH} < 7$:

- а) при титровании сильного основания сильной кислотой;
- б) при титровании слабого основания сильной кислотой;
- в) при титровании слабой кислоты сильным основанием;
- г) при титровании слабого основания слабой кислотой.

5 В каких из указанных случаев титрования наблюдается большой скачок рН около точки эквивалентности для растворов, у которых $C_{(X)} = 0,1$ моль/дм³: а) серная кислота – гидроксид натрия; б) муравьиная кислота – гидроксид натрия; в) раствор аммиака – хлороводородная кислота; г) уксусная кислота – раствор аммиака.

6 К 50 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³, добавлено 50 см³ раствора хлороводородной кислоты, для которого $C_{(\text{HCl})} = 0,1$ моль/дм³. По какой формуле нужно вычислить рН в заданной точке титрования:

1) $\text{pH} = \text{pOH} = 7$;

2) $\text{pH} = -\lg c_{\text{кисл.}}$;

3) $\text{pH} = 14 + \lg c_{\text{кисл.}}$;

4) $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл.}}$.

7 По какой формуле нужно вычислять значение рН в заданной точке, если к 20 см³ раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³, добавлено 19,8 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³:

- 1) $pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл}}$; 3) $pH = 14 + \lg c_{\text{щёл.}}$;
 2) $pH = pK_{\text{кисл}} - \lg (c_{\text{кисл.}}/c_{\text{соли}})$; 4) $pH = - \lg c_{\text{кисл.}}$.

8 По какой формуле можно вычислить значение рН в заданной точке титрования, если к 20 см³ раствора уксусной кислоты, для которого $C = 0,1$ моль/дм³, добавлено 20,4 см³ раствора гидроксида натрия, для которого $C = 0,1$ моль/дм³:

- 1) $pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{кисл}}$; 3) $pH = 14 + \lg c_{\text{щёл.}}$;
 2) $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$; 4) $pH = pK - \lg (c_{\text{кисл.}}/c_{\text{соли}})$.

9 По какой формуле можно вычислить значение рН в заданной точке титрования, если к 20 см³ раствора аммиака с концентрацией 0,1 моль/дм³, добавлено 20,4 см³ раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³:

- 1) $pH = - \lg c_{\text{кисл}}$; 3) $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$;
 2) $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}}$; 4) $pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg (c_{\text{осн.}}/c_{\text{соли}})$.

10 По какой формуле можно вычислить рН в заданной точке титрования, если к 100 см³ раствора аммиака с концентрацией 0,1 моль/дм³, добавлено 50 см³ раствора хлороводородной кислоты ($C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³):

- 1) $pH = - \lg c_{\text{кисл}}$; 3) $pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$;
 2) $pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}}$; 4) $pH = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg (c_{\text{осн.}}/c_{\text{соли}})$.

11 Чему равно значение рН реакционной смеси, если раствор аммиака с концентрацией 0,1 моль/дм³, оттитровали раствором хлороводородной кислоты на 50% (без учета изменения объема): а) 9,2; б) 10,2; в) 7,2; г) 4,8.

12 Чему равно значение рН, если раствор аммиака с концентрацией 0,1 моль/дм³, оттитровали раствором соляной кислоты на 99% (без учета изменения объема): а) 7,2; б) 6,2; в) 8,2; г) 12.

13 Каково стало значение рН, если водный раствор аммиака с концентрацией 0,1 моль/дм³, оттитровали раствором хлороводород-

ной кислоты на 100% (без учета изменения объема): а) 6,2; б) 5,1; в) 7,0; г) 8,2.

14 Чему стало равно значение рН реакционной смеси, если раствор аммиака с концентрацией 0,1 моль/дм³, оттитровали раствором соляной кислоты ($C = 0,1$ моль/дм³) на 101% (без учета изменения объема): а) 4; б) 5,1; в) 7; г) 5.

1.6 Протолитометрия. Задачи

1 Что такое поправочный коэффициент? Рассчитайте поправочные коэффициенты растворов:

- а) HCl, если на титрование 0,0532 г Na₂CO₃ ее пошло 10,3 см³;
- б) щавелевой кислоты, если ее титр равен 0,006450 г/см³;
- в) NaOH, если на титрование 10,00 см³ раствора NaOH израсходовано 12,10 см³ 0,09100 н. раствора HCl.

Ответ: а) 0,9745 к 0,1 н.; б) 1,023 к 0,1 н.; в) 1,101 к 0,1 н.

2 Для определения чистоты препарата сульфата цинка его навеску массой 0,1000 г растворили в воде, добавили 25,00 см³ 0,1200 н. раствора Ba(OH)₂. Осадок отфильтровали, промыли, а фильтрат вместе с промывными водами оттитровали по фенолфталеину 18,20 см³ 0,1000 н. раствором соляной кислоты. Определить чистоту сульфата цинка в %. **Ответ: 95,23.**

3 Мочевина в количестве 2 миллимоля переведена в NH₄HSO₄; из полученного раствора щелочью при кипячении выделен аммиак и поглощен 25,00 см³ 0,1000 н. раствором серной кислоты. Избыток кислоты оттитрован 12,50 см³ раствора едкого натра. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора щелочи. **Ответ: 0,04 н.**

4 При анализе сулемы на содержание HgCl₂ навеска массой 0,2550 г растворена в воде, добавлено 25,00 см³ 0,1000 н. раствора NaOH, восстановитель для восстановления ртути(II) в ртуть металлическую. Для титрования избытка щелочи потребовалось 16,25 см³ раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{Hg}) = 0,01003$. Вычислить массовую долю HgCl₂ в образце сулемы.

Ответ: 44,94 %.

5 Для анализа взята азотная кислота в ампуле. Масса HNO₃ равна 0,9654 г. Ампула разбита в воде, к полученному раствору добавлено 50,00 см³ 0,8914 н. раствора NaOH. На титрование избытка щелочи израсходовано 35,20 см³ HCl с титром 0,03550. Вычислить массовую долю N₂O₅ в образце HNO₃. **Ответ: 57,86 %.**

6 Навеска сплава массой 0,5462 г растворена в HCl. Из раствора был осажден магни́й гидрофосфатом натрия в присутствии NH₄OH (MgNH₄PO₄). Полученный осадок после промывания растворен в 45,00 см³ 0,2141 н. раствора HCl. Остаток кислоты оттитровали по метиловому оранжевому 14,25 см³ раствора NaOH (20 см³ HCl эквивалентны 21,34 см³ NaOH). Вычислите массовую долю (в %) магния в сплаве. **Ответ: 15,08 %.**

7 Сколько процентов Na₂CO₃ и NaOH содержит образец, если на нейтрализацию раствора, содержащего 0,2515 г его при титровании с фенолфталеином затрачено 29,65 см³ 0,2 н. раствора HCl с K = 0,9815? По продолжении титрования с метиловым оранжевым затрачивается еще 1,45 см³ того же раствора кислоты.

Ответ: 11,99 и 88,01 %.

8 На нейтрализацию 0,3847 г смеси, состоящей только из K₂CO₃ и Na₂CO₃, затрачивается 16,30 см³ 0,1920 н. раствора HCl при титровании с фенолфталеином. Сколько массовых долей (в %) K₂CO₃ содержит смесь? **Ответ: 59,09.**

9 На нейтрализацию 0,4515 г смеси, состоящей только из CaCO₃ и Na₂CO₃, при титровании с метиловым оранжевым затрачивается 45,50 см³ 0,2 н. (K=0,9560) раствора HCl. Рассчитайте массовую долю CaCO₃ в смеси. **Ответ: 34,69 %.**

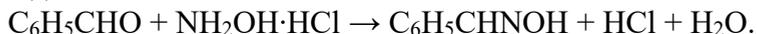
10 Какую навеску химически чистой соды Na₂CO₃ нужно взять для определения точной концентрации 0,1 М раствора соляной кислоты при использовании полумикробюретки вместимостью 5,0 см³?

Ответ: ~20 мг.

11 Какую навеску щелочи, содержащей по массе около 8 % Na₂CO₃, 80 % NaOH и неактивные примеси, нужно взять для анализа при титровании из бюретки вместимостью 25,0 см³ раствором H₂SO₄ с концентрацией 0,2000 н. в присутствии метилового оранжевого.

Ответ: 190 мг.

12 Для определения содержания бензальдегида в реактиве навеску последнего массой 582,0 мг обработали избытком раствора солянокислого гидоксиламина:



На титрование выделившейся кислоты затратили 9,35 см³ 0,6150 М раствора NaOH. На титрование такого же объема солянокислого гидразина (холостая проба) пошло 0,68 см³ того же раствора NaOH. Вычислить массовую долю (в %) бензальдегида в препарате.

Ответ: 97,3 %.

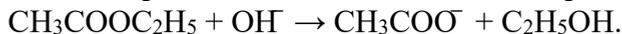
13 Минеральное удобрение является смесью $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 . Для определения общего содержания азота в навеске 1,5660 г NO_3^- восстановили до NH_4^+ и затем действием щелочи отогнали аммиак в 50,00 см³ 0,5250 н. раствора H_2SO_4 . На титрование избытка H_2SO_4 пошло 6,40 см³ 0,3750 М раствора NaOH . Другую навеску массой 1,3700 г кипятили с 50,00 см³ того же раствора NaOH , после чего остаток NaOH титровали 7,14 см³ 0,5250 н. раствора H_2SO_4 . Вычислить массовые доли (в %) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 .

Ответ: 43,60 и 34,80 соответственно.

14 Для определения содержания соды в цианистом электролите гальванической ванны к 10,00 см³ его добавили в избытке аммиак и хлорид бария. Промытый осадок карбоната бария растворили в 150,00 см³ 0,1000 н. раствора HCl и титровали 4,30 см³ NaOH . Предварительно установлено, что эквивалентное соотношение объемов NaOH и HCl составляет 1,03. Вычислить массовую концентрацию (в г/дм³) Na_2CO_3 в электролите.

Ответ: 5,60.

15 В цех поступило 3,2 т спиртового раствора этилацетата ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Для определения содержания этилацетата взяли навеску массой 158 мг этого раствора, добавили к нему 20,00 см³ 0,1030 М раствора KOH и кипятили в колбе с обратным холодильником до завершения реакции:



На титрование остатка щелочи в охлажденном растворе пошло 4,65 см³ 0,1320 М раствора HCl . Вычислить для исходного спиртового раствора массу этилацетата и его массовую долю (%).

Ответ: 2,4 г и 75,8 % соответственно.

16 Постройте кривую титрования 50,0 см³ 0,0500 н. раствора HClO_4 0,1000 н. раствором $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, если оба реагента растворены в безводном этаноле. Считайте, что кислота и основание полностью диссоциированы в этом растворителе. Рассчитайте $\text{pH}(-\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+])$ после добавления 0,00; 12,50; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; 30,00 см³ основания. **Ответ:**

V	0,00	12,50	24,00	24,90	25,00	25,10	26,00	30,00
pH	1,30	1,70	2,87	3,87	9,55	15,2	16,2	16,9

17 Эквивалентную массу органической кислоты определили растворением 0,0145 г очищенного соединения в водно-спиртовой смеси и кулонометрическим титрованием электрогенерированными гидроксил-ионами. Для завершения реакции в присутствии фенолфталеина потребовалось пропустить ток в 0,0324 А в течение 251 с. Рассчитайте эквивалентную массу соединения. **Ответ: 172 г.**

18 Ряд растворов может содержать HCl, H₃PO₄ и NaH₂PO₄ (один компонент или в разумном сочетании). Ниже казаны объемы 0,1200 н. раствора NaOH, необходимые для титрования 25,0 см³ каждого раствора до: 1) перехода окраски бромкрезолового зеленого; 2) перехода окраски тимолфталеина. Используйте эту информацию для установления состава растворов. Рассчитайте, сколько миллиграммов каждого вещества содержится в миллилитре раствора.

	а	б	в	г	д
1	18,72	7,93	0	13,12	13,33
2	23,60	0	16,77	35,19	26,65

Ответ: а) H₃PO₄ 2,30 и HCl 2,42; б) HCl 1,39; в) NaH₂PO₄ 9,66; г) H₃PO₄ 6,17 и NaH₂PO₄ 5,16; д) H₃PO₄ 6,27.

19 Ряд растворов, возможно, содержит HCl, малеиновую кислоту и однозамещенный малеинат натрия (один или два компонента). Ниже приведены объемы 0,09940 н. раствора NaOH, необходимые для титрования 25,0 см³ каждого раствора до: 1) перехода окраски бромкрезолового зеленого; 2) перехода окраски тимолфталеина. Используйте эту информацию для установления состава растворов. Рассчитайте, сколько миллиграммов каждого вещества содержится в см³ раствора.

	а	б	в	г	д
1	0	7,34	7,34	9,99	12,70
2	27,67	23,34	14,68	29,00	12,70

Ответ: а) 15,2 – однозамещенного малеината натрия; б) 1,06 – HCl и 8,8 – однозамещенного малеината натрия или 3,4 – малеинной кислоты и 4,8 – однозамещенного малеината натрия; в) 6,77 – малеиновой кислоты; г) 1,4 – HCl и 10,4 – однозамещенного малеината натрия или 4,6 – малеинной кислоты и 5,0 – однозамещенного малеината натрия; д) 1,84 – HCl.

20 Пробу массой 0,5000 г, содержащую NaHCO₃, Na₂CO₃ и H₂O₂, растворили в мерной колбе емкостью 200,0 см³ и довели объем до метки. 25,0 см³ полученного раствора прокипятили с 50,0 см³ 0,01250 н. раствора HCl. По охлаждении на титрование избытка кислоты до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 23,4 см³ 0,01060 н. раствор NaOH. Вторую порцию раствора объемом 25,0 см³ обработали избытком BaCl₂ и 25,0 см³ раствора щелочи; после осаждения всего карбоната на титрование избытка щелочи израсходовали 7,63 см³ раствора HCl. Рассчитайте состав (в %) смеси.

Ответ: 22,8; 22,0; 55,2 соответственно.

21 1,21 г коммерческого KOH, загрязненного K₂CO₃, растворили в воде и разбавили до 500,0 см³. 50,0 см³ раствора обработали 40,0 см³

0,05300 н. раствора HCl и прокипятили для удаления CO₂. На титрование избытка кислоты в присутствии фенолфталеина израсходовали 4,74 см³ 0,04980 н. раствора NaOH. К другой порции раствора объемом 50,0 см³ добавили избыток нейтрального раствора BaCl₂ для осаждения карбонат-иона в виде BaCO₃. На титрование раствора до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 28,3 см³ стандартного раствора кислоты. Рассчитайте содержание (в %) KOH, K₂CO₃ и воды, полагая, что только они содержатся в пробе.

Ответ: 69,5; 22,0 и 8,5 соответственно.

22 На титрование пробы массой 0,8410 г, содержащей NaHC₂O₄, H₂C₂O₄·2H₂O и неактивные компоненты, до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 30,7 см³ 0,1140 н. раствора NaOH. Полученный раствор упарили досуха и прокалили, разложив оксалат натрия: Na₂C₂O₄ → Na₂CO₃ + CO. Сухой остаток прокипятили с 50,0 см³ 0,1300 н. раствора HCl и после охлаждения на титрование избытка кислоты израсходовали 3,33 см³ стандартного раствора основания. Рассчитайте содержание (%) NaHC₂O₄ и H₂C₂O₄·2H₂O в исходной пробе.

Ответ: 34,9; 6,6 соответственно.

23 Пробу фосфорсодержащего соединения массой 0,1410 г обработали смесью серной и азотной кислот, в результате чего образовались CO₂, H₂O и H₃PO₄. При добавлении молибдата аммония выделился осадок состава (NH₄)₃PO₄·12 MoO₃. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в 50,0 см³ 0,2000 н. раствора NaOH.



После кипячения раствора для удаления NH₃ на титрование избытка NaOH израсходовали 14,1 см³ 0,1740 н. раствора HCl. Каково содержание (в %) фосфора в пробе? **Ответ: 6,38.**

24 Пробу объемом 50,0 см³, содержащую метилэтилкетон CH₃COC₂H₅ и неактивные компоненты, обработали избытком гидрохлорида гидроксиламина NH₂OH·HCl. По окончании образования оксима выделившуюся HCl оттитровали, израсходовав 19,1 см³ 0,01120 н. раствора NaOH. Рассчитайте содержание кетона в миллиграммах на литр.

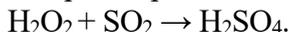
Ответ: 308,56.

25 Пробу объемом 50,0 см³, содержащую уксусный ангидрид, этилацетат и неактивные компоненты, разбавили до 250,0 см³ водой; 50,0 см³ разбавленной пробы смешали с 40,0 см³ 0,05450 н. раствора NaOH и 20,0 см³ 3%-ного раствора H₂O₂. После кипячения в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут эфир количественно омылялся, а уксусный альдегид окислялся до ацетата натрия: H₂O₂ + CH₃CHO + OH⁻ → CH₃COO⁻ + 2H₂O.

На титрование избытка NaOH израсходовали 10,1 см³ 0,02510 н. раствора HCl. 25,0 см³ раствора пробы обработали гидрохлоридом гидроксилamina NH₂OH·HCl для превращения уксусного альдегида в соответствующий оксим. На титрование освободившейся HCl израсходовали 10,9 см³ стандартного раствора щелочи. Рассчитайте массовую долю (в %) уксусного ангидрида и этилацетата.

Ответ: 0,524 и 0,651 соответственно.

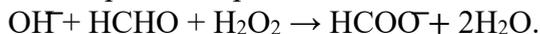
26 Воздух со скоростью 30 дм³/мин. барботировали через ловушку, содержащую 75,0 см³ 1%-ного раствора H₂O₂:



Через 10 минут образовавшуюся серную кислоту оттитровали, израсходовав 11,1 см³ 0,002040 н. раствора едкого натра. Рассчитайте содержание диоксида серы в объемных %, если плотность SO₂ составляет 0,00285 г/см³. **Ответ: 8,5·10⁻⁶.**

27 При пропускании через раствор, содержащий 50,0 см³ 0,01160 н. Ba(OH)₂, 3,0 дм³ городского воздуха образовался BaCO₃. На титрование избытка основания в присутствии фенолфталеина потребовалось 23,6 см³ 0,01080 н. раствора HCl. Рассчитайте содержание CO₂ в воздухе в процентах по объему, если плотность CO₂ составляет 1,98 г/дм³. **Ответ: 0,12.**

28 Для того, чтобы определить содержание формальдегида в препарате пестицида, поместили 2,87 г жидкой пробы в колбу, содержащую 50,0 см³ 0,9960 н. NaOH и 50,0 см³ 3%-ного пероксида водорода. При нагревании протекала реакция:



По охлаждении избыток щелочи оттитровали 23,3 см³ 1,0100 н. раствора H₂SO₄. Рассчитайте массовую долю (в %) формальдегида в пробе пестицида. **Ответ: 27,5.**

29 Активным ингредиентом антабуса (препарат для лечения хронического алкоголизма) является дисульфид тетраэтилтиурама (M=295): (C₂H₅)₂N=C=S=S=C=N(C₂H₅)₂.



Серу, содержащуюся в 0,4320 г препарата, окислили до SO₂, который поглотили H₂O₂. На титрование образовавшейся серной кислоты затратили 22,1 см³ 0,03730 н. раствора основания. Рассчитайте массовую долю (в %) активного ингредиента в образце антабуса.

Ответ: 7,04.

30 25,0 см³ бытового моющего раствора разбавили в мерной колбе до 250,0 см³. На титрование 50,0 см³ этого раствора до перехода окраски бромкрезолового зеленого потребовалось 40,3 см³ 0,2500 н. раствора

HCl. Рассчитайте содержание NH_3 , полагая, что щелочность образца определяется только этим компонентом. **Ответ: 2,015 М.**

31 Для вычисления процентного содержания белка в пшенице найденное процентное содержание азота обычно умножают на 5,70. Образец пшеницы массой 0,9090 г проанализировали по методу Кьелдаля. Образовавшийся NH_3 отогнали в 50,0 см³ 0,05060 н. HCl; на титрование избытка кислоты потребовалось 7,46 см³ 0,04910 н. раствора основания. Рассчитайте содержание (в %) белка в пшенице. **Ответ: 19,0.**

32 На титрование 50,0 см³ белого столового вина до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 21,4 см³ 0,03770 н. раствора NaOH. Выразите кислотность вина в граммах винной кислоты ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; $M = 150$; $pK_1 = 2,89$; $pK_2 = 4,52$) на 100 см³ раствора.

Ответ: 0,121 г.

33 К раствору, содержащему 0,4790 г Na_2CO_3 степени чистоты стандарта, добавили точно 40,0 см³ раствора HClO₄. Раствор прокипятили для удаления CO₂ и на титрование избытка HClO₄ израсходовали 8,70 см³ раствора NaOH. Отдельно установили, что на титрование 25,00 см³ раствора NaOH расходуется 27,40 см³ раствора HClO₄. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента растворов HClO₄ и NaOH.

Ответ: 0,2970 и 0,3260 н.

34 Раствор хлорной кислоты стандартизировали по раствору, содержащему 0,3740 г HgO степени чистоты первичного стандарта в растворе KBr:



На титрование выделившихся OH^- потребовалось 37,70 см³ кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента HClO₄.

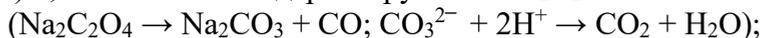
Ответ: 0,09140 н.

35 Каков титр 0,06760 н. раствора NaOH по H_3AsO_4 , если индикатором при титровании служит фенолфталеин? $pK_1 = 2,25$; $pK_2 = 6,77$; $pK_3 = 11,53$. **Ответ: 0,00480 г/мл.**

36 Рассчитайте приблизительную навеску указанного первичного стандарта так, чтобы израсходовать 35–40 см³ титранта:

а) 0,03 н. раствор HClO₄ стандартизируют по Na_2CO_3 (до CO₂);

б) 0,075 н. HCl стандартизируют по $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$



в) 0,20 н. раствор NaOH стандартизируют по бензойной кислоте;

г) 0,03 М раствор Ba(OH)₂ стандартизируют по $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$.

Ответ: а) 0,056 – 0,072 ; в) 0,85 – 1,1.

37 Рассчитать титр хромовой кислоты при полной ее нейтрализации, если на титрование 20,0 см³ ее раствора расходуется 0,0012 г едкого натра. **Ответ: 0,00008800 г/см³.**

38 Рассчитайте среднее значение нормальности раствора Ва(ОН)₂, а также стандартное отклонение для нормальности, из данных, полученных при стандартизации:

Взято КН(Ю ₃) ₂ , г	0,2574	0,2733	0,2885
Ва(ОН) ₂ , см ³	26,77	28,45	30,11

Ответ: 0,02462 и 4,5·10⁻⁵ соответственно.

39 При стандартизации НСl по навескам Na₂B₄O₇·10H₂O получены следующие данные:

Взято, г	0,6442	0,7102	0,5934
НСl, см ³	33,74	37,56	31,26

Рассчитайте среднее значение молярной концентрации, а также стандартное отклонение для нормальности.

Ответ: 0,09960 и 4,9·10⁻⁴ соответственно.

40 Для определения точной концентрации растворов НСl и NaOH в качестве установочного вещества использовали х.ч. Na₂CO₃. Из навески 1,3680 г Na₂CO₃ приготовили раствор в мерной колбе емкостью 100,0 см³. При титровании с фенолфталеином 20,9 см³ этого раствора среднее значение объема кислоты составило 22,3 см³. При титровании раствора соляной кислоты раствором NaOH соотношение их объемов составило 1,054. Вычислите молярные концентрации эквивалентов растворов НСl и NaOH. **Ответ: 0,2315 и 0,2438 соответственно.**

41 Молярная концентрация эквивалента раствора H₂SO₄ установлена по карбонату кальция, содержащему 91,90 % CaCO₃ без примеси других оснований. К навеске 0,6724 г добавили 29,87 см³ кислоты и избыток ее оттитровали 10,27 см³ раствора NaOH (1 см³ H₂SO₄ эквивалентен 1,024 см³ NaOH). Вычислить молярную концентрацию растворов H₂SO₄ и NaOH.

Ответ: 0,6214 и 0,0068 соответственно.

42 Для определения точной концентрации рабочего раствора НСlO₄ в ледяной уксусной кислоте приготовили стандартный раствор безводного карбоната натрия, при этом его навеску 0,2126 г растворили в ледяной уксусной кислоте и разбавили до 50,0 см³. На титрование 5,0 см³ стандартного раствора пошло 4,56 см³ раствора НСlO₄. Вычислить молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора НСlO₄. **Ответ: 0,08620 н.**

43 Для определения концентрации рабочего раствора НСl из NaOH приготовлен первичный стандартный раствор (m=0,5341 г;

$\omega(\text{NaOH})=92\%$; $V=100,0 \text{ см}^3$). Установлено, что на $15,0 \text{ см}^3$ этого раствора при титровании расходуется $19,5 \text{ см}^3$ раствора кислоты. Определить молярную концентрацию эквивалента HCl , ее титр и $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$. **Ответ: 0,09446; 0,003444; 0,003778.**

44 Вычислить нормальность (молярную концентрацию эквивалента) и титр рабочего раствора HCl , если на титрование $0,4217 \text{ г}$ буры израсходовано $17,5 \text{ см}^3$ кислоты.

Ответ: 0,1264; 0,004607.

45 Навеску $0,6000 \text{ г}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе емкостью $100,0 \text{ см}^3$. На титрование $20,0 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовали $18,34 \text{ см}^3$ рабочего раствора щелочи. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH и его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Ответ: 0,1039; 0,004677.

46 В распоряжении имеется сухой едкий натр с $\omega(\text{NaOH})=98\%$. Сколько граммов следует его взять для приготовления $200,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора? **Ответ: 0,8160 г.**

47 До какого объема следует разбавить $150,0 \text{ см}^3$ $1,2400 \text{ н.}$ раствора HCl , чтобы получить $0,1000 \text{ н.}$ раствор этой кислоты?

Ответ: до 860 см³.

48 К $550,0 \text{ см}^3$ $0,1925 \text{ н.}$ HCl прибавили $50,0 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,02370$. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр полученного раствора. **Ответ: 0,2306; 0,008408.**

49 Вычислить $T(\text{KOH})$, если для $0,05 \text{ н.}$ раствора $K = 0,8549$.

Ответ: 0,002313.

50 Вычислить $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$, если для $C = 0,01 \text{ н.}$ $K = 0,9123$.

Ответ: 0,0004474.

51 В $500,0 \text{ см}^3$ раствора содержится $2,6578 \text{ г}$ Na_2CO_3 . Рассчитать $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$, нормальность (молярную концентрацию эквивалента) раствора при его нейтрализации до: а) CO_2 ; б) HCO_3^- .

Ответ: 0,005316; 0,1003; 0,03657; 0,05001; 0,01823.

52 В воде растворили $28,00 \text{ г}$ KOH и $40,20 \text{ г}$ NaOH . Раствор разбавили до $1,5 \text{ дм}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальность) полученного раствора. **Ответ: 1,003 М.**

53 Какую навеску реактива NaOH , содержащего 93% основного вещества, нужно добавить к 10 дм^3 $0,1945 \text{ М}$ раствора NaOH , чтобы получить $0,2000 \text{ М}$ раствор? **Ответ: 2,37 г.**

54 Опишите приготовление $6,0 \text{ дм}^3$ раствора с содержанием $10,0 \text{ мг/см}^3$ NH_3 из $0,1160 \text{ М}$ раствора NH_3 . **Ответ: 30,4 см³ до 6,0 дм³.**

55 Опишите приготовление 800,0 см³ приблизительно 0,2 М раствора HNO₃ из концентрированного раствора.

Ответ: 10,3 см³ до 800,0 см³.

56 Сколько миллилитров 2,0 М раствора HCl нужно добавить к 1,1 дм³ 0,1880 М раствора HCl, чтобы укрепить ее до концентрации 0,2000 М? **Ответ: 7,3 мл.**

57 Из 40,0 г реактива NaOH, содержащего 3 % Na₂CO₃ и 7 % других индифферентных примесей, приготовили 1,0 дм³ раствора. Вычислить молярную концентрацию эквивалента щелочного раствора, имея в виду, что он будет использоваться для титрования кислот в присутствии метилового оранжевого.

Ответ: 0,92 н.

58 Какой объем воды надо добавить к 1,2 дм³ 0,24 М HCl, чтобы приготовить 0,20 М раствор? **Ответ: 240 см³.**

59 Какой объем соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ (ω=38,82%) следует взять для приготовления 1500 см³ 0,2 М раствора? Можно ли приготовленный раствор назвать титрованным?

Ответ: 24 см³.

60 В каком весовом соотношении надо взять 40%-ную и 15%-ную хлорную кислоту, чтобы получить 25%-ный раствор?

Ответ: 2:3.

61 Бюретку какой вместимости нужно выбрать для титрования навески 0,2 г анилина (C₆H₅NH₂) 0,1 М раствором HClO₄ в среде безводной уксусной кислоты, если анилин титруется как одно-протонное основание?

Ответ: 25 см³

62 Какую навеску толуидина (M = 107,2 г/моль) следует взять, если при титровании в неводной среде он выступает как однопротонное основание и при этом используется 0,2 М раствор HClO₄ и бюретка вместимостью 5 см³? **Ответ: 54 ÷ 107 мг.**

63 Какова должна быть навеска двенадцативодного гидрата динатрий фосфата, чтобы при титровании с метиловым оранжевым затратилось не более 20,0 см³ 0,05000 М раствора соляной кислоты?

Ответ: ≤ 0,358 г.

64 Какова должна быть навеска чугуна, содержащего около 1% фосфора, чтобы при определении фосфора по реакции: (NH₄)₃PO₄·12MoO₄ + 23NaOH → 11Na₂MoO₄ + (NH₄)₂MoO₄ + NaNH₄HPO₄ + 11H₂O на взаимодействие с осадком (NH₄)₃PO₄·12MoO₄ затратилось не менее 15 см³ NaOH с титром по фосфору 0,001391?

Ответ: ≥ 2,0865 г.

65 Рассчитайте навеску стали, содержащей ~0,05% фосфора, чтобы при определении фосфора на взаимодействие с осадком $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_4$ по реакции: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_4 + 23\text{NaOH} \rightarrow 11\text{Na}_2\text{MoO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ затратилось приблизительно $20,0 \text{ см}^3$ 0,03 н. раствора KOH.

Ответ: 1,08 г.

66 Каково содержание HCl (в %) в препарате «кислота соляная разведенная», если на титрование его навески массой 9,8726 г израсходовано $28,00 \text{ см}^3$ 1,0 н. раствора NaOH ($K=0,9630$)?

Ответ: 9,95 %.

67 Смешали $250,00 \text{ см}^3$ 0,1000 н. и $100,00 \text{ см}^3$ 0,05000 н. раствора гидроксида натрия. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента NaOH в полученном растворе. **Ответ: 0,08751 н.**

68 Для приготовления $1,00 \text{ дм}^3$ водного раствора была взята навеска 3,6500 г HCl и 6,0000 г CH_3COOH . Рассчитайте нормальность этого раствора по H^+ , Cl, CH_3COO^- . **Ответ: 0,2000 н.**

69 В каком соотношении нужно смешать 10 н. и 2 н. растворы хлорной кислоты, чтобы получить 5 н. раствор? **Ответ: 3:5.**

70 Какой объем 15 н. раствора азотной кислоты необходимо взять, чтобы получить 2 дм^3 5 н. раствора? **Ответ: 666,7 см^3 .**

71 Сколько граммов 80%-ной и 20%-ной фосфорной кислоты следует взять для приготовления 1500 г 50%-ного раствора?

Ответ: по 750 г.

72 Сколько миллилитров 1,000 н. раствора азотной кислоты следует прилить к 500 см^3 раствора этой кислоты с титром по едкому натру 0,005600, чтобы получить раствор с титром по оксиду кальция 0,008400? **Ответ: 114,0 см^3 .**

73 Выберите индикатор для титрования:

- а) 0,1 н. масляной кислоты 0,1 н. раствором KOH;
- б) 0,1 н. валериановой кислоты 0,1 р. раствором KOH;
- в) 0,1 н. гидроксиламина 0,1 н. раствором HCl.

Ответ: а) морин; б) фенолфталеин; в) бромфеноловый синий, метиловый оранжевый.

74 При каком pH следует закончить титрование:

- а) 0,02 н. валериановой кислоты 0,02 н. водным аммиаком;
- б) 0,01 н. масляной кислоты 0,01 н. едким натром;
- в) 0,15 н. дихлоруксусной кислоты 0,15 н. едким натром;
- г) 0,1 н. NH_4OH 0,1 н. раствором CH_3COOH ;
- д) 0,01 н. германиевой кислоты 0,01 н. раствором KOH.

Ответ: а) 7,05; б) 8,26; в) 7,02; г) 7,0; д) 10,55.

75 Как изменится рН при титровании 0,5000 н. раствора валериановой кислоты 0,5000 н. раствором NaOH, если его добавить в недостатке и избытке 0,1% от эквивалентного количества?

Ответ: от 7,68 до 10,40.

76 Рассчитать скачок титрования 0,2000 н. раствора хлоро-водородной кислоты 0,2000 н. раствором едкого натра при недостатке и избытке 0,1% от эквивалентного количества?

Ответ: 4,0–10,0.

77 Рассчитать константу диссоциации рН-индикатора по его интервалу перехода окраски в пределах рН: а) флуоресцеин (4,0–5,0); б) нафтионовая кислота (11,5–14,0). **Ответ: а) $7 \cdot 10^{-6}$; б) $4 \cdot 10^{-13}$.**

78 Навеска сплава, состоящего из алюминия и меди, массой 0,4466 г растворена в 50,0 см³ 0,6000 серной кислоты. На титрование остатка серной кислоты затрачено 6,50 см³ едкого кали с титром по алюминию 0,003600. Каков состава сплава (в %).

Ответ: 55,22 % Al и 44,78 % Cu.

79 Навеска медно-цинкового сплава массой 0,7200 г обработана 20,00 см³ 1,0000 н. раствора гидроксида натрия. На обратное титрование щелочи было затрачено 5,00 см³ 0,5000 н. соляной кислоты. Определить массовую долю (в %) цинка в сплаве.

Ответ: 79,44.

80 Навеска известняка 0,8200 г растворена в 100 см³ 0,2000 н. азотной кислоты. На обратное титрование кислоты израсходовано 26,00 см³ 0,2000 н. раствора гидроксида калия. Сколько процентов нерастворимых в кислоте примесей содержал образец?

Ответ: 9,75.

81 Для определения азота в аммиачной селитре навеску 0,6750 г растворили в мерной колбе емкостью 100,00 см³. 20,00 см³ этого раствора пропустили через катионитную колонку в Н-форме. На титрование получившейся азотной кислоты затрачено 15,25 см³ 0,1000 н. раствора гидроксида калия. Рассчитайте общее содержание N в селитре (%). **Ответ: 31,63.**

82 Навеска кристаллогидрата соды массой 2,8600 г растворена в мерной колбе емкостью 200,00 см³. На титрование 20,00 см³ полученного раствора расходуется 10,00 см³ 0,2000 н. соляной кислоты. Определить значение n в Na₂CO₃·nH₂O. **Ответ: 10.**

83 Техническая калийная селитра анализировалась на содержание нитрата калия и азота. Навеску селитры массой 3,5000 г растворили в мерной колбе емкостью 250,00 см³, из которой взята аликвота 25,00 см³, пропущена через катионитную колонку в Н-форме. На титрование образовавшейся азотной кислоты пошло 20,50 см³ 0,1500 н.

раствора щелочи. Определить содержание (в %) KNO_3 и N в селитре.
Ответ: 88,89 и 12,30 соответственно.

84 На нейтрализацию 0,3500 г смеси поташа и хлорида калия пошло 15,00 см³ 0,2000 н. раствора серной кислоты (в присутствии бромкрезолового зеленого). Какова массовая доля (в %) карбоната калия в смеси? **Ответ: 59,14.**

85 Какую навеску соды (Na_2CO_3) следует взять для анализа, чтобы на титрование ее расходовалось 25,00 см³ 0,1000 н. раствора кислоты? Один ли ответ у этой задачи? **Ответ: 132,5 мг.**

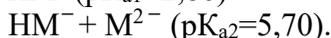
86 Известно, что в растворе находится Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Найдено, что исходное значение pH равно 8,15. Если аликвотную часть (25,00 см³) этого раствора титровать 0,1000 н. HCl , то pH раствора после добавления 33,00 см³ кислоты становится равным 3,15. Каковы молярные концентрации HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- в исходном растворе?

Ответ: 0,1200 и 0,01380 М соответственно.

87 Раствор HCl был стандартизован по карбонату натрия. На титрование 0,3663 г пробы карбоната натрия требуется 37,66 см³ кислоты. Позже было обнаружено, что карбонат натрия в действительности был кристаллогидратом $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а не безводным, как ожидалось. Какова первоначальная концентрация хлороводородной кислоты, а так же какова ее истинная концентрация.

Ответ: 0,1835; 0,06805 н.

88 Малоновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (H_2M) является дипротонной кислотой, в ее растворе протекают следующие реакции диссоциации: $\text{H}_2\text{M} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HM}^-$ ($\text{pK}_{a1}=2,86$)



Аликвотная часть раствора (20,00 см³), содержащего смесь динатриевой соли малоновой кислоты (Na_2M) и гидромалоната натрия (NaHM), оттитрована 0,01000 н. раствором HCl . Титрование выполнено на pH-метре со стеклянным электродом. Две точки на кривой титрования соответствуют:

V добавленной HCl , см ³	pH	V добавленной HCl , см ³	pH
1,00	5,70	10,00	4,28

Вычислить объем раствора HCl , который требуется для достижения второй точки эквивалентности, соответствующей малоновой кислоте (H_2M). **Ответ: 28,00 см³.**

89 Для титрования пробы столового уксуса массой 11,4000 г требуется 18,24 см³ 0,5000 н. раствора основания. Вычислить массовую долю уксусной кислоты в уксусе. **Ответ: 4,804 %.**

90 Пробу слабой монопротонной кислоты (HA) массой 1,2500 г растворили в 50,00 см³. Требуется 41,20 см³ 0,09000 н. раствора NaOH для

достижения точки эквивалентности. В процессе титрования установлено, что после добавления $8,24 \text{ см}^3$ титранта pH раствора был равен 4,30. Вычислить мольную массу HA, константу диссоциации HA, pH теоретической точки эквивалентности. **Ответ: 33,6; $1,25 \cdot 10^{-5}$; 8,76.**

91 Известно, что в растворе находятся только два вещества: Na_2CO_3 и NaHCO_3 . pH-метрически найдено, что исходное значение pH раствора было равно 10,63. Если аликвотную часть ($25,00 \text{ см}^3$) этого раствора титровать 0,1000 н. HCl, то значение pH раствора после добавления $21,00 \text{ см}^3$ кислоты становится равным 6,35. Каковы молярные концентрации карбоната и гидрокарбоната в исходном растворе?

Ответ: 0,04800 и 0,02400 М.

92 Результаты потенциометрического pH-титрования раствора, содержащего слабую монопротонную кислоту, 0,1165 н. раствором гидроксида натрия приведены ниже:

V(NaOH), см^3	pH	V(NaOH), см^3	pH	V(NaOH), см^3	pH
0	2,89	14,00	6,63	15,80	10,07
2,00	4,52	15,00	7,08	16,00	10,65
4,00	5,06	15,50	7,75	17,00	11,34
10,00	5,89	15,60	8,40	18,00	11,63
12,00	6,15	15,70	9,29	20,00	12,00

Постройте графическое изображение экспериментальной точки титрования. Рассчитайте концентрацию раствора кислоты, оцените константу диссоциации слабой кислоты и значение pH в точке эквивалентности.

Ответ: 0,07304 н.; $K_a = 4,32 \cdot 10^{-6}$; pH = 9,0.

93 Смесь нафтиламина, 2-нафтойной и 1-окси-2-нафтойной кислот проанализирована с помощью неводного кислотного титрования. Твердая проба массой 0,1402 г была растворена в 50 см^3 метилизобутилкетона. При титровании 0,1790 н. раствором гидроксида тетрабутиламмония в безводном изопропанолу получена потенциометрическая кривая титрования с двумя резкими точками перегиба: первая наблюдается после добавления $3,58 \text{ см}^3$ титранта, а вторая – после добавления $5,19 \text{ см}^3$. Используя данные титрования, рассчитать содержание (%) кислот (2-нафтойной и 1-окси-2-нафтойной) в пробе.

Ответ: 43,30 и 38,68 соответственно.

94 Пробу кислоты HCl кулонометрически титровали гидроксид-ионами, электрогенерируемыми при постоянной силе тока 20,34 мА. Для достижения точки эквивалентности потребовалось 645,3 с. Рассчитайте число миллимоль HCl в пробе.

Ответ: 0,1360.

95 Для определения содержания H_3PO_4 или P_2O_5 (%) в фосфорной кислоте ее навеску (m, г) или точный объем ($V \text{ см}^3$) переносят в мерную колбу объемом V_1 . Из полученного раствора берут аликвоту

(V₂) и титруют раствором гидроксида натрия (V₃) с концентрацией С в присутствии указанного индикатора. По приведенным данным анализа образцов фосфорной кислоты рассчитайте ответ на вопрос (?) задачи:

№	I	II	III	IV	V	VI
m, г	?	?		2,0540		0,2544
V, см ³			?		2,5	
ρ, г/см ³		1,72	1,74		1,76	
V ₁ , см ³	250,0	200,0	500,0	200,0	500,0	
V ₂ , см ³	25,0	20,0	25,0	20,0	25,0	
V ₃ , см ³	20,0	25,0	20,0	19,20	20,07	41,45
C _{NaOH}		T= 4,115 мг/см ³	0,1 н.	0,1 н. K=0,9840		
Ind	Метилловый оранжевый					Фенолфталеин
ω, %	90			ω(P ₂ O ₅)?	ω(H ₃ PO ₄)?	
Ответ	2,0 г	~2,8 г	~2,5 см³	65,28% 90,13%	66,21% 95,36%	89,72 % 65,01%

96 Навеску апатита массой 1,6990 г обработали серной кислотой в присутствии кварцевого песка. При кипячении смеси H₂SiF₆ отогнана в приемник с хлоридом калия: 2KCl + H₂SiF₆ = K₂SiF₆ + 2HCl. Раствор в приемнике нейтрализовали гидроксидом натрия до pH 3,4. На титрование раствора в присутствии фенолфталеина израсходовано 15,80 см³ 0,1 н. раствора щелочи (K=0,8725). Определить содержание фтора (в %) в образце апатита. **Ответ: 2,31.**

97 Для фотометрического определения фосфорной кислоты требуется приготовить 500,0 см³ стандартного раствора фосфата калия, чтобы титр раствора по H₃PO₄ был равен 1 мг/см³. Сколько граммов KН₂PO₄ следует взять для приготовления раствора?

Ответ: 0,6944 г.

98 Для определения состава содового раствора при производстве гидрокарбоната натрия взята проба 10,00 см³ в мерную колбу емкостью 200,00 см³. На титрование 20,00 см³ полученного раствора израсходовано 6,50 см³ 1 н. раствора HCl (K=0,8790) в присутствии метилового оранжевого. Ко второй пробе объемом 20,00 см³ содового раствора прилили 20,00 см³ 1 н. раствора NaOH (K=1,001) и хлорид бария. На титрование избытка NaOH израсходовано 22,52 см³ того же раствора HCl в присутствии фенолфталеина. Вычислить содержание (г/дм³) Na₂CO₃ и NaHCO₃ в содовом растворе.

Ответ: 291,20 и 18,48 соответственно.

99 При определении содержания азота в удобрениях, зерне, муке и др. по методу Кьельдаля все формы азота переводят в аммиачную (NH₄HSO₄), затем действием щелочи выделяют газообразный аммиак,

который отгоняется и поглощается титрованной серной кислотой. Остаток непрореагировавшей кислоты оттитровывается щелочью. В приведенной ниже таблице представлены следующие данные: навеска образца (О) массой m (г) в результате соответствующей обработки переведена в мерную колбу емкостью V (см^3), из аликвоты V_1 (см^3) после добавления щелочи аммиак отогнали в приемник, содержащий V_2 (см^3) серной кислоты концентрации C_1 . На титрование избытка кислоты затратили V_3 (см^3) щелочи с концентрацией C_2 . Определить содержание N (%) в образце.

О	m	V	V_1	V_2	V_3	C_1	C_2	Ответ
Тугосмесь	6,8020	500,0	25,0	50,0	26,40	0,1 н. $K=0,9745$	0,1 н. $K=0,9540$	9,69
	7,1520	500,0	50,0	50,0	18,50	$T=0,004824$ г/ см^3	$T=0,004001$ г/ см^3	6,00
Азотное удобрение	0,8544	20,00	20,0	40,0	27,92	1 н. $K=0,8829$	0,1 н. $K=0,9910$	12,50
	0,9258	-	-	40,0	28,20	$T=0,02296$ г/ см^3	0,2 н. $K=1,2200$	17,92

100 На нейтрализацию навески смеси карбонатов лития и бария массой 0,5000 г требуется 15,00 см^3 0,500 н. раствора HCl . Определите массовую долю (%) BaCO_3 в образце. **Ответ: 71,24.**

101 Пиридин в растворе определили кулонометрическим титрованием с помощью ионов H^+ , образующихся при электролизе воды. Окончание реакции установили потенциометрически. Определить массу пиридина (мг), если электролиз проходил при силе тока I (мА) в течение времени t (мин.) по следующим данным:

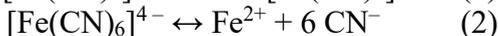
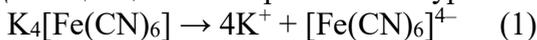
Вариант	1	2	3	4
I , мА	50,0	100,0	125,0	75,0
t , мин.	10,0	12,0	6,5	4,0
Ответ	24,6	59,0	40,0	14,8

102 Каустическая сода марки Б загрязнена карбонатом. Для определения NaOH и Na_2CO_3 пробу каустической соды массой 20,00 г растворили в мерной колбе емкостью 500,00 см^3 . Затем 25,00 см^3 полученного раствора обработали избытком хлорида бария и на титрование оставшегося в растворе NaOH было израсходовано в присутствии фенолфталеина 20,63 см^3 1 н. раствора HCl ($K=1,125$), а на титрование 25,00 см^3 приготовленного раствора в присутствии метилового оранжевого – 21,03 см^3 того же раствора HCl . Вычислить содержание NaOH и Na_2CO_3 в образце каустической соды (в %). **Ответ: 92,60 и 2,38 % соответственно.**

II Комплексные соединения РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Определите $[\text{Fe}^{2+}]$ и $[\text{CN}^-]$ в 0,05 М растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Решение. Диссоциация соли протекает по уравнениям:



Выражение для константы нестойкости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ следующее:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = \frac{1}{K_{\text{уст}}} \quad \lg K_{\text{уст}} = 36,9$$

$$\Rightarrow K_{\text{уст}} = 10^{36,9} = 7,94 \cdot 10^{36}$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{1}{7,94 \cdot 10^{36}} = 1,259 \cdot 10^{-37}$$

Обозначим $[\text{Fe}^{3+}] = X$ моль/дм³, тогда из уравнения (2) $[\text{CN}^-] = 6X$ моль/дм³, а концентрация гексацианоферрата (II): $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] = C - X$, тогда

$$1,259 \cdot 10^{-37} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = \frac{X \cdot (6X)^6}{C - X} = \frac{46656X^7}{0,05 - X}$$

Предположим, что $C \gg X$, получим:

$$1,259 \cdot 10^{-37} = \frac{46656X^7}{0,05} \Rightarrow$$

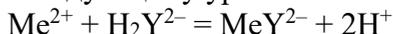
$$X = \sqrt[7]{\frac{1,259 \cdot 10^{-37} \cdot 0,05}{46656}} = \sqrt[7]{0,1349 \cdot 10^{-42}} = 0,751 \cdot 10^{-6} \text{ моль / дм}^3$$

Так как $X = 7,51 \cdot 10^{-7} \text{ М} \ll C = 0,05 \text{ М}$, предположение верно. И $[\text{Fe}^{3+}] = 7,51 \cdot 10^{-7} \text{ М}$; $[\text{CN}^-] = 4,51 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Ответ: $[\text{Fe}^{3+}] = 7,51 \cdot 10^{-7} \text{ М}$; $[\text{CN}^-] = 4,51 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Задача 2. На титрование аликвоты пробы объемом 25 см³ анализируемого раствора, содержащего соли кальция и магния, затрачено 40,0 см³ раствора ЭДТА с титром 0,00425 г/мл. После полного осаждения катионов Ca^{2+} из такой же пробы раствора (25 см³) и отфильтровывания осадка фильтрат оттитровали 30,0 см³ такого же раствора ЭДТА. Найти массу каждого иона в пробе анализируемого раствора.

Решение. Титрование раствором ЭДТА растворов солей кальция и магния протекает по следующему уравнению:



Сначала переведем в нормальность концентрацию раствора тиранта – раствора ЭДТА:

$$C_{н.(ЭДТА)} = \frac{T_{ЭДТА} \cdot 1000}{M_{экр.(ЭДТА)}} = \frac{0,00425 \cdot 1000}{336,2/2} = 0,02528 \text{ н.}$$

Далее рассчитаем концентрацию анализируемого раствора по двум определяемым компонентам, используя результаты титрований:

$$C_{н.(Mg^{2+})} = \frac{C_{н.(ЭДТА)} \cdot V_{2(ЭДТА)}}{V_{пробы}} = \frac{0,02528 \text{ н.} \cdot 30 \text{ см}^3}{25 \text{ см}^3} = 0,03034 \text{ н.}$$

$$C_{н.(Ca^{2+})} = \frac{C_{н.(ЭДТА)} \cdot (V_{1(ЭДТА)} - V_{2(ЭДТА)})}{V_{пробы}} = \frac{0,02528 \text{ н.} \cdot (40 - 30) \text{ см}^3}{25 \text{ см}^3} = 0,01011 \text{ н.}$$

Пере

ведем полученные значения в число моль иона в объеме анализируемой пробы – 25 см³ или 0,025 дм³:

$$n(Mg^{2+}) = C_{н.(Mg^{2+})} \cdot 0,025 \text{ дм}^3 = 0,03034 \text{ н.} \cdot 0,025 \text{ дм}^3 = 0,7584 \text{ ммоль – экв.}$$

Тогда

$$n(Ca^{2+}) = C_{н.(Ca^{2+})} \cdot 0,025 \text{ дм}^3 = 0,01011 \text{ н.} \cdot 0,025 \text{ дм}^3 = 0,2528 \text{ ммоль – экв.}$$

а масса ионов в пробе анализируемого объекта равна:

$$m(Mg^{2+}) = n(Mg^{2+}) \cdot M_{экр.} = 0,7584 \text{ ммоль – экв.} \cdot 12,15 \frac{\Gamma}{\text{моль – экв.}} = 9,216 \text{ мг}$$

$$m(Ca^{2+}) = n(Ca^{2+}) \cdot M_{экр.} = 0,2528 \text{ ммоль – экв.} \cdot 20,04 \frac{\Gamma}{\text{моль – экв.}} = 5,066 \text{ мг}$$

Ответ: $m(Ca^{2+}) = 5,066 \text{ мг}$, $m(Mg^{2+}) = 9,216 \text{ мг}$.

2.1 Равновесия в растворах комплексных соединений

2.1.1 Вопросы

1 Что такое «комплексное соединение»?

2 Какие свойства комплексных соединений наиболее важны для аналитической химии?

3 Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?

4 Какие принципы могут быть положены в основу классификации комплексных соединений?

5 Назовите основные типы комплексных соединений.

6 Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексов, однородно- и разнороднолигандных, поли-, гомо- и гетероядерных комплексных соединений.

7 Что такое координационное число?

8 Что такое дентатность лиганда? Какой дентатностью характеризуются аммиак, сульфат, галогениды, фосфат, тиосульфат, диметилглиоксим, α -нитрозо- β -нафтол, роданид, нитрозо-R-соль, пиридилазорезорцин, пиридин, пиридилазонафтол, дитизон, дипиридил, купферон, 8-оксихинолин, сульфосалициловая и салициловая кислоты, тиомочевина, фенантролин, щавелевая кислота, лимонная кислота, мочевины, этилендиамин, гидразин, гидро-ксиламин? Чем определяется дентатность лиганда?

9 Что такое хелат? В чем заключается сущность хелатного эффекта?

10 Что называется внутрикомплексным соединением? Приведите примеры.

11 Какие свойства комплексных соединений имеют наиболее важное значение для обнаружения ионов? Для разделения ионов? Для маскировки ионов?

12 Дайте определение каждому из следующих терминов: лабильный комплекс, нелабильный комплекс, ступенчатая константа образования, дополнительный комплексующий агент, условная константа образования, маскирующий агент, к.ч., бидентатный лиганд, хелат.

13 Объясните образование комплексных соединений с позиций электронной теории кислот и оснований Льюиса.

14 Как влияет электронная конфигурация на стереохимию комплексного соединения? Приведите примеры.

15 Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Как можно охарактеризовать эти равновесия?

16 Что такое константа устойчивости (образования) комплексного соединения? Зависит ли она от температуры, концентрации самого комплексного соединения и концентрации постороннего электролита?

17 Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений?

18 Какие величины в химии комплексных соединений обозначают символами: K_i , β_n , K_H , β^T , β^C , β^P , β^Y , \bar{n} , α , Φ ?

19 Напишите формулу зависимости между β и K .

20 В каком случае выражение $\beta = [ML_n]/[M][L]^n$ превращается в $\beta = 1/[M]$ ($K_H = [M]$)?

21 Как изменяются величины констант устойчивости комплексных соединений по мере присоединения лигандов? Приведите примеры.

22 Напишите формулу, показывающую зависимость константы устойчивости комплексных соединений от присутствия в растворе некомплексообразующего реагента.

23 Влияние ионной силы раствора (I) на устойчивость комплексных соединений может быть выражена уравнением:

$$\lg \beta^C = \lg \beta^T + \frac{0,051 \sqrt{I}}{1 + 1,6\sqrt{I}} \sum v_i z_i^2 - BI,$$

где v – стехиометрический коэффициент, B – коэффициент, зависящий от состава комплекса (для ML $B = 0,05$, для ML_2 $B = 0,1$, для других типов $\beta = 0,4$). Охарактеризуйте влияние ионной силы на комплексы различного состава и устойчивости, взяв в качестве примера 2-3 комплексных соединения и $I = 0,1; 0,5; 1,0$.

24 Почему хлорная кислота наиболее удобной и часто используемой электролит для приготовления растворов с заданной ионной силой?

25 В чем сущность протолиза комплексного соединения? Какие виды конкурирующего взаимодействия наблюдаются при повышении и понижении рН водного раствора комплексного соединения ML_n , где

L	M
а) Cl^-, Br^-, I^-	Hg(II);
б) $C_2O_4^{2-}$	Co(II), Fe(II);
в) 8-оксихинолин, диметилглиоксим	Zn(II), Ni(II), Cu(II);
г) этилендиаминтетраацетат	Ga(III), Ca(II), Al(III)?

26 Выведите формулу расчета константы протолиза (гидролиза) аквакомплекса $M(H_2O)_n$ через известную величину ПР образующегося основания (заряды для простоты опущены): $M(H_2O)_n \rightleftharpoons M(OH)_n \downarrow + nH$.

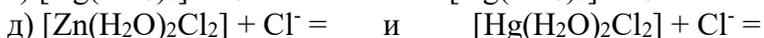
27 Как в определении константы устойчивости комплексного соединения в растворе учитывают влияние конкурирующих протолитических процессов? Как называется такая константа устойчивости комплексного соединения? Напишите формулу, выражающую отклонение β от термодинамической константы устойчивости комплексных соединений в случае протолиза комплексных соединений.

28 Выведите формулу расчета константы полного протолиза (гидролиза) комплекса ML_n в водном растворе для случаев: L – остаток сильной кислоты и L – остаток слабой кислоты. Сравните устойчивость к протолизу аквакомплекса $M(H_2O)_n$ (см. вопрос 26) и комплекса ML_n .

29 Изобразите график зависимости $\lg \beta^y = f(\text{pH})$ для этилендиаминтетраацетатов железа(III) и кальция(II) (взять 4-5 точек). Охарактеризуйте вид кривых.

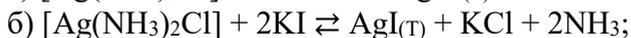
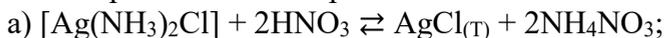
30 Всегда ли константы устойчивости комплексных соединений зависят от pH раствора? Приведите наиболее характерные примеры влияния повышения или понижения pH раствора на устойчивость комплексных соединений.

31 Объясните, почему не протекают первые реакции, но протекают вторые реакции каждого набора:



32 Как определяют направление реакций комплексообразования?

33 Составьте выражения для констант равновесия следующих реакций и определите их направление:



34 Выведите формулу для расчета константы равновесия, характеризующего конкурирующую реакцию типа:



35 Появится ли окраска роданида железа(III) при добавлении NH_4SCN к растворам: а) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в) $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$; г) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$; д) FeCl_3 ?

36 Вычислите константу равновесия реакций в растворе между: а) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и KF ; б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NH_3 ; в) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и HCl ; г) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и KCl . Определите направление равновесных реакций.

37 Возможны ли реакции замещения лигандов в следующих комплексах ртути: а) $\text{HgBr}_4^{2-} + \text{F}^-$; б) $\text{HgBr}_4^{2-} + \text{Cl}^-$; в) $\text{HgBr}_4^{2-} + \text{I}^-$; г) $\text{HgBr}_4^{2-} + \text{CN}^-$; д) $\text{HgBr}_4^{2-} + \text{NH}_3$?

38 На основании значений соответствующих констант равновесия сделайте выводы о возможности использования концентрированного раствора аммиака в качестве маскирующего вещества при обнаружении свинца(II) в присутствии серебра(I) с помощью: а) HCl ; б) H_2SO_4 ; в) KI .

39 На основании значений соответствующих констант равновесия сделайте выводы о возможности использования KCN в качестве маскирующего вещества при обнаружении кадмия(II) с помощью сероводорода в присутствии ионов ртути(II).

40 Какие требования предъявляются к маскирующим комплексообразующим реагентам?

41 Что такое показатель маскирования?

42 Пусть в основе реакции маскирования лежит конкурирующая реакция: $ML + L' \rightleftharpoons ML' + L$, а мешающее влияние маскирующего реагента L' не должно превышать 01% аналитического сигнала (т.е. $[ML']/[ML] \leq 0,001$), выведите зависимость $[L']/[L]$ для полноты маскирования.

43 При обнаружении иона кобальта(II) в виде голубого роданидного комплекса $Co[Co(SCN)_4]$ мешает присутствие железа(III), реакция которого с ионами SCN^- более чувствительна. Имея в виду, что красный цвет комплексов $Fe(SCN)_n^{n-3}$ заметен при концентрации большей $1 \cdot 10^{-5}$, рассчитайте возможность маскирования ионов железа (III) следующими маскирующими лигандами: фторид, цитрат, тиртрат, этилендиаминтетраацетат. Рассчитайте показатель маскирования для случая, когда в 0,01 М растворе железа(III) и кобальта(II) для маскирования перед введением роданида вводится маскирующий агент в двойном по отношению к железу количестве.

44 При определении никеля в сталях навеску стали растворяют в HCl, а после окисления железа(II) до железа(III) азотной кислотой прибавляют к раствору винную или лимонную кислоту. После этого раствор слегка подщелачивают аммиаком и осаждают никель(II) диметилглиоксимом. Какую роль при осаждении никеля играет прибавление винной или лимонной кислоты?

45 При обнаружении железа(III) реакцией образования окрашенного комплекса $Fe(SCN)_n^{n-3}$ присутствие каких лигандов может мешать протеканию основной реакции?

46 Выведите формулу для расчета константы равновесия конкурирующего процесса осаждение-комплексобразование типа: $MA_m(t) + nL \rightleftharpoons ML_n^{m+} + mA^-$.

47 Вычислите константу равновесия реакций растворения осадков в растворах: а) AgCl в NH_3 ; б) AgBr в $Na_2S_2O_3$; в) AgI в KCN; г) AgI в $NH_3 \cdot H_2O$; д) Ag_2CrO_4 в $NH_3 \cdot H_2O$; е) $Ni(OH)_2$ в $NH_3 \cdot H_2O$; ж) HgS в KI; з) Ag_3PO_4 в $NH_3 \cdot H_2O$; и) $Zn(OH)_2$ в NaOH. По величине константы равновесия оцените возможность растворения осадков.

48 Приведите еще 5-6 примеров использования реакции комплексообразования для растворения осадков в химическом анализе.

49 Приведите примеры использования реакции образования комплексного соединения для растворения:

- а) сульфидов ртути, кадмия, сурьмы, олова;
- б) сульфатов бария, свинца;
- в) хлоридов серебра, ртути(I);
- г) фосфатов цинка, никеля, кобальта, алюминия.

50 Образуется ли осадок сульфида меди при насыщении сероводородом растворов, содержащих: а) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; б) $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$; в) CuCl_4^{2-} ?

51 Образуются ли осадки при добавлении к растворам AgNO_3 , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ и $\text{KAg}(\text{CN})_2$ растворов следующих веществ: а) K_2CrO_4 ; б) KI ; в) KCl ; г) K_2SO_4 ?

52 Какими способами можно рассчитать растворимость мало-растворимого электролита в условиях реакции комплексообразования? Напишите формулу для расчета растворимости с использованием ПР^у. Объясните расчет с использованием константы равновесия конкурирующей реакции.

53 Расчитайте растворимость AgCl в 1,0 М растворе NH_3 .

54 Можно ли разрушить комплекс и перевести центральный ион в осадок, если соотношение «ион:лиганд» и «ион:осадитель» как в комплексе, так и в осадке равно 1: 1, а $\beta = 1,15 \cdot 10^9$ и $\text{ПР}_{\text{осадка}} = 1,03 \cdot 10^{-12}$?
(Ответ: да, $K_p = 8,4 \cdot 10^2$).

55 Одинаковый ли эффект будет наблюдаться, если в одном случае к насыщенному раствору AgCl добавить раствор HCl , а в другом – насыщенный раствор AgCl добавить в HCl ? Если эксперимент был поведен с целью проверки полноты осаждения AgCl , то получится ли однозначный ответ?

56 Как влияют реакции комплексообразования на величину электродного потенциала? Объясните изменение величины E^0 .

57 Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой окисления или восстановленная форма (или обе формы) связаны в комплексное соединение.

58 Как можно стабилизировать соединения с неустойчивыми степенями окисления элемента? Покажите это на примере кобальта(III), меди(I) и железа(II).

59 Какие химические равновесия имеются в растворе комплексного соединения типа ML , где M – 2-3-зарядный катион, L – остаток многопротонной кислоты типа оксалат, цитрат, тартрат, фосфат.

60 Выведите формулу для расчета равновесной концентрации комплекса при известных концентрациях комплексообразователя и лиганда.

61 Приведите известные вам графические способы описания равновесий комплексообразования в растворах.

62 Что такое степень образования (молярная доля) комплексного соединения?

63 Выведите формулу для расчета степени образования промежуточного комплекса.

64 Рассчитайте молярные доли In^{3+} , $InBr^{2+}$, $InBr_2^+$ и $InBr_3$ в 0,1 М кислотном растворе бромидов индия ($lg\beta_1=1,2$; $lg\beta_2=1,8$; $lg\beta_3=2,5$).

Ответ: 0,28; 0,45; 0,18; 0,09).

65 Что такое распределительная диаграмма комплексного соединения? В каких координатах она строится?

66 Постройте распределительные диаграммы для растворов следующих комплексов: а) цианид меди(I); б) фторид хрома(III); в) оксалат магния; г) цианид ртути(I); д) иодид свинца(II).

67 Постройте распределительную диаграмму, показывающую, как изменяется в зависимости от логарифма концентрации свободного (несвязанного) аммиака доля $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и доля каждого аммиачного комплекса никеля. Напишите формулы семи комплексов никеля в порядке уменьшения концентрации их в растворе с концентрацией свободного аммиака 1,0 М. Рассчитайте концентрацию каждого из семи комплексов никеля(II) в растворе с общей концентрацией никеля(II) 0,0025 М и концентрацией свободного аммиака 0,7500 М.

68 Что такое среднее лигандное число (функция образования)? Напишите и объясните формулу для определения среднего лигандного числа.

69 В каких координатах строится кривая образования комплексного соединения? Кривая диссоциации комплексного соединения? Приведите примеры графиков, характерных для многолигандных комплексов ($n \geq 2 \div 4$).

70 Постройте кривые образования следующих комплексных соединений: а) цианид меди(I); б) фторид хрома(III); в) оксалат магния; г) цианид ртути(I); д) иодид свинца(II).

71 Какие вещества называются комплексонами?

72 Какие функциональные группы, способные к координации с центральным ионом, присутствуют в молекулах комплексонов? Приведите примеры комплексонов, обладающих различной дентатностью; комплексонов, сочетающих в молекуле различное число кислотных и основных центров.

73 Дайте классификацию комплексонов по характеру кислотных и основных центров, по циклообразованию, по характеру основной цепи и т.д.

74 Комплексоны называют гетерофункциональными соединениями, почему?

75 Что такое бетаиновая перегруппировка?

76 Охарактеризуйте порядок диссоциации протонов от молекулы комплексона (3-4-х протонной кислоты) в водном растворе.

77 Охарактеризуйте зависимость устойчивости комплексонов от состава и строения комплексонов.

78 Что такое инертные и лабильные комплексные соединения? Приведите примеры.

2.1.2 Задачи

1 Рассчитайте условную константу образования комплекса:

а) никеля(II) с ЭДТА в растворе с концентрацией иона аммония 0,5000 М и концентрацией свободного (не закомплексованного) аммиака 0,5000 М;

б) ртути(II) с ЭДТА в растворе с $\text{pH}=11,0$; концентрация свободного (не закомплексованного) цианид-иона 0,1000 М;

в) бария с диаминоциклогексантауксусной кислотой при $\text{pH} 6$, учитывая образование протонированного комплекса BaHL ($\lg K_{\text{BaL}}=8,0$; $\lg K_{\text{BaHL}}=6,7$).

Ответ: а) $5,62 \cdot 10^{10}$; б) $1,49 \cdot 10^{12}$; в) $\lg \beta^y_{\text{BaL}} = 2,6$.

2 Вычислить условную концентрационную ($\mu = 0,1$) константу устойчивости комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-3}$ М, если для $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ при $\mu = 0,1$, $\beta_2 = 1,2 \cdot 10^{21}$. Для AgS_2O_3^- $\beta_1 = 6,6 \cdot 10^8$ и для $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ $\beta_2 = 3,2 \cdot 10^{13}$.

Ответ: $\beta^y = 4,1 \cdot 10^{12}$.

3 Ступенчатые константы устойчивости комплексов никеля(II) с этилендиамином(en) равны: $4,6 \cdot 10^7$, $2,5 \cdot 10^6$ и $3,4 \cdot 10^4$. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса никеля(II) с ЭДТА в присутствии этилендиамина, если: а) концентрация en 0,025 М и $\text{pH} 9,0$; б) концентрация en 0,025 М и $\text{pH} 11,0$; в) концентрация en 0,25 М и $\text{pH} 9,0$.

Ответ

4 Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса: а) никеля(II) с ЭДТА в растворе с концентрацией иона аммония 0,5000 М и концентрацией свободного (не закомплексованного) аммиака 0,5000 М; б) ртути(II) с ЭДТА в растворе с рН 11,0 и концентрацией свободного (не закомплексованного) цианид-иона 0,0100 М; в) ртути(II) с ЭДТА в присутствии 0,001 М HCl, если известны значения β_n хлоридных комплексов ртути: $\beta_1 = 5,0 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 1,6 \cdot 10^{13}$; $\beta_3 = 1,2 \cdot 10^{14}$; $\beta_4 = 1,2 \cdot 10^{15}$ ($\mu = 0,1$).
Ответ: а) $5,62 \cdot 10^{10}$; б) $1,29 \cdot 10^{12}$; в) $1,0 \cdot 10^4$.

5 Имея данные о значении реальной константы устойчивости этилендиаминтетраацетатного комплекса MY^{2-} при ионной силе 0,1 (β^0), рассчитайте условную константу устойчивости MY^{2-} в указанных условиях: а) комплекс CaY^{2-} при рН 5,0 ($\beta^0 = 5,0 \cdot 10^{10}$); б) комплекс ZnY^{2-} в 0,01 М растворе аммиака ($\beta^0 = 3,2 \cdot 10^{16}$).
Ответ: а) $1,8 \cdot 10^4$; б) $6,2 \cdot 10^{14}$.

6 Рассчитайте условную константу устойчивости:

а) комплекса $Ag(CN)_2^-$ в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ тиосульфата натрия;

б) комплекса $Fe(H_2PO_4)_4^-$ при рН 5,0;

в) комплекса FeF_5^{2-} при рН 1,0.
ет: а) $4,1 \cdot 10^{13}$; б) в) .

7 Раствор 0,014 М по меди(II) и ЭДТА, 0,5 М по аммиаку, содержащий аммониевую соль, исследуется полярографически (рН 9,2). Концентрация незакомплексованной меди(II), определенная по высоте первой волны, равна $7 \cdot 10^{-5}$ М. Рассчитайте истинную константу устойчивости, учитывая, что медь(II) люозует с ЭДТА комплекс состава 1:1.

Ответ: $\lg \beta = 18,9$.

8 По приведенным константам диссоциации (константам кислотного протолитза) комплексных аквакатионов $\mathcal{E}(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons \mathcal{E}(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$ рассчитать рН растворов их солей: а) $AlCl_3$; 0,01 М; $K = 1,12 \cdot 10^{-5}$; б) $CrCl_3$; 0,01 М; $K = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

9 Рассчитайте максимальное значение рН, при котором в 0,02 М растворе нитрата кадмия по крайней мере 99% кадмия находится в виде аквакомплекса, а <1% в виде гидроксиокомплекса. Константа устойчивости комплекса $CdOH^+$ $\lg \beta_1 = 4,3$.

Ответ: рН < 7,7.

10 Рассчитайте мольные доли никеля(II) в виде свободного иона, роданидного и гидроксиокомплексов в 0,1 М растворе рода-нида калия при рН 7 и рН 9. Для роданидных комплексов $\lg \beta_1 = 1,2$; $\lg \beta_2 = 1,6$; $\lg \beta_3 = 1,8$; для $Ni(OH)^+$ $\lg \beta_1 = 4,6$.

Ответ: $\alpha(Ni^{2+}) = 0,328$; $\alpha(Ni(SCN)_x) = 0,671$; $\alpha(NiOH^+) = 0,001$.

11 Вычислите долю не связанного в комплекс цинка(II) для серий буферных растворов, содержащих аммиак и ионы аммония с общей концентрацией 0,1 М при рН 8; 9; 10 и 11.

Ответ: $1,73 \cdot 10^{-5} \%$, $1,73 \cdot 10^{-5} \%$, $1,79 \cdot 10^{-5} \%$, $2,39 \cdot 10^{-3} \%$.

12 Рассчитайте степень образования комплексного соединения в растворе: а) FeF_5^{2-} в присутствии 1,0 М фторида натрия; б) HgI_3^- и HgI_4^{2-} в растворе с равновесной концентрацией иодид-иона 0,1 М; в) $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$ в 2,0 М растворе роданида калия.

Ответ: а) 69,4; б) 2,6 % и 97,4 %; в) 30,8 %.

13 Рассчитайте рН и концентрацию каждой из пяти форм ЭДТА (исключая H_6Y^{2+} и H_5Y^+) в растворе, полученном при смешении 500,0 см³ 0,02 М тетранатриевой соли этой кислоты и NaOH, концентрация которого в растворе составляет 0,015 М.

Ответ: рН 9,56; $1,7 \cdot 10^{-20}$; $6,31 \cdot 10^{-13}$; $4,96 \cdot 10^{-6}$; $0,0125$ и $2,5 \cdot 10^{-3}$ М.

14 Определить процент распада комплексных ионов:

а) $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$ в 0,10 М растворе; б) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в 1,0 М растворе.

Ответ: а) 30%; б) 0,4%.

15 Рассчитайте концентрацию не закомплексованного катиона M^{2+} в растворе, приготовленном при смешении равных объемов растворов ЭДТА и соли M^{2+} указанных концентраций при определенном значении рН: а) 0,2 М ЭДТА и 0,1 М нитрат магния и рН 9,0; б) 0,15 М ЭДТА и 0,1 М нитрат никеля при рН 10,5.

Ответ: а) $3,92 \cdot 10^{-8}$ М; б) $7,55 \cdot 10^{-19}$ М.

16 Ртуть(II) образует с SCN^- растворимый незаряженный комплекс $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Константа устойчивости комплекса $1,8 \cdot 10^{17}$. Рассчитайте концентрацию ионов Hg^{2+} и SCN^- в растворе, полученном при сливании 10,0 см³ 0,02000 М раствора Hg^{2+} с а) 10,0 см³ 0,02000 М раствора SCN^- ; б) 10,0 см³ 0,04000 М раствора SCN^- ; в) 10,0 см³ 0,06000 М раствора SCN^- . **Ответ:**

Ион	а	б	в
SCN^-, M	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,01
Hg^{2+}, M	0,005	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-16}$

17 Дана константа равновесия реакции $\text{CuI}_{(\text{тв.})} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI}_2^-$, равная $8 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте концентрацию CuI_2^- в насыщенном растворе CuI в присутствии указанной ниже концентрации KI (М): а) 0,001000; б) 0,01000; в) 0,1000.

Ответ: а) $8 \cdot 10^{-7}$; б) $8 \cdot 10^{-6}$; в) $8 \cdot 10^{-5}$.

18 К раствору соли металла объемом V_1 (см³) добавлено V_2 (см³) комплексона III (среда и концентрация указаны в таблице). Определить концентрацию незакомплексованного катиона соли.

№	Соль	V_1	$C_{\text{соли}}, \text{M}$	V_2	$C_{\text{компл.}}, \text{M}$	Среда	ρM
1	CaCl ₂	75	0,01	25	0,03	ацет.буфер, pH 4,5	2,66
2	Pb(NO ₃) ₂	100	0,001	50	0,002	0,01 M HCl	3,97
3	MnSO ₄	30	0,01	20	0,015	форм.буфер, pH 3,1	2,54
4	FeCl ₃	50	0,025	25,05	0,015	0,1 M H ⁺	5,29

19 Вычислить концентрацию свободного иона-комплексообразователя: а) Ag⁺ в растворе, содержащем 0,1 M Ag(NH₃)₂⁺ и 0,5 M NH₃; б) Hg²⁺ в растворе, содержащем 0,01 M Hg(NO₃)₂ и 0,08 M KI; в) Cu²⁺ в растворе, в 1,0 дм³ которого содержится 0,1 моль CuSO₄ и 2,4 моль NH₃; г) Hg²⁺ в растворе, содержащем 0,05 M Hg(NO₃)₂ и 0,4 M NaCl.

Ответ: а) $2,30 \cdot 10^{-8}$ M; б) $5,78 \cdot 10^{-27}$ M; в) $5,83 \cdot 10^{-15}$ M; г) $2,66 \cdot 10^{-4}$ M.

20 Рассчитайте равновесную концентрацию: а) Ag(NH₃)₂⁺ в 0,01 M растворе нитрата серебра в присутствии 2,0 M аммиака; б) Co²⁺ в 0,1 M растворе хлорида кобальта(II), содержащего 2,0 M аммиака; в) FeF²⁺ в 0,10 M растворе хлорида железа(III) в присутствии 1,0 M NH₄F; г) Hg²⁺ в 0,01 M растворе нитрата ртути(II) в присутствии 1,0 M иодида калия.

Ответ: а) 0,01 M; б) $0,6567 \cdot 10^{-5}$ M; в) $0,606 \cdot 10^{-10}$ M; г) $0,174 \cdot 10^{-31}$ M.

21 Рассчитайте равновесные концентрации Zn(NH₃)₂²⁺ и Zn(NH₃)₃²⁺ в растворе, приготовленном при смешении 10,0 см³ 0,0020 M раствора нитрата цинка с 40,0 см³ 0,2000 M водного раствора аммиака.

Ответ: $7,85 \cdot 10^{-7}$ и $2,56 \cdot 10^{-3}$ M.

22 Рассчитайте равновесные концентрации частиц в растворах, приготовленных указанным способом: а) трех компонентов серебра(I) в растворе с первоначальной концентрацией аммиака 0,4000 M и общей концентрацией серебра(I) 0,0030 M; б) Ag⁺, CN⁻ и Ag(CN)₂⁻, полученные при смешении 35,0 см³ 0,2500 M раствора цианида калия с 30,0 см³ 0,1000 M раствора нитрата серебра; в) четырех аммиачных комплексов меди(II) в растворе, в котором равновесные концентрации аммиака и иона Cu²⁺ равны $2,50 \cdot 10^{-3}$ и $1,50 \cdot 10^{-4}$ M соответственно.

Ответ: а) $1,19 \cdot 10^{-9}$; $1,10 \cdot 10^{-6}$, 0,003 M; б) $3,56 \cdot 10^{-19}$; 0,0428, 0,0461 M; в) $7,65 \cdot 10^{-3}$; 0,0895; 0,246, 0,123 M.

23 Обычно красную окраску FeSCN²⁺ в водном растворе можно заметить при концентрации этого комплекса FeSCN²⁺ $6 \cdot 10^{-6}$ M и выше. Какова минимальная концентрация KSCN, необходимая для обнаружения 1 мкг/см³ железа(III) в природной воде? **Ответ: 0,0036 M.**

24 Вычислить равновесные концентрации всех частиц в растворе, полученном при: а) растворении навески HgCl₂ массой 2,7150 г в 100 см³

0,2 М HCl; б) растворении 45,4 г HgI₄ и 33,2 г KI в 1,0 дм³; в) растворении 0,3662 г CdI₂ в 10,0 дм³ 1,0 М KI.

Ответ: а) [Hg²⁺]=2,05·10⁻¹³ М; [HgCl⁺]=1,21·10⁻⁷ М; [HgCl₂]=0,0391 М; [HgCl₃⁻]=0,0315 М; б) [Hg²⁺]=4,97·10⁻²⁵ М; [HgI⁺]=3,11·10⁻¹⁴ М; [HgI₂]=1,59·10⁻⁴ М; [HgI₃⁺]=0,0211 М; [HgI₄²⁻]=0,0788 М; [I⁻]=0,022 М; в) [Cd²⁺]=1,70·10⁻⁷ М; [CdI⁺]=2,62·10⁻⁵ М; [CdI₂]=9,22·10⁻⁴ М; [CdI₃⁻]=0,00894 М; [CdI₄²⁻]=0,9096 М; [I⁻]=0,807 М.

25 При изучении комплексообразования меди(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты полярографическим методом найдено, что при C(Cu)=2,00·10⁻⁴ М равновесная концентрация свободного лиганда составляет: а) [L]=9,02·10⁻³ М, если C(L)=9,67·10⁻³ М; б) [L]=15,0·10⁻³ М, если C(L)=15,75·10⁻³ М; в) [L]=25,00·10⁻³ М, если C(L)=25,80·10⁻³ М.

Рассчитайте среднее лигандное число \bar{n} и объясните полученные результаты. **Ответ:** $\bar{n} > 3$ (3,25; 3,75; 4,00).

26 Для определения числа лигандов, координированных с ионом металла, обычно используют метод непрерывных отношений (метод Остромысленского-Жоба, метод изомольярных серий). В этом методе сумму моль ионом металла и лиганда поддерживают постоянной, равно как и Vраствора, а изменяют соотношение концентраций ионов металла и лиганда. Метод был использован для установления состава комплекса, образующегося между железом(II) и 2,2'-бипиридиллом (bipy). Получены следующие результаты:

Мольная доля железа(II)	0,08	0,12	0,17	0,22	0,28	0,36
Светопоглощение при 522 нм	0,231	0,346	0,491	0,632	0,691	0,615
Мольная доля железа(II)	0,45	0,56	0,65	0,75	0,83	0,91
Светопоглощение при 522 нм	0,531	0,422	0,334	0,241	0,162	0,087

а) постройте графическую зависимость светопоглощения от мольной доли железа(II); б) определите формулу комплекса на основании соотношения компонентов в нем; в) рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения комплекса (суммарная концентрация железа(II) и дипиридила равна 2,74·10⁻⁴ М, кювета толщиной 1 см). **Ответ:** б) Fe(bipy)₂²⁺; в) 1,05·10⁴.

26 При изучении комплексообразования меди(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты полярографическим методом найдено, что при C(Cu)=2,00·10⁻⁴ М равновесная концентрация свободного лиганда составляет:

- а) [L]=9,02·10⁻³ М, если C(L)=9,67·10⁻³ М;
 б) [L]=15,0·10⁻³ М, если C(L)=15,75·10⁻³ М;
 в) [L]=25,00·10⁻³ М, если C(L)=25,80·10⁻³ М.

Рассчитайте среднее лигандное число \bar{n} и объясните полученные результаты. **Ответ: $\bar{n} > 3$ (3,25; 3,75; 4,00).**

27 Какова должна быть концентрация аммиака и иона аммония в растворе, в котором общая аналитическая концентрация ионов серебра равна 0,0050 М, чтобы рН раствора равнялся 9,70, а среднее число молекул аммиака на один атом серебра составляло 1,5?

Ответ: $5,09 \cdot 10^{-4}$; $1,85 \cdot 10^{-4}$ М.

28 Определить состав комплекса кобальта с нитрозо-R-солью по результатам спектрофотометрического определения, полученным при рН=4,12 для волны 570 нм ($C_{Co} = C_L = 1 \cdot 10^{-3}$ М):

V раствора кобальта, см ³	24,0	15,0	12,0	10,0	7,5	6,0
V раствора нитрозо-R-соли, см ³	6,0	15,0	18,0	20,0	22,5	24,0
Оптическая плотность	0,28	0,95	1,14	1,32	1,48	1,29

Ответ: Co:R = 1:3.

29 Определить состав окрашенного соединения свинца(II) с пиридилазорезорцином (ПАР) по следующим данным:

$C_{ПАР} \cdot 10^5$, моль/дм ³	0,85	1,70	2,50	3,40	4,30	5,20	6,40	8,60	10,7	12,8
Оптическая плотность	0,18	0,39	0,59	0,78	0,92	1,00	1,04	1,05	1,06	1,06

Постоянная концентрация ионов свинца в растворе равна $4,4 \cdot 10^{-5}$ М.

Ответ: Pb:ПАР = 1:1.

30 Определить состав комплекса никеля с ксиленоловым оранжевым (КО) по следующим величинам оптических плотностей (А), полученных добавлением реагента с возрастающей концентрацией к равным объемам раствора никеля с постоянной концентрацией $Ni^{2+} 1 \cdot 10^{-5}$ М:

$C_{Co} \cdot 10^5$, М	0,12	0,16	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,80
А	0,040	0,050	0,065	0,130	0,200	0,270	0,315	0,360	0,370

Ответ: Ni:КО = 1:1.

31 В 2,0 М растворе роданида калия содержится 0,1 М $Fe(SCN)_5^{2-}$. Какую концентрацию фторид-ионов необходимо создать, чтобы концентрация $Fe(SCN)_5^{2-}$ понизилась до $1 \cdot 10^{-5}$ М?

Ответ: $5,3 \cdot 10^{-2}$ М.

32 Определите ионный состав раствора, полученного при добавлении 0,20 моль кристаллического KCN к 1,0 дм³ раствора, содержащего 0,1 моль $Ag(NO_2)_2^-$. **Ответ: $[AgCl_2^-] = \sim 0,1$ М; $[Ag(NO_2)_2^-] = 8,7 \cdot 10^{-8}$ М; $[Ag^+] = 3,3 \cdot 10^{-9}$ М; $[CN^-] = 1,74 \cdot 10^{-7}$ М; $[NO_2^-] = \sim 0,2$ М.**

33 К раствору, содержащему 0,1 моль/дм³ Fe(SCN)₃ и 2,0 моль/дм³ KSCN, добавили 20%-ный раствор KF. Общий объем смеси 1,0 дм³. Сколько миллилитров раствора KF прилили, если 99,9% Fe(SCN)₃ превратилось в FeF₄⁻? Чему равна равновесная концентрация F⁻.

Ответ: 125,3 см³; 3,12·10⁻² М.

34 Сколько граммов твердого KI надо внести в 5,0 см³ раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ CdCl₄²⁻ и 0,6 моль/дм³ NaCl, чтобы превратить 99,9% ионов CdCl₄²⁻ в CdI₂? **Ответ: 1,071 г.**

35 Вычислить концентрацию ионов HgCl₄²⁻, Hg²⁺, HgI₄²⁻, I⁻ и Cl⁻ в растворе, полученном при добавлении 0,830 г KI к 10 см³ раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ HgCl₄²⁻ и 0,6 моль/дм³ NaCl.

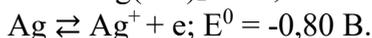
Ответ: 1,74·10⁻¹²; 1,48·10⁻¹²; 0,1; 0,01.

36 Рассчитайте константу устойчивости комплекса CdL₄²⁻, если известно, что стандартные потенциалы полуреакций



равны соответственно -0,403 В и -0,958 В. **Ответ: 1,4·10¹⁹.**

37 Дано: $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e; E^0 = +0,31 \text{ В};$



Вычислите константу равновесия (диссоциации) для реакции: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$. **Ответ: 1,48·10⁻¹⁹.**

38 Рассчитайте значение условного окислительно-восстановительного потенциала системы Fe(III) – Fe(II):

а) в присутствии 0,01 М избытка ЭДТА ($\lg\beta_{\text{Fe(III)ЭДТА}}=25,1; \lg\beta_{\text{Fe(II)ЭДТА}}=14,3$); б) в присутствии избытка фенантролина ($\lg\beta_{\text{Fe(III)Phena}}=14,1; \lg\beta_{\text{Fe(II)Phena}}=21,3$).

Ответ: а) +0,134 В; б) +1,2 В.

39 Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:

а) $\text{Hg}(\text{OAc})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{ж}) + 2\text{OAc}^-$, если константа образования ацетатного комплекса Hg(OAc)₂ равна 2,5·10⁸;

б) $\text{HgL}^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{ж}) + L^{4-}$ (L⁴⁻ – анион ЭДТА), если известна константа образования HgL²⁻ (6,3·10²¹).

Ответ: а) 0,606 В; б) 0,210 В.

40 Для определения константы устойчивости комплекса ЭДТА (ML²⁻) 25,0 см³ 0,1000 М раствора MCl₂ смешали с 25,0 см³ 0,2000 М раствора Na₂H₂L. Раствор разбавили до 100,0 см³ буферным раствором с рН 9,0. Электрод М в паре со стандартным водородным электродом служит в этом растворе катодом. Потенциал катода равен 0,373 В. Рассчитайте константу устойчивости ML²⁻ (E_M⁰ = 0,889 В). **Ответ:**

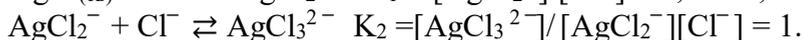
41 По известному электродному потенциалу ячейки найдите константу устойчивости указанного комплексного соединения:

а) ячейка: СВЭ || Hg(OAc)₂ (2,5·10⁻³М), OAc⁻ (0,050М) | Hg, где Hg(OAc)₂ – нейтральный ацетатный комплекс ртути(II), потенциал ячейки равен 0,605 В;

б) ячейка: Cu | CuCit (0,040 М), Na₃Cit (0,100 М), H⁺ (1·10⁻⁶ М) || СВЭ (Cit³⁻ – основание, сопряженное с HCit²⁻, H₂Cit⁻ и H₃Cit), потенциал ячейки равен 0,091 В.

Ответ: а) 2,7·10⁸; 4,5·10¹⁴.

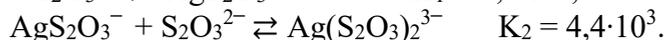
42 Константы равновесия реакций AgCl с Cl⁻ равны:



Рассчитайте растворимость AgCl в растворах со следующей концентрацией NaCl: а) 2,0 М; б) 0,5 М; в) 0,05 М; г) 0,0005 М.

Ответ: а) 1,2·10⁻⁴; б) 1,5·10⁻⁵; в) 1,1·10⁻⁶; г) 3,7·10⁻⁷.

43 Константы устойчивости комплексов Ag⁺ с S₂O₃²⁻ равны: Ag⁺



Рассчитайте растворимость AgI в 0,2000 М Na₂S₂O₃ (допуская, что S₂O₃²⁻ не взаимодействует с H₃O⁺). **Ответ: 3,1·10⁻³ М.**

44 Учитывая комплексообразование катиона и влияние ионной силы раствора, рассчитайте растворимость осадка AgCl в 0,20 М растворе HCl. **Ответ: 1,1·10⁻⁴ М.**

45 Рассчитать растворимость осадка AgBr в 1,0 М растворе KBr с учетом комплексообразования. Во сколько раз увеличивается растворимость за счет комплексообразования? Можно ли использовать избыток осадителя KBr при гравиметрическом определении Ag?

Ответ: 3,3·10⁻⁴ моль/дм³; в 6,2·10⁸ раз; нельзя.

46 Смешали 3,0 см³ 0,100 М раствора AgNO₃ и 20,0 см³ 0,50 М раствора NaCl. Вычислить массу AgCl в растворе над осадком, учитывая комплексообразование катиона. **Ответ: 0,030 мг.**

47 Сколько миллилитров 5,0 М раствора аммиака следует прибавить, чтобы растворить 0,1 г Ag₂CrO₄? **Ответ: 0,25 см³.**

48 Сколько миллиграммов соли AgBr растворится, если 50,0 мг ее встряхивать с 10,0 см³ 4,0 М раствора аммиака? **Ответ: 25,4.**

49 К 0,01 М раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0,01 М. При какой концентрации бромид-

ионов выпадет осадок бромида серебра? При какой концентрации хлорид-ионов выпадет осадок хлорида серебра?

Ответ: $8,2 \cdot 10^{-8}$ М; $3 \cdot 10^{-5}$ М.

50 Смешали $5,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ AgNO_3 и $5,0 \text{ см}^3$ 25%-ного раствора NH_3 . Сколько миллилитров $0,1 \text{ М}$ KBr следует прибавить к полученному раствору, чтобы началось выпадение осадка AgBr ?

Ответ: $0,79 \text{ см}^3$.

51 Рассчитайте, при какой концентрации хлорид-ионов не выпадет осадок сульфида кадмия при насыщении сероводородом раствора с рН 1,0, содержащего $0,01 \text{ М}$ кадмия? **Ответ: $3,8 \text{ М}$.**

52 Выпадет ли осадок, если: а) через раствор, содержащий $0,01 \text{ М}$ кадмия и $1,0 \text{ М}$ соляной кислоты, пропустить до насыщения сероводород; б) через раствор, содержащий $0,01 \text{ М}$ сульфата меди(II) и $1,0 \text{ М}$ цианида калия (рН 9), пропустить до насыщения сероводород; в) к раствору, содержащему $0,01 \text{ М}$ нитрата серебра и $1,0 \text{ М}$ аммиака, прибавить иодид калия до конечной концентрации иодида $0,01 \text{ М}$; г) в $1,0 \text{ дм}^3$ воды растворили $0,1$ моль нитрата серебра, $0,1$ моль хлорида натрия и $0,7$ моль аммиака.

Ответ: а) нет; б) нет; в) да; г) да.

53 Произойдет ли разрушение комплексного иона, если к $0,5 \text{ дм}^3$ $0,01 \text{ М}$ раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ прилить равный объем $0,01 \text{ н.}$ раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? **Ответ: да, $\text{ИП}=2,9 \cdot 10^{-23} > \text{ПР}$.**

54 К $10,0 \text{ см}^3$ раствора, содержащего по $0,1$ моль/ дм^3 ионов $[\text{CdI}_4]^{2-}$ и Cd^{2+} , прибавлен твердый $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в количестве 10^{-3} моль. Произойдет ли выпадение осадка PbI_2 ? **Ответ: да.**

55 Какова должна быть концентрация KCN в $0,02 \text{ М}$ растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, чтобы при добавлении к нему равного V $0,02 \text{ М}$ раствора KI осадок AgI не выпал? **Ответ: $>1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.**

56 Образуется ли осадок: а) PbI_2 , если к $1,0 \text{ дм}^3$ $0,1 \text{ М}$ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прибавить $1,0 \text{ см}^3$ раствора, содержащего $1,0$ моль/ дм^3 KI ; б) Ag_3PO_4 , если в $1,0 \text{ дм}^3$ раствора, содержащего $0,1$ моль $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и $1,0$ моль NH_3 , растворили 1 г Na_3PO_4 ; в) PbI_2 , если к $1,0 \text{ дм}^3$ раствора, содержащего $0,1$ моль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $0,1$ моль KI , прибавили 1 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; г) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если к $1,0 \text{ дм}^3$ раствора, содержащего $0,1$ моль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $0,1$ моль NH_3 , добавить $0,1$ моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Ответ: а) да; б) нет; в) нет; г) да.

2.2 Комплексо- и комплексонометрия

2.2.1 Вопросы

1 Охарактеризуйте комплексы металлов с неорганическими лигандами (SCN^- , CN^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , H_2O_2) и их использование в химическом анализе.

2 Назовите важнейшие неорганические титранты в комплексонометрии.

3 Охарактеризуйте сущность и применимость методов: а) меркуриметрии; б) фторидометрии; в) цианидометрии.

4 Охарактеризуйте основные свойства комплексных соединений металлов с органическими лигандами (оксикислоты, красители типа ализарина, амины, S-содержащие лиганды, азо-реагенты и др.). Какими методами проводится химический анализ при использовании комплексных соединений с органическими лигандами? Какие преимущества имеют органические лиганды перед неорганическими в различных методах анализа?

5 Какими функционально-аналитическими группами (ФАГ) характеризуются органические лиганды? Приведите примеры их комплексов с основными группами катионов.

6 Приведите примеры катионных, нейтральных, анионных комплексных соединений.

7 Как природа металла определяет выбор реагента-лиганда? Какие теории, концепции существуют для объяснения этого?

8 Какие органические реагенты образуют окрашенные растворимые комплексные соединения, используемые в химическом анализе? Приведите примеры.

9 Какими методами возможно проводить анализ объекта, в котором содержатся компоненты, образующие окрашенные комплексные соединения с аналитическим реагентом: а) растворимые в воде; б) нерастворимые в воде?

10 При определении никеля с диметилглиоксимом можно использовать методы прямой и дифференциальной фотометрии. Какой метод предпочтительнее, если оказалось, что исследуемый раствор имеет оптическую плотность >1 ?

11 Почему при фотометрическом определении железа(III) с сульфосалициловой (салициловой) кислотой следует придерживаться определенного (какого?) значения рН раствора?

12 Предложите оптимальные условия (I,C) для фотометрического определения титана в виде комплекса с перо-ксидом водорода ($\epsilon = 720$).

13 Что такое комплексонометрия? Назовите основные титранты, используемые в комплексонометрии.

14 Какие стандартные вещества используются при установлении концентрации рабочего раствора ЭДТА или трилона Б?

15 Какими методами можно стандартизировать раствор ЭДТА? Как готовят раствор ЭДТА?

16 Приведите графическую формулу ЭДТА. Определите дентатность?

17 Какова стехиометрия комплексов ЭДТА? Приведите графические формулы комплексов ЭДТА с 2-3 – зарядными ионами металлов.

18 На рис. 2.2.1 представлены спектры поглощения эриохромового черного Т и его комплекса с магнием. При какой длине волны наиболее целесообразно проводить титрование магния с ЭХЧТ фотометрическим методом? Почему?

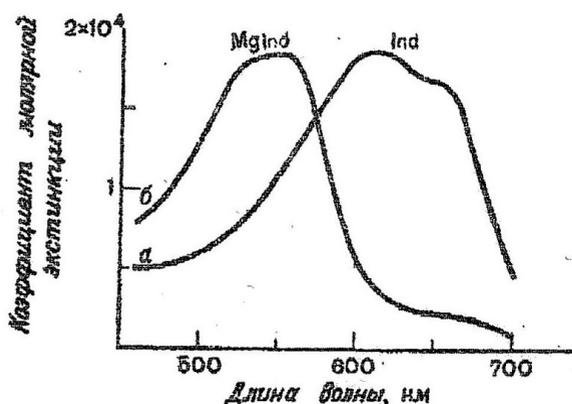


Рис. 2.2.1. Кривые светопоглощения эриохромового черного Т и его комплекса с ионами магния при pH 9,8

19 Напишите уравнения реакций образования протонированных, нормальных и гидроксокомплексов ЭДТА.

20 Как рассчитываются молярные массы эквивалентов ионов металлов в их реакциях с ЭДТА?

21 Каким значением массы моля эквивалента нужно пользоваться при вычислении результатов определения с помощью ЭДТА (трилона Б): а) магния в слабощелочной среде; б) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в щелочной среде; в) BaSO_4 .

22 Напишите формулу для расчета содержания (в %) определяемого элемента в навеске образца по результатам титрования

титрованным раствором комплексона: а) методом отдельных навесок; б) методом пипетирования.

23 Почему в комплексонометрии необходимо учитывать влияние рН раствора?

24 Почему при титровании ЭДТА кислотность раствора поддерживают с помощью буферных растворов?

25 Как учитывают кислотность раствора в комплексонометрических титрованиях?

26 Можно ли оттитровать комплексом III следующие ионы: а) кобальт(II) при рН=3; б) железо(II), в) марганец (II) при рН=4; г) железо (III) при рН=4; д) кальций при рН=5?

27 Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} проводят в щелочной среде? Какой аналитический прием используют для предупреждения образования осадков гидроксидов металлов в этом случае?

28 Какие катионы титруют ЭДТА при рН=2, рН=5, рН=10? Как устанавливают нужное значение рН?

29 Можно ли оттитровать трилоном Б ионы:

а) никель(II) в аммонийном буфере (рН=10) в присутствии магния, кальция, стронция, бария? В ацетатном буфере?

б) алюминий, кадмий, кобальт(II), медь (II) в присутствии ионов ЦЗМ при рН=5?

в) при каком значении рН можно оттитровать ионы железа(III), висмута(III), индия(III), ванадия (III) в присутствии ионов кобальта(II), меди(II), цинка(II)?

30 Качественно оцените устойчивость комплексов металлов с ЭДТА и комплексов тех же катионов с другими лигандами.

31 Какой нижний предел $\beta_{\text{МЭДТА}}$ при определении возможности титрования?

32 Какой константой устойчивости (β^T , β^P , β^Y) обычно пользуются при комплексонометрическом титровании?

33 Охарактеризуйте преимущества и недостатки комплексонометрии по сравнению с другими методами комплексонометрии и по сравнению с другими титриметрическими методами.

34 Насколько хорошо реакции, происходящие при комплексонометрическом титровании, удовлетворяют перечню требований, предъявляемых к титриметрическим реакциям?

35 Какими мерами можно повысить селективность хелатометрии комплексонометрии? Приведите примеры.

36 При определении марганца(II) с помощью ЭДТА какими реагентами можно замаскировать Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II)?

37 Назовите четыре способа комплексонометрического титрования.

38 В каких случаях возможно прямое титрование? Приведите примеры.

39 Назовите причины использования метода обратного титрования. Какие титранты используются в этом методе? Катионы каких металлов определяют методом обратного титрования?

40 Используя представленную на рис. 2.2.2 графическую зависимость показателя маскирования от pH для алюминия в 0,1 М растворе фторид-ионов, сделайте вывод: можно ли определить ионы цинка или меди в присутствии ионов алюминия титриметрически с помощью ЭДТА, замаскировав алюминий фторид-ионами. Если можно, то при каких значениях pH это более надежно?

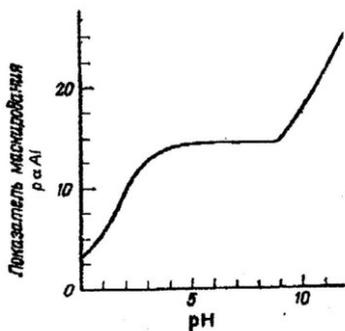


Рис. 2.2.2. Зависимость показателя маскирования от pH для Al в 0,1 М растворе F⁻

замаскировав алюминий фторид-ионами. Если можно, то при каких значениях pH это более надежно?

41 Объясните сущность комплексонометрического титрования по методу вытеснения, приведите его примеры. Какие реагенты применяются в этом методе?

42 Объясните сущность алкалиметрической комплексонометрии. Какие индикаторы и титранты используются в этом методе?

43 Составьте алгоритм методики для прямого или косвенного определения сульфата (фосфата) с использованием титрования раствором ЭДТА.

44 Как определяют жесткость воды с помощью трилона Б? Приведите расчетные формулы, укажите индикаторы.

45 Охарактеризуйте особенности определения ионов комплексонометрическим методом: а) кобальта; б) никеля; в) свинца; г) кадмия; д) цинка; е) железа; ж) свинца их осадка PbSO₄; з) магния из осадка Mg₂P₄O₇.

46 В каких условиях проводят: а) титрование ионов кальция раствором ЭДТА; б) титрование железа(III) раствором ЭДТА; укажите

состав комплекса железа с сульфосалициловой кислотой; в) определение кальция и магния при совместном присутствии; г) определение алюминия; объясните необходимость обратного титрования. Почему реакцию с ЭДТА проводят при нагревании? д) определение сульфат-иона в присутствии кальция и магния.

47 Охарактеризуйте возможности кулонометрического титрования в комплексонометрии. Напишите уравнение реакции, генерирующей титрант за счет разрядки добавляемого в раствор комплекса $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$ на ртутном электроде.

48 Почему электрод $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ получил в потенциометрии название универсального? Каковы возможности использования потенциометрии в комплексонометрическом титровании?

49 Как влияет присутствие ЭДТА на растворимость осадков? Приведите примеры.

50 Как влияет присутствие ЭДТА на окислительно-восстановительные свойства редокс-пары? Приведите примеры. Объясните возможность использования раствора ионов железа(II) как титранта-восстановителя в присутствии ЭДТА для определения йода, ионов меди(II), железа(III).

51 В каких координатах строятся кривые комплексонометрического титрования?

52 Какая константа устойчивости комплексоната (β^T , β^P , β^Y) должна приниматься во внимание при расчете кривой титрования?

53 Какие побочные химические реакции наиболее характерны при вычислении условных констант устойчивости?

54 Какие факторы влияют на величину скачка титрования? Как зависит величина скачка на кривой титрования в комплексонометрии от температуры, константы устойчивости комплексоната, концентрации растворов, pH среды?

55 В каком случае величина скачка титрования окажется наибольшей и в каком наименьшей, если титруют раствором трилона Б: а) 0,01 М растворы MnSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 ; б) 0,1 М и 0,01 М растворы ZnSO_4 ?

56 Вывести формулу для расчета рМ при титровании 0,01 М раствора CaCl_2 0,01 М раствором трилона Б, если определяемое вещество оттитровано на 99,9; 100,0; 100,1 %?

57 Охарактеризуйте влияние на вид кривой комплексонометрического титрования pH раствора, присутствия посторонних веществ.

58 Рассчитать и построить кривые титрования: а) 50,0 см³ Ca²⁺ (0,01 М) – ЭДТА (0,01 М) при pH=10; б) 0,01 М Sr²⁺ – 0,02 М ЭДТА при pH=11; в) 25,0 см³ 0,04 М Co²⁺ – 0,05 М ЭДТА при pH=9,0 (NH₃+NH₄⁺) при [NH₃]=0,04 М; г) 25,0 см³ 0,02 М Ni²⁺ – 0,01 М ЭДТА при pH=10,0 (NH₃+NH₄⁺) при [NH₃]=0,1 М; д) 0,1 н. NiCl₂ – 0,1 н. раствором KCN.

59 При какой разнице в константах устойчивости комплексонов можно зафиксировать на кривой титрования несколько скачков титрования (при анализе смесей солей)?

60 Начертить кривые фотометрического титрования в координатах «А – V, см³» и привести конкретные примеры для следующих случаев: а) определяемый компонент и титрант не поглощают, а продукт реакции поглощает свет; б) определяемый компонент поглощает, а титрант и продукт реакции не поглощают свет; в) определяемый компонент и титрант поглощают, а продукт реакции не поглощает свет, поглощает только титрант.

61 ЭДТА вытесняет висмут(III) из его комплекса с тиомочевинной: $\text{Bi}(\text{Thio})_6^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{BiY}^- + 6\text{Thio} + 2\text{H}^+$.

Представьте форму кривой фотометрического титрования основанного на этом процессе, зная, что комплекс висмута(III) с тиомочевинной – единственный компонент системы, поглощающий свет при выбранной длине волны 465 нм.

62 Какую форму имеют кривые кондуктометрического титрования ионов металлов трилоном Б: а) в отсутствии буфера; б) в присутствии буфера?

63 Какой вид имеет кривая амперометрического титрования висмута(III) раствором ЭДТА, если на катоде при E= -0,2 В (отн. нас.к.э.) восстанавливается только Bi(III)?

64 Какой вид имеет кривая амперометрического титрования магния(II) раствором ЭДТА, если на катоде при E= -1,6 В (отн. нас.к.э.) восстанавливается только титрант?

65 Какие типы индикаторов используются в комплексонометрических титрованиях? Назовите их группы.

66 Охарактеризуйте комплексонометрические индикаторы специфического действия.

67 Что такое металлохромные индикаторы?

68 Напишите равновесия в растворе металлохромного индикатора.

69 Каким требованиям должно удовлетворять вещество, рекомендуемой в качестве металлохромного индикатора?

70 При визуальном титровании комплексом смеси катионов в присутствии металлохромного индикатора затруднительно заметить несколько точек эквивалентности, даже в том случае, если $\beta M^I Y \gg \beta M^{II} Y$. Причина заключается в том, что Ind, выделяющийся из комплекса $[M^I Ind]$, не является свободным, а вступает в реакцию с ионами M^{II} , образуя комплекс $[M^{II} Ind]$, окрашенный сходно с $[M^I Ind]$. Человеческий глаз не в состоянии заметить превращение $[M^I Ind] \rightarrow [M^V Ind]$. Подобрав соответствующую длину волны фотоэлектрического прибора, можно зафиксировать две т.э. На рис. 2.2.3 представлена кривая титрования смеси Mg^{2+} и Zn^{2+} $5 \cdot 10^{-2}$ М раствором ЭДТА при $pH=9,7$ (аммонийный буфер) в присутствии эриохромового черного Т ($\lambda=520$ нм). На рис. 2.2.4 представлены спектры поглощения ЭХЧТ и его комплексов с магнием и цинком. Объясните порядок титрования и ход кривой титрования.

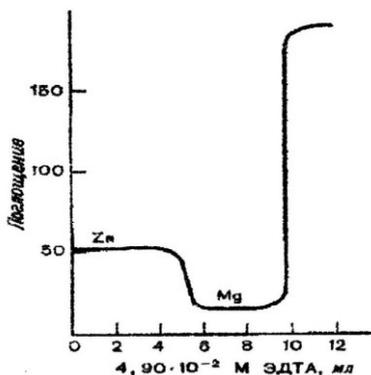


Рис.2.2.3 Титрование Zn(II) и Mg(II) 0,05 М раствором ЭДТА при pH 9,7 (аммиачный буфер). Индикатор - ЭХЧТ, λ 520 нм

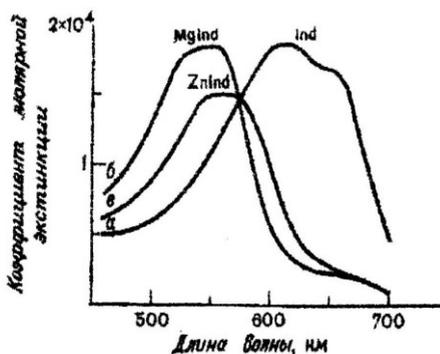


Рис. 2.2.4 Молярные коэффициенты светопоглощения ЭХЧТ и его комплексов с Mg(II) и Zn(II) при pH 9,7

71 Приведите примеры универсальных и специфических металлохромных индикаторов.

72 Охарактеризуйте эриохром черный Т, мурексид, пиридилазорезорцин, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, (назовите ФАГ, отношение к кислотности раствора, область рМ перехода окраски, показател титрования).

73 Как для комплексонометрического титрования подбирают индикаторы?

74 Что такое показатель титрования металлохромного индикатора? Интервал перехода?

75 Покажите, что в точке конца титрования (т.к.т) $pM = \lg \beta_{M_{\text{Ind}}}$.

76 В условиях титрования цинка(II) трилоном (аммонийный буфер; $pH=9,26$ в т.э. $pZn=11,78$) реакция катионов цинка с эриохромчерным Т протекает по уравнению: $Zn^{2+} + H_{\text{Ind}}^{2-} \rightleftharpoons Zn_{\text{Ind}}^{-} + H^{+}$. По известным данным о $K_{H_{\text{Ind}}^{2-}} = 2,51 \cdot 10^{-12}$ и $\beta_{Zn_{\text{Ind}}^{-}} = 7,95 \cdot 10^{12}$ рассчитайте константу этого равновесия и значение pZn в т.к.т., когда $[Zn_{\text{Ind}}^{-}]/[H_{\text{Ind}}^{2-}] = 1:10$. Сделайте заключение о пригодности ЭХЧТ для комплексонометрического определения цинка в данных условиях. Рассчитайте индикаторную ошибку (ответ: $pZn_{\text{т.к.т.}} = 11,56$).

77 Чем объясняется неустойчивость водных растворов эриохромчерного Т? В настоящее время более перспективным считается кальмагит, растворы которого могут без изменения храниться годами. Дайте ответ, сравнив формулы ЭХЧТ и кальмагита.

78 Объясните пригодность металлохромных индикаторов с точки зрения соотношения констант устойчивости комплексов с индикатором и титрантом.

79 Что такое блокировка индикатора?

80 Для достижения низкой погрешности титрования рекомендуется подбирать индикатор таким образом, чтобы $\beta^Y(M_{\text{Ind}}) > 10^4$. Какой эффект будет наблюдаться, если константа устойчивости $M_{\text{Ind}} \beta < 10^4$?

81 Рингб для расчета индикаторной ошибки комплексонометрического титрования предложил формулу: $[4,6 \cdot \Delta pM / (C_M \cdot \beta_{ML}^0)^{1/2}] \cdot 100\%$. Пользуясь ей, покажите, какую величину имеет Ind-ошибка, если комплекс ML имеет минимально допустимую величину $\beta = 10^7$, концентрация M в растворе является стандартной (0,01 M) и индикатор подобран таким образом, что расхождение между показателями $pM_{\text{т.э.}}$ и $pM_{\text{т.к.т.}}$ составляет 0,5 ед. ($\Delta pM = \pm 0,5$).

82 Учитывая, что обычно считают допустимым $\Delta pM = \pm 0,5$, рассчитайте индикаторную ошибку титрования трилоном Б ($pH = 3$) 10^{-3} M раствора Al(III).

83 Что такое диаграмма $pM - pH$? Как их строят?

84 Постройте диаграмму $pM - pH$ для титрования 0,1 M $ZnCl_2$ 0,1 M раствором ЭДТА: а) в присутствии мурексида $\lg \beta_{Zn_{\text{Ind}}} = 3$;

б) в присутствии ЭХТ в аммонийном растворе $[\text{NH}_3]=0,1$ $\lg\beta_{\text{ZnInd}} = 12,9$.

85 Проанализируйте представленные на рис. 2.2.5 и 2.2.6 диаграммы рМ-рН; охарактеризуйте условия титрования указанных элементов с помощью ЭДТА в присутствии приведенных индикаторов:

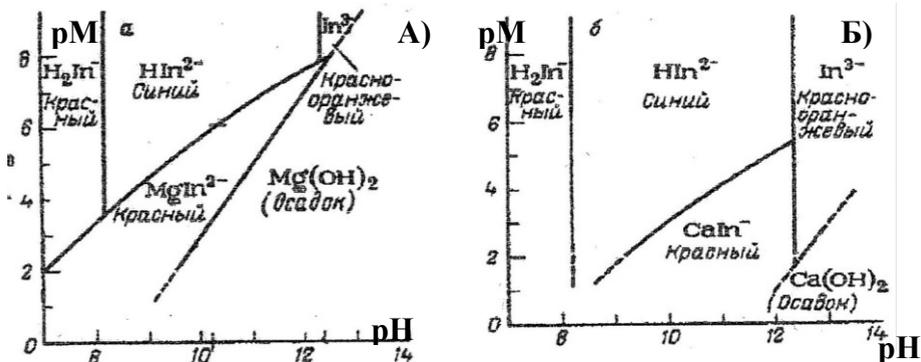


Рис. 2.2.5. Диаграмма рМ - рН для системы М(II) –кальмагит:

А) М - Mg; Б) М - Ca

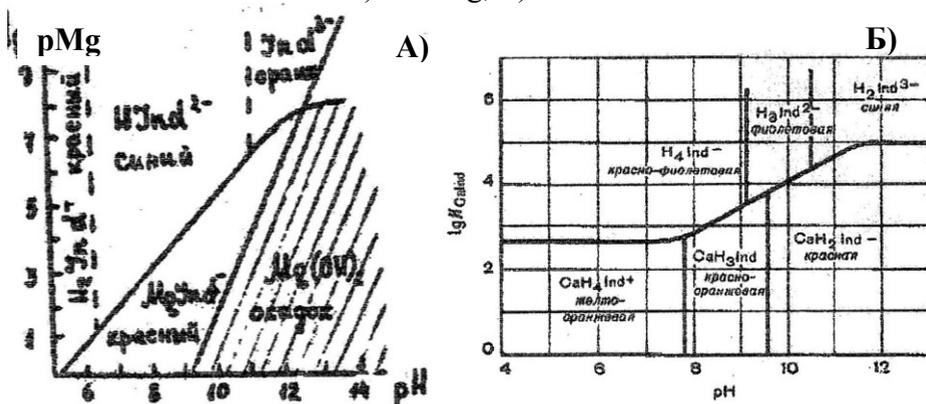


Рис. 2.2.6. Изменение окраски индикатора

А) эриохромового черного Т при определении

Б) мурексиды при определении Ca^{2+}

2.2.2 Задачи

1 Стандартный раствор хлорида кальция был приготовлен растворением 0,2000 г х.ч. карбоната кальция в хлороводородной кислоте. Раствор прокипятили для удаления оксида углерода(IV) и разбавили до 250,0 см³ в мерной колбе. Для стандартизации раствора ЭДТА взяли аликвотную часть раствора хлорида кальция 25,00 см³ и титровали при рН 10. На титрование потребовалось 22,62 см³ раствора ЭДТА. Рассчитайте концентрацию раствора ЭДТА. **Ответ: 0,008832 М.**

2 Для установки титра раствора трилона Б взята навеска массой 0,3324 г стандартного образца сплава, содержащего 98,24% цинка, и после его растворения переведена в мерную колбу емкостью 200,0 см³. На титрование 20,0 см³ полученного раствора расходуется 18,5 см³ раствора трилона Б. Вычислить: а) нормальность раствора трилона Б; б) молярность раствора трилона Б; в) поправочный коэффициент к ближайшей округленной нормальности; г) T_{трилона Б}; д) T_{трилона Б / Zn}.

Ответ: а) 0,05411 н.; б) 0,02705 М; в) 1,0827; г) 0,01007 г/см³; д) 0,001709 г/см³.

3 Какова молярность и поправочный коэффициент раствора ЭДТА, если на титрование 25,0 см³ раствора, полученного при растворении 3,1281 г цинка в мерной колбе емкостью 1,0 дм³, его израсходовано 23,8 см³. **Ответ: 0,05025 М; 1,005 к 0,05 М.**

4 Концентрация рабочего раствора трилона Б была установлена по раствору, содержащему в 1,0 дм³ 24,00 г Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O. На титрование 10,0 см³ этого раствора пошло 10,3 см³ раствора трилона Б. Рассчитайте нормальность, титр по Fe₂O₃, титр по CaO рабочего раствора трилона Б.

Ответ: 0,09650 н.; 0,003855 г/см³; 0,001936 г/см³.

5 Разбавили 1,00 см³ раствора никеля(II) аммиачным буферным и дистиллированной водой и раствором, а затем обработали 15,00 см³ 0,0100 М раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали 0,01500 М стандартным раствором хлорида магния. На титрование потребовалось 4,73 см³ последнего. Рассчитайте исходную концентрацию раствора никеля (II). **Ответ: 0,08440 М.**

6 Для установления точной концентрации ~0,2 н. раствора трилона Б располагают стандартным образцом сплава с содержанием цинка 86,00% и бюреткой объемом 25,0 см³. Какой массы следует взять навеску сплава для титрования методом отдельных навесок?

Ответ: 0,19 г.

7 Какую навеску трилона Б следует взять для приготовления: а) 150,0 см³ 0,0100 н. раствора для титрования в присутствии аммонийного буфера; б) 200,0 см³ раствора с титром по стронцию равным 0,000880 г/см³? **Ответ: а) 0,4652 г; б) 0,3741 г.**

8 Какую навеску MgSO₄·7H₂O нужно взять для установки титра примерно 0,02 М раствора трилона Б способом отдельных навесок и способом пипетирования (объем колбы 250,0 см³)?

Ответ: 0,123 г; 1,23 г.

9 Какую навеску цинковой руды, содержащей около 15% цинка, следует взять для анализа, чтобы после растворения и отделения мешающих примесей цинк(II) оттитровался $20 \text{ см}^3 0,1 \text{ М}$ трилона Б?

Ответ: 0,87 г.

10 Молярный коэффициент поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой при длине волны 416 нм равен 4000. Определить, какую навеску $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 50 см^3 воды, чтобы из 5 см^3 этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 см^3 был получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была бы 1,5.

Ответ: 0,236 мг.

11 Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до $100,0 \text{ см}^3$. К $5,0 \text{ см}^3$ раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до $50,0 \text{ см}^3$ и фотометрируют при $l=1,0 \text{ см}$, $\lambda=470 \text{ нм}$, ($\epsilon=1,3 \cdot 10^4$). Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности 0,435 и приблизительная массовая доля никеля в стали (%) равна: а) 0,5%; б) 1,0%; в) 5,0%.

Ответ: а) 0,3928 г; б) 0,1964 г; в) 3,0393 г.

12 Для определения железа(III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу емкостью $100,0 \text{ см}^3$, добавляют необходимые реактивы и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность при $\lambda=420 \text{ нм}$ ($\epsilon=6,0 \cdot 10^3$) и тол-

Вариант	1	2	3
$\omega(\text{Fe}), \%$	0,001	0,005	0,010
$l, \text{ см}$	5	3	1
Ответ (г)	8,0978	2,6993	4,0489

щине кюветы 1 см. Рассчитать массу навески кислоты для анализа по приведенным в таблице данным, если оптимальное значение оптической плотности 0,435.

13 Рассчитать определяемый минимум меди по реакции с диэтилдитиокарбаматом (состав комплекса CuR) при $\lambda=436 \text{ нм}$, толщине поглощающего слоя $l=5 \text{ см}$ и минимальном объеме окрашенного раствора $V=25 \text{ см}^3$. Молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения $\epsilon_{436}=12800$. Минимальная величина оптической плотности, измеряемая прибором, равна 0,005. **Ответ: 0,125 мкг.**

14 Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе для длины волны 295 нм равен 31600. Какое минимальное содержание Be (в %) можно определить в навеске 1 г, растворенной в 50 см^3 , в кювете с толщиной 5 см, принимая минимальный отсчет по шкале оптической плотности фотоколориметра

0,025? В окрашенном соединении на атом бериллия приходится одна молекула ацетилацетона.

Ответ: $7,15 \cdot 10^{-6} \%$.

15 Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди(II) в тетрахлориде углерода при $\lambda=550$ нм равен $4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю меди (в %) можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г. получают $25,0 \text{ см}^3$ раствора дитизоната в CCl_4 и измеряют минимальную оптическую плотность 0,020 в кювете с толщиной 5 см?

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \%$.

16 Молярный коэффициент светопоглощения комплекса $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ в изоамиловом спирте при $\lambda=475$ нм равен $1,5 \cdot 10^4$. Вычислить минимальную массовую долю (в %) молибдена в почве, которую можно определить этим методом, если из навески почвы массой 20,00 г извлекают молибден в $200,0 \text{ см}^3$ оксалатного буферного раствора. Отбирают $150,0 \text{ см}^3$ фильтрата и после соответствующей обработки экстрагируют образующийся $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ $15,0 \text{ см}^3$ изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете с толщиной 3,0 см. Минимальную оптическую плотность принимают 0,020. **Ответ: $4 \cdot 10^{-6} \%$.**

17 В две мерные колбы вместимостью $100,0 \text{ см}^3$ поместили по $V \text{ см}^3$ сточной воды. В одну колбу добавили $10,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора CuSO_4 ($T_{\text{Cu}}=0,001000$). В обе колбы ввели растворы рубеановодородной кислоты и аммиака, разбавили до метки водой. При фотометрировании растворов получили оптические плотности A_x и $A_{x+\text{ст.}}$. Определить концентрацию (г/дм^3) меди в сточной воде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
$V, \text{ см}^3$	10,0	20,0	30,0	40,0
A_x	0,240	0,280	0,320	0,400
$A_{x+\text{ст.}}$	0,380	0,420	0,460	0,540
Ответ:	1,71	1,00	0,76	0,71

18 Сколько миллиграммов KCN находится в растворе, на титрование которого до появления исчезающей мути требуется $26,05 \text{ см}^3$ 0,1015 н. раствора AgNO_3 ? **Ответ: 344 мг.**

19 После растворения 0,250 г стали раствор разбавили до $100,0 \text{ см}^3$. В три колбы емкостью $50,0 \text{ см}^3$ поместили по $25,0 \text{ см}^3$ этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг титана, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора

относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{x+ст.} = 0,650$; $A_x = 0,250$. Рассчитать массовую долю титана (%) в стали.

Ответ: 0,50 %.

20 Навеску стали массой 0,250 г растворили в мерной и азотной кислотах и раствор разбавили до 100,0 см³. К 250,0 см³ полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода и фосфорную кислоту, а затем разбавили до 50,0 см³. Оптическая плотность полученного раствора желтого цвета равняется 0,22. К другой порции 25,0 см³ полученного раствора добавили раствор, содержащий 0,20 мг титана, пероксид водорода и фосфорную кислоту, а затем также разбавили до 50,0 см³. Оптическая плотность этого раствора равнялась 0,50. Определить содержание (в %) титана в стали. **Ответ: 0,26 %.**

21 Образец стекла массой 3,0340 г перевели в раствор и объем раствора довели до 100,0 см³. Аликвоту 20,0 см³ оттитровали 7,06 см³ 0,005 М трилона Б. Определить массовую долю (в %) железа в стекле.

Ответ: 0,32 %.

22 На титрование 50,0 см³ раствора, содержащего железо(II) и железо(III), потребовалось 13,7 см³ 0,01200 М раствора ЭДТА при pH 2,0 и 29,6 см³ при pH 6,0. Выразите концентрацию железа(II) и железа(III) в мг/см³. **Ответ: 0,213, 0,184.**

23 При анализе оксида цинка на присутствие свинца навеска массой 0,3141 г растворена в азотной кислоте. Раствор количественно перенесен в мерную колбу емкостью 100,0 см³ и разбавлен водой до метки. На титрование 10,0 см³ этого раствора в присутствии эриохрома черного в аммиачной среде израсходовано 36,7 см³ 0,01000 М раствора трилона Б. На титрование другой порции раствора (20,0 см³) после добавления цианида калия для маскирования цинка расходуется 2,3 см³ раствора трилона Б той же концентрации. Вычислить содержание свинца и цинка в образце оксида. **Ответ: Zn -74,10%; Pb - 7,25 %.**

24 Для определения общей жесткости V см³ воды оттитрованы V₁ см³ раствора трилона Б с известной концентрацией C (н.). Рассчитайте общую жесткость образцов воды (м-экв/л) для вариантов:

Вариант	V	V ₁	C	Ответ:
1	100,0	15,4	0,04670	7,50
2	200,0	12,6	0,02; K=1,1260	1,47
3	200,0	18,75	T = 0,009304 г/см ³	4,09
4	200,0	14,8	T _{тр.Б/СаО} = 0,001402 г/см ³	3,70

25 На титрование 50,0 см³ воды израсходовано 19,4 см³ трилона Б (T_{тр.Б/Са} = 0,0004008 г/см³). Для определения постоянной жесткостью

100,0 см³ воды прокипятили, перенесли в мерную колбу емкостью 200,0 см³ и осадок отфильтровали. На титрование 100,0 см³ фильтрата израсходовано 17,3 см³ раствора трилона Б. Вычислить устранимую и постоянную жесткость воды (в мэкв/л). **Ответ: 6,92 и 0,84.**

26 При определении жесткости воды V см³ ее оттитровали трилоном Б, израсходовав V₁ см³ раствора трилона с известной концентрацией. На титрование V₂ см³ воды израсходовано V₃ см³ титрованного раствора соляной кислоты. Рассчитайте общую, карбонатную и некарбонатную жесткость воды для номеров вариантов 1 и 2:

№	V	V ₁	C _{трилон Б} , г/см ³	V ₂	V ₃	C _{HCl}
1	100	11,20	T = 0,009300	100	4,88	T = 0,002010 г/см ³
2	50	14,02	T _{тр.Б/СаО} = 0,001360	100	16,2	0,05 н.; K = 1,1544

Ответ: 1) 5,60; 2,69; - ; 2) 13,60; - ; 4,25.

27 Для определения ионов SO₄²⁻ в растворе хлорида натрия 5,0 см³ пробы обработали 20,0 см³ 0,1 н. BaCl₂ (K = 1,0240) и раствор разбавили в мерной колбе емкостью 250,0 см³. Осадок отфильтровали, а на титрование 20,0 см³ фильтрата, содержащего избыток BaCl₂, израсходовали 4,98 см³ 0,1 н. раствора трилона Б (K = 0,72822). Вычислить содержание ионов SO₄²⁻ в рассоле (в г/дм³). **Ответ: 1,94.**

28 Мочу, собранную в течение 24 часов, разбавили точно до 2 дм³. После буферирования раствора до pH=10 оттитровали 10,0 см³ полученного раствора, затратив 26,8 см³ 0,003470 М раствора ЭДТА. Из второй порции объемом 10,0 см³ выделили кальций в виде СаС₂О₄ (тв.), растворили осадок в кислоте и оттитровали, затратив 11,6 см³ раствора ЭДТА. Принимая, что нормальное содержание магния составляет 15–300 мг, а кальция – 50–400 мг, определите, попадет ли образец в эти интервалы.

Ответ: 322 мг Са²⁺, 257 мг Mg²⁺.

29 На титрование 100,0 см³ жесткой воды в присутствии индикатора хромогена черного (pH=9-10) израсходовано 19,2 см³ 0,05 н. раствора трилона Б (K=1,025). На титрование 50,0 см³ той же воды в присутствии индикатора мурексида (pH=12) израсходовано 8,0 см³ трилона Б. Определить содержание магния в воде (в мг/дм³ и мэкв/дм³).

Ответ: 19,94 мг/дм³ и 1,64 мэкв/дм³.

30 Для определения Са²⁺ и Mg²⁺ в рассоле хлорида натрия взяли две пробы по 10,0 см³ и разбавили водой примерно до 100 см³. На титрование ионов Са²⁺ в первой пробе в щелочной среде в присутствии мурексида израсходовали 15,25 см³ 0,05 н. раствора трилона Б (K=0,7590). На титрование ионов Са²⁺ и Mg²⁺ во второй пробе в присутствии хромогена черного ET-00 израсходовано 22,4 см³ того же

раствора трилона Б. Вычислить содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в граммах на литр рассола. **Ответ: 1,36 г Ca^{2+} и 0,33 г Mg^{2+} .**

31 На титрование Ca^{2+} в 100,0 см³ жесткой воды в присутствии индикатора мурексида израсходовано 12,6 см³ раствора трилона Б ($T_{\text{тр.Б}} = 0,009305 \text{ г/см}^3$). Для определения общей жесткости на титрование 50,0 см³ воды в присутствии хрома синего кислотного израсходовано 7,5 см³ того же раствора трилона Б. Вычислить общую жесткость воды и содержание в ней магния (в мэкв/дм³). **Ответ: 7,5 и 1,2.**

32 К навеске известняка массой 0,5021 г, растворенной в соляной кислоте, добавлен аммиак для осаждения алюминия и железа. Фильтрат, полученный после отделения гидроксидов, разбавили водой до 500,0 см³. На титрование 20,0 см³ этого раствора в присутствии эриохрома черного при pH=9,3 израсходовано 23,5 см³ 0,01500 н. раствора трилона Б. На титрование другой пробы раствора (20,0 см³) в сильнощелочной среде в присутствии мурексида пошло 19,4 см³ трилона Б. Рассчитать содержание (%) карбонатов магния и кальция в известняке.

Ответ: 12,9% MgCO_3 ; 72,51% CaCO_3 .

33 При определении магния в пробе воды объемом $V \text{ см}^3$ кальций осадили в виде CaC_2O_4 и отфильтровали осадок. На титрование фильтрата с промывными водами израсходовали $V_1 \text{ см}^3$ трилона Б известной концентрации C . Вычислить содержание магния (в мэкв/дм³) в анализируемой воде:

Вариант	V	V_2	C	Ответ:
1	200,0	5,65	0,05 н. $K=1,046$	1,480
2	100,0	3,25	$T=0,008800 \text{ г/см}^3$	1,537
3	150,0	4,18	$T_{\text{тр.Б/СаО}}=0,001402 \text{ г/см}^3$	1,393

34 При определении жесткости воды по магнию в $V \text{ см}^3$ воды кальций осадили в виде CaC_2O_4 и раствор вместе с осадком перевели в мерную колбу емкостью $V_1 \text{ см}^3$. Осадок отфильтровали, а из фильтрата взяли аликвоту объемом $V_2 \text{ см}^3$ и оттитровали ее раствором трилона Б известной концентрации, израсходовав $V_3 \text{ см}^3$. Определить содержание Mg^{2+} (в мэкв/дм³):

Вариант	V	V_1	V_2	V_3	C	Ответ
1	200	500	100	3,18	0,025 М; $K=0,8790$	1,747
2	100	200	100	2,48	$T_{\text{тр.Б/МгО}}=0,0008150$	2,010

35 Амперометрически можно титровать металлы в их смеси раствором ЭДТА. В полярографическую ячейку перенесли точно 50,0 см³ раствора, содержащего 0,1 М аммиака, 0,1 М нитрата аммония и неизвестное количество меди(II) и кальция(II), установив потенциал ртутного капающего электрода равным -0,25 В относительно нас.к.э.,

при котором восстанавливается только аммиачный комплекс меди(II). Из микробюретки добавляли раствор ЭДТА и измеряли диффузионный ток после добавления каждой порции титранта. После достижения первой точки эквивалентности потенциал РКЭ изменили до 0 В относительно нас.к.э., при котором ЭДТА дает анодную волну. Затем продолжали добавлять титрант и измерять диффузионный ток. Результаты титрования приведены ниже:

V(ЭДТА), см ³	Диффузионный ток, мкА	V(ЭДТА), см ³	Диффузионный ток, мкА
0	23,8	2,20	2,3
0,50	18,9	2,55	0,3
0,90	15,0	2,95	0,3
1,25	11,6	3,35	0,3
1,70	7,2	3,70	0,3
(потенциал изменен до 0 В относительно нас.к.э.)			
3,70	-0,5	5,25	-0,5
4,10	-0,5	5,90	-1,8
4,45	-0,5	6,15	-3,1
4,85	-0,5	6,55	-5,1
		6,90	-6,9

Рассчитайте содержание (в мг) меди(II) и кальция(II) в растворе.

Ответ: 13,83 и 11,74 соответственно.

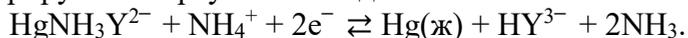
36 Определить содержание (г/дм³) NiSO₄·7H₂O и Na₂SO₄·10H₂O в никелевом электролите, если на 5,0 см³ электролита при титровании расходуется 15,0 см³ 0,04500 М раствора комплексона III. К 2,5 см³ электролита добавлено 30,0 см³ 0,1000 н. раствора Pb(NO₃)₂, после отделения осадка PbSO₄ в фильтрате ионы никеля(II) и избыток свинца(II) оттитрованы 20,2 см³ 0,04500 М раствора комплексона III.

Ответ: 37,92 и 76,19 соответственно.

37 Рассчитать массовую концентрацию (в г/дм³) цианида натрия в электролите, 5,0 см³ которого разбавили в мерной колбе до 50,0 см³. На титрование аликвотной части объемом 5,0 см³ затрачено в реакции с образованием Ag(CN)₂⁻ до появления исчезающей мути 4,45 см³ 0,0944 М раствора AgNO₃.

Ответ: 41,2.

38 Для кулонометрического определения содержания кальция в воде к пробе объемом 25,0 см³ добавили избыток HgNH₃Y²⁻. Анион ЭДТА генерируется на ртутном катоде:



Для достижения конечной точки титрования пропускали ток в 20,1 мА в течение 2 мин. 56 с. Рассчитайте содержание CaCO_3 (в мг/дм³) в анализируемой воде. **Ответ: 74,3.**

39 Кальций в растворе оттитровали ионами ЭДТА, которые генерировались в кулонометрической ячейке из этилендиаминтетраацетаного комплекса. Конец реакции установили потенциометрически. Вычислить массу (в мкг) кальция в растворе, если титрование велось при силе тока 1 мА в течение времени t с (в генерировании 1 моль ЭДТА участвуют 2 электрона) для вариантов:

Вариант	1	2	3	4
I, мА	3,0	4,0	5,0	6,0
t, с	65	80	100	120
Ответ:	40,5	66,5	103,7	149,5

40 Навеску сплава массой m г растворили и после соответствующей обработки ионы Cu^{2+} оттитровали ЭДТА спектрофотометрическим методом при $\lambda=620$ нм. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю меди (в %) в сплаве по следующим данным:

Вариант	Навеска m, г	$C_{\text{ЭДТА}}$ M	Оптическая плотность раствора после добавления ЭДТА объемом (см ³)					
			1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
1	0,5112	0,09842	0,160	0,250	0,350	0,440	0,450	0,450
2	0,9968	0,1014	0,185	0,280	0,385	0,485	0,525	0,525
3	0,2112	0,5215	0,100	0,190	0,275	0,350	0,350	0,350

Ответ: 1) 5,02; 2) 2,84; 3) 6,07.

41 Определить содержание (в %) карбоната натрия, если к навеске образца массой 0,2458 г после растворения добавлено 20,0 см³ 0,045 M раствора MgSO_4 и после отделения осадка избыток MgSO_4 оттитровали 15,0 см³ раствора комплексона III. Известно, что 1 см³ $\text{MgSO}_4 \sim 1,25$ см³ ЭДТА. **Ответ: 15,52.**

42 Ниже приведены данные спектрофотометрического титрования 10,0 см³ раствора палладия(II) раствором нитрозо-R-соли ($C = 2,44 \cdot 10^{-4}$ M):

V нитрозо-R-соли, см ³	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
A при 500 нм, l=1 см	0,14	0,27	0,37	0,37	0,34	0,32	0,30	0,28
	7	1	5	1	7	5	6	9

Рассчитайте концентрацию раствора палладия(II), если известно, что отношение лиганда к катиону в окрашенном продукте равно 2 : 1.

Ответ: $0,366 \cdot 10^{-4}$ M

43 При колориметрическом титровании железа(III) в присутствии салициловой кислоты 0,1000 н. раствором трилона при pH 2,4 были получены следующие данные:

V _{трил.} , см ³	0	2	4	6	8
A	0,71	0,45	0,19	0	0

Рассчитайте содержание (в мг) Fe(III) в растворе. **Ответ: 15,6.**

44 Никель в аммиачной среде можно титровать стандартным этанольным раствором диметилглиоксима. В результате реакции образуется осадок:



50 см³ раствора, содержащего 0,5 М аммиака, 0,1 м хлорида аммония и неизвестное количество никеля(II), перенесли в полярографическую ячейку и выбрали потенциал ртутного капающего электрода равный - 1,85 В относительно нас.к.э., при котором восстанавливаются как тетрааммиачный комплекс никеля(II), так и диметилглиоксим. Порции 96%-ного раствора этанола 0,1076 М по диметилглиоксиму вводили микробюреткой, а показания тока снимали после того, как реакция осаждения достигала состояния равновесия. Результаты титрования:

V раствора ДМГ, см ³	Диффузионный ток, мкА	V раствора ДМГ, см ³	Диффузионный ток, мкА
0	18,90	3,8	2,01
1,0	13,96	3,9	1,64
2,0	9,66	4,0	1,50
3,0	5,52	4,1	2,82
3,2	4,58	4,2	4,56
3,4	3,64	4,3	6,44

Изобразите графически результаты титрования и определите концентрацию никеля(II) в исходном растворе. **Ответ: 4,30·10⁻³ М.**

45 Определить жесткость воды (в мэкв/дм³), если к 50 см³ воды добавлено 25 см³ 0,05 М раствора комплексона (III), его избыток оттитровали 20,0 см³ 0,05 М раствора MgSO₄. **Ответ: 9.**

46 Витамин Е (α-токоферол) можно определить амперометрическим титрованием хлоридом золота(III):

V_3 см³ C_1 моль/дм³ раствора $ZnSO_4$. Определить содержание (в %) компонента (подчеркнуто) в образце:

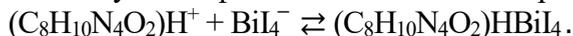
Образец	m	V	V ₁	V ₂	C	V ₃	C ₁
<u>Ni</u> SO ₄ ·nH ₂ O	0,5730	100	15	25	0,01082	11,87	0,01135
<u>Mg</u> SO ₄ ·nH ₂ O	1,1256	200	20	25	0,01238	9,05	0,01015
<u>Hg</u> (NO ₃) ₂ ·nH ₂ O	0,7634	250	25	50	0,01107	23,83	0,1178

Ответ: Ni -19,90; Mg – 9,37; Hg(NO₃)₂ – 94,70.

50 Раствор, содержащий железо(III) и алюминий(III), анализировали путем последовательных комплексометрических титрований. В 50,00 см³ пробы создали pH 2,0 посредством буферного раствора и к полученному раствору добавили 200,0 мг салициловой кислоты. На титрование было израсходовано 26,91 см³ 0,04016 М раствора ЭДТА до исчезновения красной окраски комплекса железа(III) с салициловой кислотой. После этого в раствор ввели пипеткой 50,0 см³ ЭДТА, pH довели до 5,0 и раствор прокипятили для полноты образования комплекса с алюминием. Окончательный раствор, который содержал избыток ЭДТА, титровали, на что потребовалось 19,03 см³ 0,03228 М железа(III), а конечную точку титрования фиксировали по первому появлению окраски салицилатного комплекса железа(III). Рассчитайте концентрации (в М) железа(III) и алюминия(III) в исходной пробе.

Ответ: 0,02378 и 0,02788 соответственно.

51 Смесь кофеина, хинина гидрохлорида и антипирина проанализировали на содержание кофеина. Для этого пробу массой 0,3871 г растворили в 30,0 см³ воды в мерной колбе емкостью 50,0 см³, добавили 10,0 см³ 0,05 М раствора тетраиодомеркурата(II)калия K_2HgI_4 и 1 см³ концентрированной хлороводородной кислоты, после чего тетраиодомеркурата(II) хинина и антипирина выпали в осадок, а кофеин остался в растворе. В колбу долили воду до метки, смесь встряхнули и отфильтровали. В чистую сухую колбу перенесли пипеткой 20,0 см³ фильтрата и добавили 5,0 см³ 0,2507 М раствора $KViI_4$. В результате реакции между протонированной молекулой кофеина с ViI_4^- -анионом образуется осадок:



После того, как осадок отфильтровали, 10,0 см³ фильтрата проанализировали на всимут(III) комплексометрическим титрованием в ацетатном буферном растворе: потребовалось 5,11 см³ 0,04919 М раствора ЭДТА для исчезновения желтой окраски, связанной с присутствием комплекса ViI_4^- . Рассчитайте содержание (в %) кофеина в пробе. **Ответ: 78,40.**

52 При определении содержания алюминия к раствору навески вещества добавлено 20,0 см³ 0,04520 М раствора комплексона III, а на

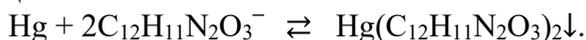
титрование избытка последнего затрачено $6,05 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ М}$ раствора сульфата цинка. Вычислить (в мг) массу алюминия в навеске.

Ответ: 16,32.

53 Для определения свободного цианида калия отобрали $2,0 \text{ см}^3$ электролита золочения и добавили к нему $10,0 \text{ см}^3$ $0,01020 \text{ М}$ раствора NiSO_4 и аммонийный буферный раствор, при этом цианид-ионы были связаны в комплекс $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$. На титрование остатка сульфата никеля затрачено $4,46 \text{ см}^3$ $0,0105 \text{ М}$ раствора комплексона III. Вычислить массовую концентрацию (в г/дм³) цианида калия в электролите.

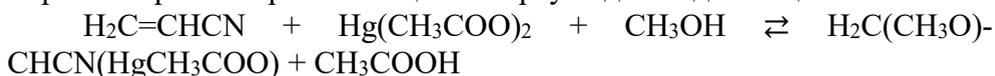
Ответ: 14,4.

54 Загрязненный фенобарбитал натрия ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$) исследован с помощью комплексометрического титрования. Пробу порошка массой $0,2438 \text{ г}$ растворили в 100 см^3 $0,02 \text{ М}$ раствора гидроксида натрия при 60°C . После охлаждения раствор подкислили уксусной кислотой и перенесли в мерную колбу емкостью $250,0 \text{ см}^3$. В эту колбу ввели также $25,00 \text{ см}^3$ $0,02031 \text{ М}$ раствора перхлората ртути(II). Затем раствор в колбе довели до метки и оставили стоять до образования осадка по реакции:



Раствор отфильтровали, а в фильтрате определили не прореагировавшую ртуть(II). Для этого $50,00 \text{ см}^3$ фильтрата обработали $10,00 \text{ см}^3$ $0,01128 \text{ М}$ раствора комплекса магния с ЭДТА и выделившийся магний титровали при pH 10 с эриохром черным Т, для чего потребовалось $5,89 \text{ см}^3$ $0,01212 \text{ М}$ раствора ЭДТА. Рассчитайте содержание (в %) фенобарбитала натрия в порошке. **Ответ: 31,45.**

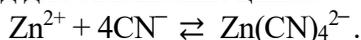
55 Акрилонитрил $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$ полимеризуется с образованием волокна «орлон». Частично полимеризовавшуюся пробу акрилонитрила массой $0,2795 \text{ г}$ растворили в 10 см^3 $0,05 \text{ М}$ раствора $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в метаноле. Порцию чистого безводного ацетата ртути(II) массой $0,1772 \text{ г}$ также растворили в метаноле и дали реакции между мономерным акрилонитрилом и ацетатом ртути дойти до конца:



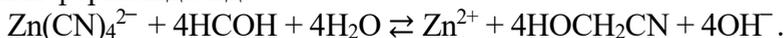
Затем добавили $10,0 \text{ см}^3$ аммиачно-аммонийно-нитратного буфера, $5,0 \text{ см}^3$ $0,1016 \text{ М}$ раствора комплекса цинка с ЭДТА, $20,0 \text{ см}^3$ воды и несколько капель эриохром черного Т. Цинк(II), осаждающийся в результате реакции между неизрасходованной ртутью(II) и комплексом цинка(II) с ЭДТА, титровали $0,05121 \text{ М}$ раствором ЭДТА, для чего потребовалось $2,743 \text{ см}^3$ последнего. Рассчитайте содержание (в %) мономерного акрилонитрила в пробе. **Ответ: 7,886.**

56 Навеску кристаллического нитрата алюминия массой 1,8230 г растворили и разбавили водой в мерной колбе емкостью 100,0 см³. К аликвотной части 10,0 см³ этого раствора добавили избыток комплексоната магния. Среднее значение объема 0,02503 М раствора комплексона III, пошедшего на титрование выделившихся ионов магния(II), составило 18,55 см³. Вычислить массовую долю (в %) нитрата алюминия и значение n в кристаллогидрате алюминия Al(NO₃)₃·nH₂O. **Ответ: 54,52.**

57 К раствору пробы массой 0,4080 г, содержащей свинец, магний и цинк добавили цианид для связывания цинка:



На титрование свинца и магния потребовалось 42,2 см³ 0,02060 М раствора ЭДТА. Затем в этом растворе свинец замаскировали с помощью 2,3-димеркаптопропанола, а выделившуюся ЭДТА оттитровали, затратив 19,3 см³ 0,00765 М раствора магния. Наконец, для демаскирования цинка прибавили формальдегид:



Выделившийся цинк(II) оттитровали, израсходовав 28,6 см³ 0,02060 М раствора ЭДТА. Рассчитайте содержание (в %) всех трех металлов в пробе. **Ответ: Pb – 7,51; Zn – 9,44; Mg – 4,29.**

58 Рассчитать количество (в мг) MoO₄²⁻ в растворе: молибдат-ионы осадили в виде СаМоО₄, после отделения кальция из осадка оттитровали 0,1002 н. раствором трилона Б, израсходовав 11,7 см³ этого раствора. **Ответ: 179,2.**

59 Ионы K⁺ из пробы минеральной воды объемом 250,0 см³ осадили с помощью тетрафенилбората натрия: K⁺ + (C₆H₅)₄B⁻ ⇌ KB(C₆H₅)₄↓. Осадок отфильтровали, промыли, растворили в органическом растворителе и добавили избыток хелата ртути(II) с ЭДТА:



На титрование выделившейся ЭДТА израсходовали 29,64 см³ 0,05580 М раствора Mg²⁺. Рассчитайте содержание (в мг/см³) ионов калия в минеральной воде. **Ответ: 0,0647.**

60 В водной среде без буферного раствора титровали цинк(II). Использовали для титранта: 0,1064 М раствор гидроксида натрия и 0,05942 М раствор динатриевой соли нитрилотриуксусной кислоты Na₂NL. К раствору цинка(II) добавили индикатор метиловый красный и рН раствора довели до перехода красной окраски метилового красного в желтую, что соответствует его основной форме. Прибавили некоторое количество стандартного раствора Na₂NL, затем кислоту, выделившуюся в результате реакции комплексообразования между цинком(II) и NL²⁻, оттитровали раствором гидроксида натрия до

восстановления желтой окраски метилового красного. Поочередно прибавляли порции Na_2HL и NaOH до тех пор, пока дальнейшее добавление титранта Na_2HL не вызвало изменение желтой окраски метилового красного. Всего на титрование потребовалось $28,17 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия. Рассчитать массу цинка (в мг) в пробе.

Ответ: 195,7.

61 Сульфат, содержащийся в $1,5150 \text{ г}$ пробы, осадили методом гомогенного осаждения, добавив $50,0 \text{ см}^3$ $0,02640 \text{ М}$ раствора ВаЭДТА. По окончании осаждения раствор забуферили до $\text{pH } 10,0$ и разбавили точно до $250,0 \text{ см}^3$. На титрование 25 см^3 прозрачного раствора потребовалось $28,7 \text{ см}^3$ стандартного $0,01540 \text{ М}$ раствора Mg^{2+} . Рассчитайте содержание (в %) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в пробе. **Ответ: 93,9.**

62 Ионы серебра(I), содержащиеся в $25,0 \text{ см}^3$ пробы, превратили в цианидный комплекс, добавив $30,0 \text{ см}^3$ $0,0800 \text{ М}$ раствора $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, по реакции:



На титрование выделившихся ионов никеля(II) израсходовали $43,7 \text{ см}^3$ $0,02400 \text{ М}$ раствора ЭДТА. Рассчитайте концентрацию (в М) серебра в растворе. **Ответ: 0,08390.**

63 Для определения сульфат-ионов навеска сульфата натрия массой $1,5000 \text{ г}$ растворена в $200,0 \text{ см}^3$. Действием хлорида бария на $20,0 \text{ см}^3$ этого раствора в слабокислой среде получен осадок сульфата бария, который отделен фильтрованием через плотный бумажный фильтр. Фильтр с осадком перенесен в колбу для титрования и залит $50,0 \text{ см}^3$ $0,01000 \text{ М}$ трилона Б. На титрование избытка трилона израсходовано $25,0 \text{ см}^3$ $0,01000 \text{ М}$ раствора сульфата цинка. Рассчитайте массовую долю (в %) сульфат-ионов в исследуемом образце соли.

Ответ: 16,01.

64 Сколько граммов Zn содержится в $20,0 \text{ см}^3$ раствора, загрязненного железом(III), если после добавления к нему последовательно избытка фторида натрия (1 г), $50,0 \text{ см}^3$ $0,02000 \text{ М}$ раствора трилона Б и индикатора ЭХЧТ на титрование потребовалось $13,5 \text{ см}^3$ $0,02500 \text{ М}$ раствора соли цинка? **Ответ: 0,0434.**

65 Принимаем, что $\lg\beta_4$ для хлорида, бромиды и иодида цинка составляет: -1 ; $-0,74$ и $1,25$, а для соответствующих солей кадмия: $0,9$; $2,53$ и $6,1$. а) Вычислить показатель маскирования для Zn^{2+} и Cd^{2+} в $1,0 \text{ М}$ растворе хлорида, $1,0 \text{ М}$ растворе бромиды и $0,1 \text{ М}$ и $1,0 \text{ М}$ растворе иодида. Предполагается, что коэффициенты активности равны единице и что ионы металлов находятся, в основном, в виде высших комплексов.

б) Каковы наиболее благоприятные условия титрования цинка в присутствии кадмия, если считать, что условные константы образования комплексов цинка(II) и кадмия(II) с ЭДТА одинаковы?

Ответ: а) для цинка ρ меньше 0,1; для кадмия 0,9; 2,5; 2,1; 6,1; б) наиболее благоприятным является 1 М раствор иодида.

66 Чему равна индикаторная ошибка титрования комплексометрическим методом: а) 0,001 М соли меди(II) в присутствии мурексида из 0,1 М аммиачного раствора; б) 0,02 М соли цинка(II) в присутствии хромогена черного из 1 н. аммиачной буферной смеси при $\text{pH}=10$; в) 0,01 М магния(II) в присутствии хромогена черного при $\text{pH}=9$; г) 0,001 М кобальта(II) в присутствии мурексида из раствора аммиака, pNH_3 которого равнее 4, а $\text{pH}=8$.

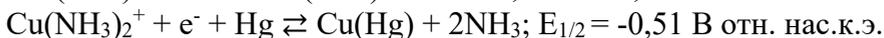
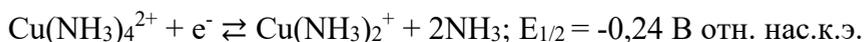
Ответ(%): а) 0,063; б) 0,51; в) 0,47; г) $7,2 \cdot 10^{-4}$.

67 Для определения Al в растворе был применен метод амперметрического титрования 0,01 н. раствором фторида калия, в результате образовывался ион AlF_6^{3-} , при этом получены следующие значения высот волн железа, использованного в качестве индикатора:

$V_{\text{KF}}, \text{ см}^3$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
h, мм	45	45	44	44,5	44	44,5	44	43,5
$V_{\text{KF}}, \text{ см}^3$	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
h, мм	43	43	42	40	20	10	8	7

Определить содержание алюминия в растворе. **Ответ: 0,26 мг.**

68 В буферном растворе, состоящем из 1,0 М раствора аммиака и 1,0 М раствора хлорида аммония, медь(II) преимущественно существует в виде тетрааммиачного комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Эти частицы ступенчато восстанавливаются на РКЭ:



Была получена серия полярограмм для различных концентраций меди(II) в буферном растворе аммиак-хлорид аммония, предельный ток был измерен на плато полярографической волны при -0,70 В (отн. нас.к.э.) для каждой концентрации деполяризатора (таблица).

Концентрация меди(II), ммоль/л	Предельный ток, мкА
0	0,18
0,489	3,24
0,990	6,55
1,97	13,18
3,83	25,20
8,43	56,00

Когда была получена полярограмма для буферного раствора, содержащего неизвестную концентрацию меди(II), предельный ток составил 7,40 мкА. Рассчитайте концентрацию (в моль/л) меди(II) в неизвестном растворе. **Ответ; $1,15 \cdot 10^{-3}$.**

69 При фотометрическом определении железа(III) с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мкг/см^3 приготовили ряд разведений в мерных колбах объемом $100,0 \text{ см}^3$, измерили светопоглощение и получили следующие данные:

$V_{\text{ст}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,63	0,75

Определить концентрацию железа(III) (в мг/100 см^3) в анализируемых растворах, если их оптические плотности равны 0,30 и 0,50.

Ответ: 24 и 40 соответственно.

70 Для определения кремния в сталях в виде кремнемолибденового комплекса был построен калибровочный график по чистому оксиду кремния. При этом были получены следующие данные по шкале оптических плотностей:

Содержание $\text{SiO}_2, \text{ мг/см}^3$	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
A	0,15	0,29	0,43	0,61	0,74	0,90

Навеску стали массой $0,2530 \text{ г}$ растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили $100,0 \text{ см}^3$ окрашенного раствора кремнемолибденовой кислоты, оптическая плотность которого равна $0,56$. Определить содержание кремния в стали (в %). **Ответ: 14.**

71 Из навески стали массой $0,2542 \text{ г}$ после соответствующей обработки получили $100,0 \text{ см}^3$ раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего $6,00 \text{ мг}$ никеля в $100,0 \text{ см}^3$, равна $0,440$. Для построения калибровочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием $4,00$; $8,00$ и $10,00 \text{ мг}$ никеля в $100,0 \text{ см}^3$ и получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно: $0,240$; $0,350$ и $0,460$. Вычислить массовую долю (в %) никеля в стали.

Ответ: 3,86.

72 Стандартный раствор церия(IV) приготовили растворением $0,0500 \text{ г}$ CeO_2 в $250,0 \text{ см}^3$ смеси хлорной и соляной кислот. В колбы емкостью $25,0 \text{ см}^3$ поместили $2,5$; $3,0$; $3,5$; $4,0$; $4,5$; $5,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора, добавили аммиак, пероксид водорода, нитрилтриуксусную кислоту и разбавили до метки водой. При фотометрировании относительно первого раствора получили следующие данные:

$V_{ст., см^3}$	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$A_{отн.}$	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Навеску оксидов лантаноидов массой 0,0500 г растворили, добавили необходимые реактивы, разбавили до 25,0 см³ и фотометрировали, как при построении градуировочного графика. Вычислить массовую долю (в %) CeO₂ в образце оксидов лантаноидов по следующим данным: 1) $A_{отн.}=0,345$; 2) $A_{отн.}=0,440$; 3) $A_{отн.}=0,510$.

Ответ: 1) 1,51; 2) 1,65; 3) 1,75.

73 Рассчитать концентрацию раствора, содержащего железо(III) (мг/см³), по следующим данным и условиям колориметрического определения: к 1,0 см³ раствора добавлен ацетон, раствор роданида аммония и воды до 100,0 см³. Колориметрирование проводилось в кювете на 2,0 см. Оптическая плотность (при 480 нм) окрашенного раствора равнялась 0,75. Молярный коэффициент светопоглощения (ϵ) при данных условиях равняется 14000. **Ответ: 0,15.**

74 Определите содержание железа(III) (в мг/см³), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой: а) равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$; б) равна 0,44 в кювете толщиной 2 см, а оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 2 мг/дм³ железа(III), равна 0,28.

Ответ: а) 3,13; б) 3,14.

75 Рассчитать содержание (моль/дм³) меди, кобальта и никеля в смеси по светопоглощению их комплексов с диэтилдитиокарбаматионом в хлороформе при 436, 367 и 328 нм соответственно. Оптическая плотность хлороформного раствора смеси определяемых ионов, измеренная в кювете с толщиной слоя 1 см: $A_{436}=0,45$; $A_{367}=0,36$; $A_{328}=0,86$. Объем фотометрируемого раствора составляет 25 см³; молярные коэффициенты поглощения комплексов в хлороформе:

$\lambda, нм$	436	367	328
$\epsilon(CuR_2)$	12850	1260	2230
$\epsilon(CoR_2)$	2260	13340	21820
$\epsilon(NiR_2)$	1720	3910	35210

Ответ: Cu - $3,01 \cdot 10^{-5}$ М; Co - $1,97 \cdot 10^{-5}$ М; Ni - $1,02 \cdot 10^{-3}$ М.

76 Определение никеля в стали проводили фотометрическим методом с диметилглиоксимом. Навеску стали массой 0,2010 г после растворения перевели в мерную колбу емкостью 100,0 см³. Для фотометрирования 5,0 см³ полученного раствора поместили в мерную колбу емкостью 200,0 см³. Оптическая плотность раствора

составила 0,300. В мерную колбу емкостью 200,0 см³ поместили стандартный раствор, содержащий 0,045 мг Ni, и подготовили для фотометрирования аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность стандартного раствора составляла 0,330. Вычислить содержание никеля (в %) в стали.

Ответ: 1,36.

77 По приведенным ниже данным спектрофотометрических измерений хинолиновых комплексов кобальта и никеля в растворе определите концентрацию (в М) катионов в растворе:

Р- Р	Оптическая плотность (l = 1 см)	
	365 нм	700 нм
1	0,724	0,071
2	0,614	0,074
3	0,693	0,046

	365 нм	700 нм
ϵ_{Co}	3529	428,9
ϵ_{Ni}	3228	0

Ответ: Co – $1,66 \cdot 10^{-4}$; Ni – $4,28 \cdot 10^{-5}$.

III Редокс-реакции

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Рассчитайте константу равновесия:



$$E_{\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-}^0 = 1,70 \text{ В}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В.}$$

Решение. Примем активности компонентов, равными их равновесной концентрации.

Константа реакции:

Полуреакции для равновесия:

$$K = \frac{[\text{Br}^-] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{BrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^6 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^8} \quad \begin{array}{l} \text{BrO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 4\text{H}_2\text{O} \\ \text{Fe}^{2+} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} \end{array}$$

Составим уравнение Нернста для двух полуреакций:

$$E_{\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-} = E_{\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{[\text{BrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Br}^-]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

В момент равновесия наблюдается равенство потенциалов двух полуреакций, значит:

$$E_{\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-}^0 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{[\text{BrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Br}^-]} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0,059}{8} \lg \frac{[\text{BrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Br}^-]}$$

$$0,929 = \frac{0,059}{8} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^8}{[\text{Fe}^{2+}]^8} - \frac{0,059}{8} \lg \frac{[\text{BrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Br}^-]}$$

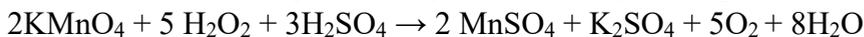
$$\frac{0,929 \cdot 8}{0,059} = \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^8 \cdot [\text{Br}^-]}{[\text{Fe}^{2+}]^8 \cdot [\text{BrO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

Под логарифмом получилась дробь, которая соответствует выражению константы, тогда: $126 = \lg K$ и $K = 10^{126}$.

Ответ: $K = 10^{126}$.

Задача 2. 2,5 см³ водного раствора H₂O₂ (ρ = 1,084 г/см³) перенесли в мерную колбу на 500 см³ и довели водой до метки. На титрование 25 см³ полученного раствора израсходовали 18,72 см³ 0,1 н раствора перманганата калия. Вычислить процентное содержание пероксида водорода в растворе.

Решение. В ходе титрования протекала следующая реакция:



По закону эквивалентов:

$$C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

Исходя из этого вычисляем концентрацию раствора пероксида водорода:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{18,72 \text{ см}^3 \cdot 0,1 \text{ н}}{25,0 \text{ см}^3} = 0,07488 \text{ н.}$$

Концентрация исходного раствора H₂O₂ равна:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}^k}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0} = \frac{500,0 \text{ см}^3 \cdot 0,07488 \text{ н.}}{2,5 \text{ см}^3} = 14,976 \text{ н.}$$

Масса исследуемого раствора равна:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho = 2,5 \text{ см}^3 \cdot 1,084 \text{ г/см}^3 = 2,71 \text{ г}$$

Масса вещества в анализируемом растворе равна:

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M_{\text{экв. H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}^0}{1000} = \frac{17,005 \cdot 14,976 \cdot 2,5}{1000} = 0,6366 \text{ г}$$

Тогда массовая доля пероксида водорода:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{0,6366}{2,71} \cdot 100\% = 23,5\%$$

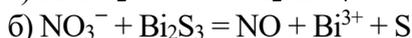
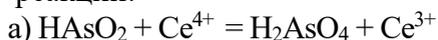
Ответ: массовая доля пероксида водорода равна 23,5 %.

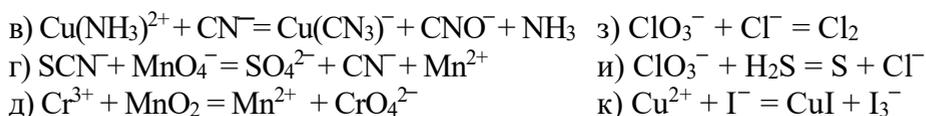
3.1 Редокс-равновесия

3.1.1 Вопросы

1 Что такое окислительно-восстановительные полуреакции? Окислительно-восстановительная реакция?

2 Для следующих схем ОВ-процессов методом полуреакций определите недостающие частицы, расставив стехиометрические реакции:





3 Определите фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов для следующих веществ:

- а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как окислителя в кислой среде; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реакции с I_3^- ;
 б) HNO_3 при восстановлении до NO ; г) H_2O_2 в реакциях с KI и KMnO_4 .

4 Что называется электродным потенциалом? Как по его величине судят об окисляющих (восстанавливающих) свойствах веществ? На какие группы можно подразделить окислители и восстановители по величине окислительно-восстановительного потенциала?

5 Что принято в качестве условного нуля отсчета шкалы потенциалов?

6 Как определяется знак электродного потенциала в соответствии с рекомендациями ИЮПАК?

7 Что называется стандартным электродным (окислительно-восстановительным) потенциалом? Рядом напряжений? Какие выводы можно сделать на основе этого ряда?

8 Пользуясь таблицей ОВ-потенциалов предложите реагенты для окисления в водных растворах: а) I^- до I_3^- ; б) Mn^{2+} до MnO_4^- ; в) NO_2^- до NO_3^- ; г) S^{2-} до SO_4^{2-} ; д) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; е) $\text{As}_2\text{O}_3^{3-}$ до AsO_4^{3-} ; ж) SnCl_4^{2-} до SnCl_6^{2-} ; з) Mn^{2+} до $\text{MnO}(\text{OH})_2$; и) Br^- до Br_2 ; к) Cr^{3+} до CrO_4^{2-} ; л) SbCl_6^{2-} до SbCl_6^- ; м) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

9 Можно ли действием PbO_2 в кислой среде окислить: а) I^- до I_3^- ; б) Mn^{2+} до MnO_4^- ; в) Cl^- до Cl_2 ; г) NO_2^- до NO_3^- .

10 Можно ли действием нитрита натрия в кислой среде восстановить: а) MnO_4^- до Mn^{2+} ; б) Zn^{2+} до Zn ; в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} .

11 Действием какого из двух окислителей (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) можно в кислой среде окислить: Fe^{2+} до Fe^{3+} ; SO_4^{2-} до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ; Cl^- до Cl_2 ; I_3^- до IO_3^- ; Br^- до BrO^- ; Co^{2+} до $\text{Co}(\text{OH})_3$.

12 Назовите основные окислители и восстановители, используемые в анализе для обнаружения ионов. Напишите уравнения соответствующих реакций.

13 В каких реакциях соединения KNO_2 , H_2O_2 , MnO_2 являются окислителями, а в каких восстановителями?

14 Можно ли с помощью Sn(II) восстановить Br₂ до Br⁻; Fe³⁺ до Fe²⁺; Fe³⁺ до Fe?

15 Напишите уравнения последовательных реакций, происходящих в водном растворе, содержащем бромид- и йодид-ионы, при добавлении хлорной воды.

16 Как рассчитывается стандартный потенциал реакции, получаемый сочетанием двух ОВ-полуреакций?

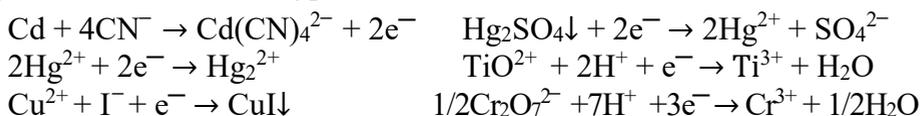
17 Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:

$\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$, исходя из величин двух стандартных потенциалов: $E^\circ_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0,14 \text{ В}$ и $E^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}} = 0,45 \text{ В}$.

18 Что такое обратимая окислительно-восстановительная система? Приведите примеры обратимых и необратимых ОВ-систем.

19 Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.

20 Напишите уравнения Нернста, соответствующие каждой из приведенных ниже полуреакций:



22 Что такое формальный (реальный) потенциал?

23 Как влияет ионная сила раствора на величину электродного потенциала? Покажите, как связаны реальный и стандартный потенциалы в этом случае.

24 Как влияют конкурирующие реакции комплексообразования или осаждения с окисленной (восстановленной) формой на величину потенциала?

25 Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, являющейся сочетанием полуреакции окисления (восстановления) и реакции осаждения. Покажите на примерах влияние реакции осаждения окисленной (восстановленной) формы (или обеих форм) на величину стандартного электродного потенциала.

26 Выведите формулу для расчета произведения растворимости малорастворимого электролита по известному электродному потенциалу реакции: $\text{M}_m\text{A}_n\downarrow + \text{xe}^- \rightleftharpoons m\text{M}^{(m+n)} + n\text{A}$.

27 Рассчитайте PR_{BiOCl} , зная, что $E^\circ(\text{BiOCl}\downarrow + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-) = 0,16 \text{ В}$.

28 Как учитывается концентрация осаждающего иона при расчете возможности осаждения (или растворения) осадка при протекании ОВ-реакции? Выведите формулу для расчета формального потенциала для этого случая.

29 Может ли железо(III) восстановить серебро в 1 М растворе хлорида натрия?

30 Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых электролитов.

31 Выведите формулу для расчета стандартного потенциала реакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления (восстановления) и реакции комплексообразования. Покажите на примерах влияние комплексообразования на величину электродного потенциала.

32 Как учитывается концентрация комплексообразующего лиганда в обосновании возможности протекания ОВ-процесса? Выведите формулу для расчета реального потенциала таких систем.

33 Может ли железо(III) окислить йодид-ион в 1 М растворе фторида натрия? Ответ подтвердите расчетом.

34 Для пары $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}/\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ стандартный электродный потенциал равен 0,77 В. Для системы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $E^0 = 0,36$ В, а для комплексов с дипиридилем $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{dipy})_2^{2+}$ $E^0 = 1,20$ В. Объясните разницу в действии на потенциал двух лигандов.

35 Как рассчитать константу устойчивости комплексного соединения, участвующего в ОВ-реакции, измерив электродный потенциал системы? Выведите формулу для расчета константы устойчивости.

36 Рассчитайте константу устойчивости комплекса CdL_4^{2-} , если известно, что стандартные потенциалы полуреакций $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$ и $\text{CdL}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Cd} + 4\text{L}^-$ равны соответственно -0,403 В и -0,958 В. (Ответ: $1,4 \cdot 10^{19}$).

37 Какое влияние оказывает кислотность раствора на электродный потенциал ОВ-систем? Какие два случая могут быть здесь выделены?

38 Как влияет кислотность раствора на ОВ-потенциалы следующих систем: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$; б) $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; в) $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$; г) NO_3^-/NO ; д) $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^-$; е) $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$?

39 Выведите формулу зависимости потенциала от рН для полуреакций, протекающих с участием с участием ионов гидроксония или

гидроксида. Что это за потенциал: стандартный, реальный или формальный?

40 Вычислите значение реального потенциала для редокс-переходов: а) $\text{Br}^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ при pH 1 и pH 6 ($I=1$); б) $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{OH}^-$ при $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1$ моль/л и при pH 10.

41 Выведите формулу для расчета стандартного потенциала полуреакции, получаемой сочетанием полуреакции окисления (восстановления) и реакции протонирования слабого электролита.

42 Как установить константу диссоциации слабого электролита, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, измерив электродный потенциал? Выведите формулу для расчета константы диссоциации.

43 Сравните влияние на электродный потенциал следующих факторов: посторонний электролит, кислотность раствора, комплексообразующий агент.

44 Каким электродным потенциалам соответствуют следующие обозначения: $E^0, E^0, E^{0,r}, E^{0,c}$?

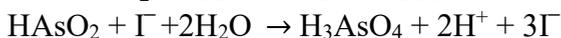
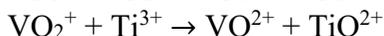
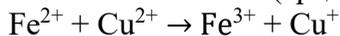
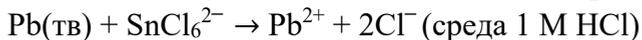
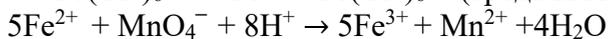
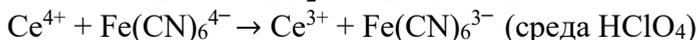
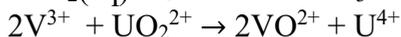
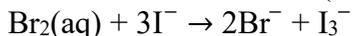
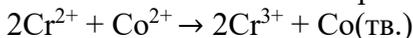
45 Как определить направление окислительно-восстановительной реакции?

46 Как определить глубину протекания окислительно-восстановительной реакции?

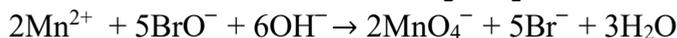
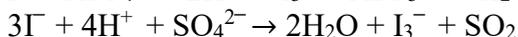
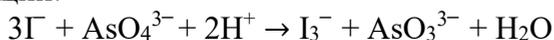
47 Выведите формулу для расчета константы равновесия ОВ-реакции.

48 От каких факторов и как зависит константа равновесия окислительно-восстановительной реакции?

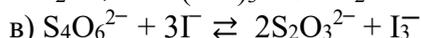
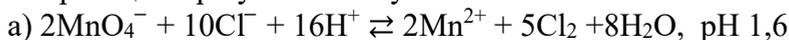
49 Рассчитайте и оцените константу равновесия для каждой из следующих окислительно-восстановительных реакций:



50 Как можно изменить направление окислительно-восстановительных реакций:



51 Рассчитайте константу равновесия, определите направление и оцените глубину протекания приведенных окислительно-восстановительных реакций при указанных условиях:



Ответ: а) 1, нет преимущ.; б) 10^{-102} , ←; в) 10^{30} , →.

52 Каким образом можно рассчитать равновесные концентрации частиц, участвующих в ОВ-реакциях, после установления химического равновесия?

53 Как изменяются окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в зависимости от условий? Напишите соответствующие полуреакции.

54 В каких условиях проводят окисление с помощью пер-сульфата аммония? Напишите уравнения реакций, объясняющие роль катализатора, обоснуйте необходимость проведения реакции в кислой среде.

55 В каких условиях необходимо проводить реакцию образования надхромовой кислоты?

56 Почему нельзя проводить реакцию обнаружения цинка сероводородом (в виде сульфида цинка белого цвета) в растворе, содержащем хромат-ион?

57 Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению марганца по образованию перманганата?

58 Почему реакцию между висмутом(III) и оловом(II) следует проводить в щелочной среде, а реакцию между оловом(II) и ртутью(II) – в кислой?

59 Напишите уравнение окислительно-восстановительных реакций, пригодных для удаления нитрит-ионов из раствора.

60 Можно ли избирательно восстановить V(V) до V(IV) в присутствии хрома(III)?

61 Можно ли избирательно окислить V(IV) в присутствии марганца(II) и хрома(III)?

62 Чем можно избирательно восстановить марганец(VII) в присутствии хрома (VI) и ванадия(V)?

3.1.2 Задачи

1 Напишите уравнения реакций для процессов:

а) титрования $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ стандартным раствором KBrO_3 ; точку эквивалентности определяют по возникновению Br_2 ;

б) титрования H_2O_2 раствором KMnO_4 ;

в) взаимодействия KI с ClO_3^- в кислом растворе;

г) окисления марганца(II) до перманганата персульфатом аммония;

д) окисления церия(III) до церия(IV) висмутатом натрия;

е) окисления SCN^- до SO_4^{2-} ионами IO_3^- в 1 М HCl ;

ж) взаимодействия анилина со смесью KBrO_3 и KBr в кислом растворе;

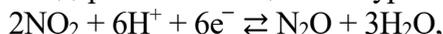
з) окисления диметилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ до сульфоксида $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ стандартным раствором KBrO_3 . Считайте, что точка эквивалентности определяется по моменту появления Br_2 .

и) окисления нитрита перманганатом.

2 Имеется 0,2000 М раствор перманганата калия. Какова молярная концентрация эквивалента (нормальность) этого раствора как окислителя: а) в сильнощелочной среде, где продуктом восстановления является MnO_4^{2-} ; б) в сильнокислой среде, где образуется Mn^{2+} ; в) в нейтральной среде, где образуется $\text{MnO}_2(\text{тв})$; г) в присутствии пирофосфат-иона $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, когда продуктом восстановления является $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$.

Ответ: а) 0,200 н.; б) 1,00 н.; в) 0,600 н.; г) 0,800 н.

3 Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:



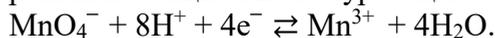
исходя из величин потенциалов следующих полуреакций:

$E^0_{\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}} = 1,297 \text{ В}$; $E^0_{\text{NO}_2/\text{HNO}_2} = 1,093 \text{ В}$. **Ответ: 1,229 В.**

4 Дано: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; $E^0 = +1,51 \text{ В}$

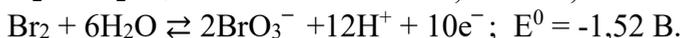


Вычислите стандартный потенциал E^0 полуреакции:



Ответ: + 1,51 В.

5 Дано: $\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; $E^0 = -1,59 \text{ В}$



Вычислите E^0 полуреакции: $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

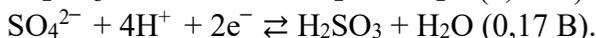
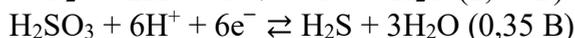
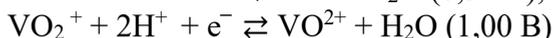
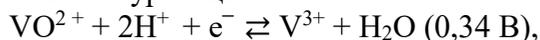
Ответ: +1,50 В.

6 Для редокспары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ вычислить значение $E^{0,C}$ при ионной силе 0,01 и 0,1. Оценить значимость влияния ионной силы. Найти потенциал этой пары при соотношении $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$, равном 100/1 и 1/100. Какой из двух факторов (I и C) оказывает большее влияние на потенциал?

Ответ: $E^{0,C} = 0,76$ и $0,73$ В; $E = 0,89$ и $0,65$ В.

7 Рассчитайте стандартный потенциал полуреакций:

а) $\text{VO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, б) $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, исходя из величин E^0 полуреакций:



Ответ

8 Вычислите ОВ-потенциал в растворе, содержащем:

а) 0,027 М MnO_4^- ; 0,013 М Mn^{2+} ; pH = 6,59

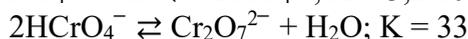
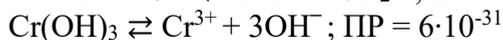
б) 0,2 М KMnO_4 ; 0,4 М MnSO_4 ; $C(\text{HNO}_3) = 0,5$ М

в) 0,2 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,3 М $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 0,5 М HNO_3

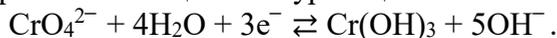
г) 0,1 М KMnO_4 ; 0,01 М NaOH ; $\text{MnO}_2(\text{тв})$.

Ответ: а) 0,90 В; б) 1,48 В; в) 1,29 В; г) 0,73 В.

9 Исходя из следующих данных:



оцените стандартный потенциал полуреакции:



Ответ: -0,136 В.

10 Вычислить значение реального потенциала редокспары:

а) IO_3^- , H^+/I_2 для ионной силы 0,1 при pH=1 и pH=6;

б) ClO_3^- , H^+/Cl^- для ионной силы 0,1 при pH=1 и pH=5;

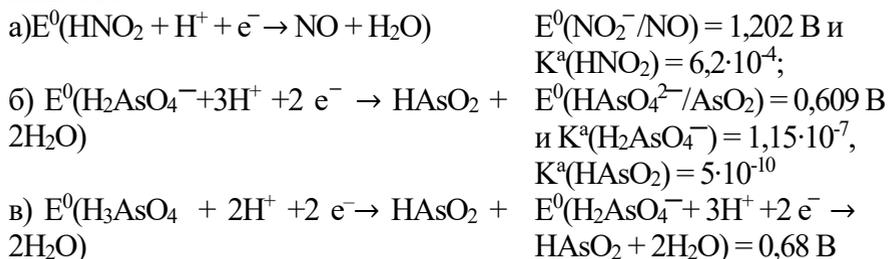
в) $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ при pH: 5; 7; 10.

Ответ: а) 1,12 и 0,76 В; б) 1,39 и 1,16 В; в) 0,39; 0,15; -0,20 В.

11 Написать уравнение реакции между редокспарами H_3AsO_4 , H^+/HAsO_2 и $\text{I}_2/2\text{I}^-$. Рассчитать реальные стандартные потенциалы редокспар и оценить глубину протекания реакции для условий, когда: а) $[\text{H}^+] = 4$ моль/л, б) pH=0, в) pH=5.

Ответ: а) $K^r = 79,5$; б) $K^r = 4,8$; в) $K^r = 1,2 \cdot 10^{-9}$.

12 Рассчитайте стандартный потенциал слабого протолита:
зная что

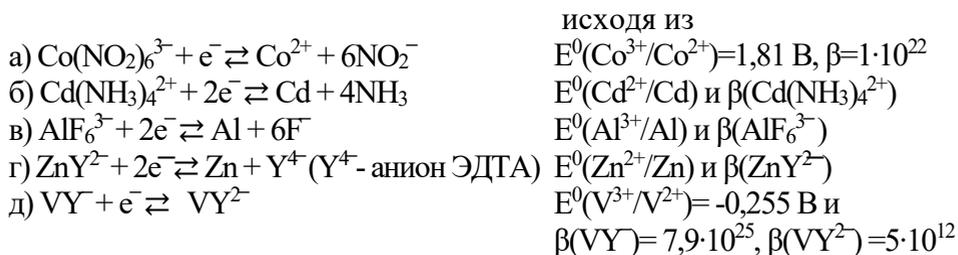


Ответ: а) 1,02 В; б) 0,68 В; в) 0,56 В.

13 Рассчитайте формальный (реальный) потенциал полуреакции, протекающей в условиях комплексообразования с окисленной или восстановленной формой: а) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в 2 М растворе NH_4F (доминирует FeF_5^{2-}); б) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ в 1,0 М растворе KCN ; в) $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л CuSO_4 и 2 моль/л NH_3 ; г) Какая из систем имеет больший ОВ-потенциал: $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 0,1 \text{ М}$; $[\text{NH}_3] = 1,5 \text{ М}$ или $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} = 0,1 \text{ М}$; $\text{KCN} = 1,5 \text{ М}$?

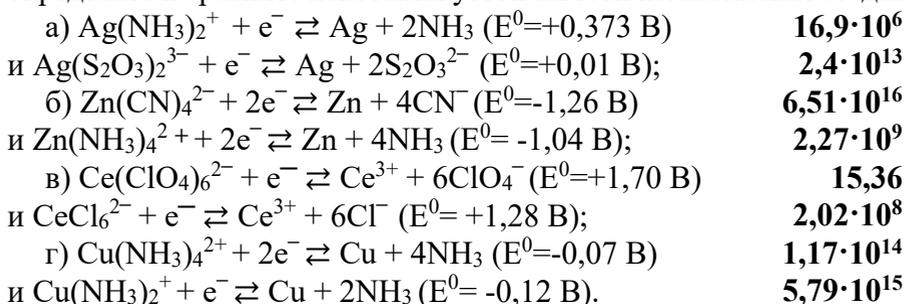
Ответ: а) -0,21 В; б) -1,63 В; в) -0,065 В; г) первая.

14 Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции, являющейся сочетанием полуреакции окисления/восстановления и реакции комплексообразования:



Ответ: а) 0,53 В; б) -0,61; в) -2,07 В; г) -1,25 В.

15 По приведенным стандартным потенциалам пар полуреакций определите и сравните константы устойчивости комплексных соединений:



16 Дано: $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^-$; $E^0 = 0,31 \text{ В}$;
 $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$; $E^0 = -0,80 \text{ В}$.

Вычислите константу диссоциации для реакции: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$.

Ответ: $1,48 \cdot 10^{-19}$.

17 По известной величине E^0 приведенной полуреакции, полученной сочетанием полуреакции окисления (восстановления) и реакции комплексообразования, рассчитайте E^0 полуреакции:

	определите	Ответ
а) $E^0(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 0,10 \text{ В}$	$E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$	1,81 В
б) $E^0(\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-) = -2,31 \text{ В}$	$E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$	-1,66 В
в) $E^0(\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{SCN}^-) = 0,64 \text{ В}$	$E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au})$	1,50 В

18 Для редокспары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ вычислить значение реального ОВ-потенциала и оценить влияние указанных факторов: а) в 1,0 М растворе сульфата-ионов; б) при $\text{pH}=3$ с учетом образования гидроксокомплексов; в) в 1,0 М NaF при $\text{pH}=1$ и $\text{pH}=4$ (учесть образование гидроксокомплексов железа и протонирование фторида); г) в 1,0 М NaY^{3-} (Y^{4-} - анион ЭДТА).

Ответ: а) 0,55 В; б) 0,71 В; в) 0,50 В и -0,13 В; г) 0,14 В.

19 Вычислить потенциал:

электрода	в растворе, содержащем	Ответ
а) Ni	0,1 М NiCl_2 и 2,7 М NH_3	-0,55 В
б) Ag	0,1 М AgNO_3 и $[\text{CN}^-] = 1 \text{ М}$	-0,385 В
в) Ni	7 г/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 51 г/л NH_3	0,577 В
г) Hg	0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 1,6 М NaCl.	0,358 В

20 Рассчитайте потенциал медного электрода, погруженного в:

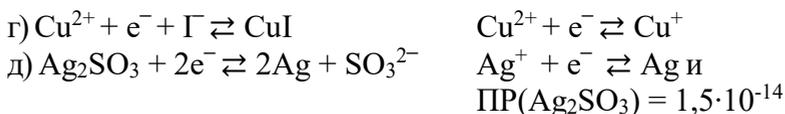
	Ответ
а) 0,0200 М раствор Cu^{2+}	-0,55 В
б) 0,0200 М раствор Cu^+ ;	-0,385 В
в) 0,0300 М раствор KI, насыщенный CuI;	0,577 В
г) 0,0010 М раствор NaOH, насыщенный $\text{Cu}(\text{OH})_2$.	0,358 В

21 Рассчитайте потенциал ртутного электрода, погруженного в: а) 0,0400 М раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; б) 0,0400 М раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; в) 0,0400 М раствор KCl, насыщенный Hg_2Cl_2 ; г) 0,0400 М раствор $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, ($\text{Hg}^{2+} + 2\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{SCN})_2$), $K = 1,8 \cdot 10^{17}$.

Ответ: а) 0,813 В; б) 0,748 В; в) 0,351 В; г) 0,664 В.

22 Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:

	исходя из E^0 полуреакции
а) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$
б) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	$\text{Bi}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Bi}$
в) $\text{Cu}^{2+} + e^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$



Ответ: а) 0,45 В; б) -0,38 В; в) 0,509 В; г) 0,866 В; д) 0,391 В.

23 По величинам приведенных стандартных ОВ-потенциалов рассчитайте произведение растворимости малорастворимого элект-ролита:

- а) $\text{PP}(\text{AgBr})$, если $E^0(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0,71 \text{ В}$, $E^0(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0,779 \text{ В}$;
 б) $\text{PP}(\text{Hg}_2\text{SO}_4)$, если $E^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}) = 0,615 \text{ В}$,
 $E^0(\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}) = 0,789 \text{ В}$;
 в) $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)$, если $E^0(\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}) = 0,486 \text{ В}$,
 $E^0(\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}) = 0,789 \text{ В}$.

Ответ: а) $2,8 \cdot 10^{-13}$, б) $1,3 \cdot 10^{-6}$, в) $\text{pPP} = 11,66$.

24 Определите направление, рассчитав константу равновесия реакции между хлоридом олова(II) и хлоридом железа(III) в отсутствие и в присутствии 1,0 М NaF. **Ответ: $1 \cdot 10^{21}$ и $4 \cdot 10^{-10}$.**

25 Вычислив значение реальной константы равновесия, оцените направление и полноту протекания реакций с учетом указанных условий:

- а) $2\text{HNO}_2 + 2\Gamma + 2\text{H}^{+} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 6,5$;
 б) $2\text{MnO}_4^{-} + 10\text{Cl}^{-} + 16\text{H}^{+} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{pH} = 1,6$

Ответ: а) 10^2 ; б) 1.

26 Определите константу равновесия реакции: $\text{BrO}_3^{-} + 5\text{Br}^{-} + 6\text{H}^{+} \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ и вычислите концентрацию свободного брома в растворе при $\text{pH} = 7$, содержащем 0,1000 М бромата и 0,7000 М бромиды калия.

Ответ: $4,90 \cdot 10^{36}$; 0,00435 М.

27 Вычислить константу равновесия, определить направление и глубину протекания окислительно-восстановительных реакций (дописать недостающие частицы и проверить стехиометрию):

- а) $\text{VO}_2^{+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, в растворе 0,5 н по серной кислоте;
 б) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{AsO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{AsO}_3^{3-}$, в растворе 0,5 н по сильной кислоте;
 в) $\text{VO}^{2+} + \text{MnO}_4^{-} \rightleftharpoons \text{VO}_2^{+} + \text{Mn}^{2+}$ при концентрации сильной кислоты равной 2 н.

Ответ: а) $1,94 \cdot 10^3$; б) $5,56 \cdot 10^6$; в) $2,95 \cdot 10^{43}$.

28 Олово(II) часто применяют для восстановления железа(III) до железа(II) в среде хлороводородной кислоты:



Если 1,0 см³ 0,0500 М раствора олова(II) добавляют к 22,0 см³ 0,0045 М раствора железа(III), каковы будут равновесные concentra-

ции SnCl_4^{2-} , SnCl_6^{2-} , Fe^{2+} и Fe^{3+} ? Справка: раствор олова(II) является 1 М по HCl и для процесса: $\text{SnCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{Cl}^-$ ($E^0 = 0,14 \text{ В}$).

Ответ: $[\text{SnCl}_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $[\text{SnCl}_6^{2-}] = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 4,30 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

29 Рассчитать равновесные концентрации (в М) $\text{Ox}_{1,2}$ и $\text{Red}_{1,2}$ в растворе: а) полученном растворением 0,0146 г ZnS в $5,0 \text{ см}^3$ 3,0 М раствора HNO_3 ; б) полученном смешивании $20,0 \text{ см}^3$ 0,1 М KMnO_4 и $20,0 \text{ см}^3$ 0,1 М раствора FeSO_4 , если $\text{pH}=0$; в) полученном растворением 16,60 г KI и 16,22 г FeCl_3 в $1,0 \text{ дм}^3$ 0,1 н. раствора кислоты; г) содержащем 0,1 М CrCl_3 и 0,3 М H_2O_2 при $\text{pH}=1$; д) полученном при добавлении избытка NaBiO_3 к 0,2 М раствору MnSO_4 при $\text{pH}=0$.

Ответ: а) $[\text{S}^{2-}] = 1,28 \cdot 10^{-52}$; $[\text{NO}_3^-] = 2,98$; б) $[\text{MnO}_4^-] = 0,04$; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05$; $[\text{Fe}^{2+}] = 6,85 \cdot 10^{-15}$; в) $[\text{Fe}^{3+}] = 1,41 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$; $[\text{I}^-] = 1,41 \cdot 10^{-3}$; $[\text{I}_2] = 0,05$; г) $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1$; $[\text{Cr}^{3+}] = 9,78 \cdot 10^{-12}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,47 \cdot 10^{-11}$; д) $[\text{Mn}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-27}$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,2$; $[\text{Bi}^{3+}] = 0,5$.

30 Рассчитайте равновесную концентрацию железа(II) (в М) в растворе после установления равновесия реакции между 0,01 М раствором перманганата калия и 0,05 М раствором сульфата железа(II) в 0,18 М соляной кислоте. **Ответ:** $[\text{Fe(II)}] = 1,4 \cdot 10^{-8}$.

31 Рассчитайте равновесные концентрации (в М) Fe(III) , Fe(II) , Sn(IV) и Sn(II) в растворе после установления равновесия реакции между 0,1 М раствором FeCl_3 и 0,1 М раствором SnCl_2 .

Ответ: $[\text{Fe(III)}] = 3,2 \cdot 10^{-11}$; $[\text{Fe(II)}] \sim 0,1$; $[\text{Sn(II)}] = [\text{Sn(IV)}] = 0,05$.

32 Церий(IV) и железо(II) реагируют, образуя церий(III) и железо(III). Вычислите: а) равновесные концентрации всех четырех ионов в растворе, приготовленном смешением $5,0 \text{ см}^3$ 0,0500 М раствора сульфата церия(IV) с $25,0 \text{ см}^3$ 0,0150 М раствора сульфата железа(II). Оба раствора были 1М по серной кислоте; б) равновесные концентрации всех четырех ионов в растворе, приготовленном смешением $25,0 \text{ см}^3$ 0,0200 М раствора сульфата церия(IV) с $17,0 \text{ см}^3$ 0,0200 М раствора сульфата железа(II). Оба раствора были 1М по серной кислоте.

В 1 М серной кислоте реальные стандартные потенциалы равны: $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}$, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ В}$.

Ответ:

а) $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,00833 \text{ М}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0042 \text{ М}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 2,1 \cdot 10^{-15} \text{ М}$;

б) $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,0081 \text{ М}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ М}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,0038 \text{ М}$.

33 Мышьяк(III) встречается в природе в виде минерала клаудегита. На титрование 0,2100 г неочищенного минерала израсходовано

29,30 см³ 0,05200 н. раствора йода. Рассчитайте массовую долю (в %) As₂O₃ в образце. **Ответ: 35,9.**

3.2 Редоксиметрия

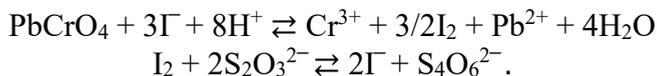
3.2.1 Вопросы

1 Как определяется масса моль эквивалента вещества при редоксиметрических определениях?

2 Рассчитайте молярную массу эквивалента:

а) KMnO₄ в реакции определения хрома: $\text{Cr}^{3+} + \text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$;

б) свинца при его йодометрическом определении: $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4\downarrow$,



в) арсената натрия в реакции с KI в кислой среде;

г) соли Мора (NH₄)₂SO₄·6H₂O при ее титровании окислителем; д) MnO₂ при его окислении до MnO₄⁻.

Ответ: а) 52,68 г; б) 69,06 г; в) 103,96 г; г) 392,14 г; д) 28,98 г.

3 Напишите формулу для расчета молярной концентрации эквивалента (нормальности) рабочего раствора, если: а) известен его титр; б) известен его титр по определенному веществу.

4 Составьте полуреакции и уравнения реакций титрования при известных факторах эквивалентности (f):

а) Mn²⁺ (f=1/2) титруется рабочим раствором KMnO₄ (f=1/3);

б) Mn²⁺ (f=1) титруется рабочим раствором KMnO₄ (f=1/4) в присутствии NH₄F с образованием комплекса [MnF]²⁺;

в) Cr³⁺ (f=1/3) титруется рабочим раствором KMnO₄ в щелочной среде в присутствии BaCl₂;

г) I⁻ (f=1/2) титруется рабочим раствором KIO₃ (f=1/4) в кислой среде и в присутствии хлорид-ионов с образованием ICl;

д) I⁻ (f=1/2) титруется рабочим раствором KIO₄ (f=1/6) в кислой среде и в присутствии хлорид-ионов с образованием ICl.

5 Каким требованиям должна удовлетворять реакция, используемая в редоксиметрическом титровании?

6 Выведите формулу для расчета потенциала системы в точке эквивалентности (стехиометричности) – т.э., т.с. при титровании:

а) железа(III) раствором церия (IV); б) железа(II) раствором KMnO₄; железа(II) раствором K₂Cr₂O₇.

7 В каких координатах строятся кривые титрования в методах окислительно-восстановительного титрования?

8 Какие факторы влияют на вид кривой титрования (величина скачка, положение т.э.) в методах ОБ-титрования?

9 Чем определяется величина скачка титрования на кривой редокс-титрования? Приведите примеры приемов увеличения скачка титрования.

10 В каком случае величина скачка титрования будет наибольшей ($[H_3O^+] = 0,1$ моль/дм³):

а) 0,1 н. FeSO₄ титруется 0,1 н. KMnO₄ или 0,01 н. FeSO₄ титруется 0,01 н. KMnO₄;

б) 0,1 н. FeSO₄ титруется 0,1 н. KMnO₄ или 0,1 н. FeSO₄ титруется 0,1 н. K₂Cr₂O₇;

в) 0,1 н. FeSO₄ титруется 0,1 н. K₂Cr₂O₇ или 0,01 н. FeSO₄ титруется 0,01 н. K₂Cr₂O₇;

г) 0,1 н. FeSO₄ титруется 0,1 н. Ce(SO₄)₂ или 0,1 н. FeSO₄ титруется 0,1 н. K₂Cr₂O₇.

11 Как влияет введение в раствор ионов PO₄³⁻ и F⁻ на величину скачка титрования при перманганатометрическом определении железа?

12 Как влияет добавление PO₄³⁻ или F⁻ на величину потенциала данной системы в т.э.?

13 В каких случаях кривая титрования симметрична, в каких ассиметрична относительно т.э.? Приведите 5-6 примеров.

14 Напишите формулы для расчета ОБ-потенциалов при титровании 0,1 н. FeSO₄ 0,1 н. раствором: а) KMnO₄, б) K₂Cr₂O₇, если определяемое вещество оттитровано на 99; 99,9; 100,0; 100,1 %.

15 Какова должна быть разность потенциалов значений E⁰ (или E^{0,r}) определяемого вещества и титранта для получения хорошо выраженного скачка на кривой титрования?

16 Почему при расчете кривой титрования системы Ox₁ + Red₂ ⇌ Ox₂ + Red₁ обычно используют потенциал одной из полуреакций, а не обеих?

17 Рассчитайте кривые титрования по следующим точкам: добавлено 10,0; 25,0; 49,0; 49,9; 50,0; 50,1; 51,0 и 60,0 см³ титранта:

а) 50,0 см³ 0,01 н. раствора V²⁺ титруют 0,01 н. раствором Sn⁴⁺;

б) 50,0 см³ 0,01 н. раствора Fe(CN)₆³⁻ титруют 0,01 н. раствором Cr²⁺;

- в) 50,0 см³ 0,01 н. раствора Fe(CN)₆⁴⁻ титруют 0,01 н. раствором Ti³⁺;
- г) 50,0 см³ 0,01 н. раствора Fe³⁺ титруют 0,01 н. раствором Sn²⁺;
- д) 50,0 см³ 0,01 н. раствора Fe²⁺ титруют 0,01 н. раствором NH₄VO₃ при pH=0;
- е) 50,0 см³ 0,01 н. раствора Sn²⁺ титруют 0,01 н. раствором I₃⁻;
- ж) 50,0 см³ 0,01 н. раствора H₃AsO₃ титруют 0,01 н. раствором KMnO₄ при pH=2.

18 Рассчитайте область потенциалов скачка титрования (погрешность 0,1 %) и электродный потенциал в т.э. при титровании:

- а) 0,10 н. раствора Na₂SO₃ 0,10 н. раствором KMnO₄ при [H₃O⁺] = 0,1 н. 0,001 М; б) 0,10 н. раствора FeSO₄ 0,10 н. раствором K₂Cr₂O₇ при pH=1,0 и 2,0; в) 0,10 н. раствора SnCl₂ 0,10 н. раствором KBrO₃ при pH=0,0 и 3,0; г) 0,05 н. раствора H₃AsO₃ 0,05 н. раствором KIO₃, если [H₃O⁺] = 3 моль/дм³.

19 В каких случаях на кривой титрования в редоксиметрии проявляется более, чем один скачков титрования?

20 Как минимально должны различаться значения потенциалов двух окислителей (восстановителей), чтобы при титровании их смеси на кривой проявились два скачка титрования?

21 Изобразите кривые титрования смесей: а) Fe(II) и Ti(III) раствором KMnO₄ (для TiO²⁺ + 2H⁺ + e⁻ ⇌ Ti³⁺ + H₂O, E⁰=0,10 В; для MnO₄⁻ + 8H⁺ + 5e⁻ ⇌ Mn²⁺ + 4H₂O, E⁰=1,52 В; для Fe³⁺ + e⁻ ⇌ Fe²⁺, E⁰=0,77 В); б) Fe(II) и U(IV) раствором KMnO₄ (для UO₂²⁺ + 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ U⁴⁺ + 2H₂O, E⁰=0,334 В).

22 На примере систем V²⁺ – Ce(IV), Mo(III) – MnO₄⁻ рассмотрите ступенчатое окисление, подобное титрованию многопротонных кислот. Рассчитайте кривые титрования, выделите скачки титрования (погрешность 0,1%), обозначьте т.э.

- Данные: а) V³⁺ + e⁻ ⇌ V²⁺, E⁰=0,255 В;
 VO²⁺ + 2H⁺ + e⁻ ⇌ V³⁺ + H₂O, E⁰=0,361 В;
 V(OH)₄⁺ + 2H⁺ + e⁻ ⇌ VO²⁺ + 3H₂O, E⁰=1,00 В;
 б) MoO₂⁺ + 4H⁺ + 2e⁻ ⇌ Mo³⁺ + 2H₂O, E⁰=0 В;
 MoO₂²⁺ + e⁻ ⇌ MoO₂⁺, E⁰=0,48 В.

23 Укажите способы фиксирования т.э. в редокс-титровании.

24 Приведите примеры безындикаторного визуального редоксиметрического титрования.

25 Какие индикаторы используются в редоксиметрии.

26 Приведите примеры индикаторов, специфически реагирующих с одной из форм редокс-пары.

27 Что такое истинные окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы? Приведите примеры, объясните принципы их действия.

28 Что такое необратимые индикаторы, используемые в ОВ-титровании?

29 Назовите основные характеристики редокс-индикатора.

30 Выведите уравнение для интервалов потенциалов перехода окраски редокс-индикатора.

31 Как подбираются редокс-индикаторы для окислительно-восстановительного титрования?

32 Дайте характеристику наиболее распространенным редокс-индикаторам: фенантролиновый комплекс железа(III), дифениламин и его производные, фенилантраниловая кислота, вариаминовый голубой и др.

33 Как вычислить индикаторную ошибку в методах окислительно-восстановительного титрования?

34 Что такое сопряженные (индуцированные) окислительно-восстановительные индикаторы?

35 Что называется актором, индуктором и акцептором?

36 Чем индуктор отличается от катализатора?

37 Назовите схемы возможных механизмов протекания индуцированных ОВ-реакций.

38 Назовите в системах: а) перманганат – железо(II) – хлорид; б) хромовая кислота – сернистая кислота – винная кислота; в) винная кислота – хлор – медь(II) первичную реакцию, индуцированную реакцию, актор, индуктор, акцептор.

39 Известно, что в разбавленных растворах азотная кислота не окисляет йодид до йода. Однако, если йодид-ионы присутствуют в азотнокислом растворе, где идет реакция с цинком, то наблюдается выделение йода. Эта сопряженная реакция применяется для обнаружения в растворе нитратов. Объясните роль каждого из компонентов индуцированной реакции.

40 Приведите примеры гомогенных каталитических окислительно-восстановительных реакций.

- 41 Что такое автокаталитическая реакция? Приведите примеры.
- 42 Назовите окислители, применяемые для предварительного окисления: а) газообразные; б) гомогенные; в) твердые. Охарактеризуйте их с точки зрения окислительной способности.
- 43 Назовите восстановители, применяемые для предварительного восстановления: а) газообразные; б) гомогенные; в) твердые. Охарактеризуйте их с точки зрения восстановительной способности и практических удобств.
- 44 Охарактеризуйте ОВ-способность пары «йод-йодид».
- 45 Какие рабочие растворы используются в йодометрии при определении окислителей и восстановителей?
- 46 Какие первичные стандартные, применяемые для установления нормальности раствора тиосульфата натрия?
- 47 Как получить чистый йод? Как приготовить раствор йода? Как установить нормальность раствора йода?
- 48 Как и почему изменяется нормальность раствора тио-сульфата натрия и йода во времени? Напишите уравнения реакций?
- 49 Зачем при приготовлении раствора тиосульфата натрия прибавляют карбонат натрия?
- 50 Рассчитайте молярную массу эквивалента тиосульфата натрия и йода в йодометрических определениях.
- 51 Почему йодометрическое определение нельзя проводить при $\text{pH} \geq 8$ и $\text{pH} \leq 0$?
- 52 Почему при использовании дихромата калия и качестве исходного вещества нормальность тиосульфата натрия устанавливают косвенным методом?
- 53 Назовите продукты реакции тиосульфата натрия с сильными и слабыми окислителями?
- 54 Объясните протекание реакции тиосульфата натрия с йодом с указанием промежуточных веществ.
- 55 Чем ограничена возможность проведения реакции тиосульфата с йодом в кислой и щелочной средах?
- 56 Назовите индикаторы, применяемые в йодометрии.
- 57 Опишите прямые и косвенные методы в йодометрии. Дайте обоснование выбора того или иного метода.

58 Почему при определении окислителей крахмал прибавляют в самом конце титрования?

59 Объясните направление протекания реакции, используемой для йодометрического определения меди.

60 Почему определение меди проводят в слабокислой среде? Почему необходим большой избыток йодида калия? Почему при определении меди в сплавах типа латуни необходимо после растворения образца полностью удалить азотную кислоту? Назовите другие источники ошибок йодометрического определения меди.

61 Укажите условия йодометрического определения мышьяка. Охарактеризуйте ОВ-систему мышьяк(V)-мышьяк(III). Почему определение мышьяка(III) следует проводить в буферном растворе? Как выбирают необходимое значение pH? Из каких компонентов создают буферную смесь?

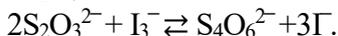
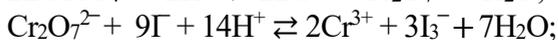
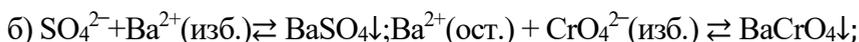
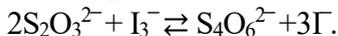
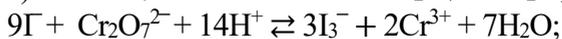
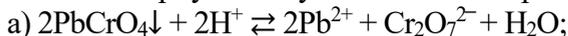
62 Укажите условия йодометрического определения: а) нитритов; б) железа(III); в) сульфидов; г) брома и хлора (свободного); е) «активного» хлора в белильной извести; ж) оксидов свинца(IV) и марганца(IV); з) хрома(VI) и хрома(III); и) дихромата и железа(III) при совместном присутствии.

63 Что такое йодид-йодатная смесь? Когда она используется?

64 Объясните, как йодометрически определяют кислоты.

65 Как йодометрически определяют органические вещества? Какие группы органических веществ можно определить йодом? Почему при йодометрии органических веществ сначала следует создавать щелочную среду, а затем подкислять раствор? Что является окислителем при этих определениях?

66 На основании приведенных ниже уравнений реакций объясните методику йодометрического определения: а) свинца; б) сульфата и рассчитайте молярную массу эквивалента определяемого вещества:



67 Перечислите ионы (элементы), которые можно определять прямым перманганатометрическим титрованием.

68 Какие электронные переходы характерны для иона перманганата? Какую роль при этом играет рН раствора?

69 Какие элементы (ионы) можно в перманганатометрии определить косвенными методами?

70 Какие вещества определяют перманганатометрическим титрованием в сильноокислой, слабоокислой (нейтральной, слабощелочной) и в сильнощелочной среде?

71 Почему розовая окраска перманганата в конечной точке титрования восстановителей неустойчива и постепенно исчезает? Какой процесс возможен в системе $\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+}$? Составьте уравнение реакции, рассчитайте константу равновесия.

72 Почему при титровании перманганатом для подкисления рекомендуется серная, а не соляная или азотная кислота?

73 Можно ли по точной навеске KMnO_4 приготовить титрованный раствор перманганата?

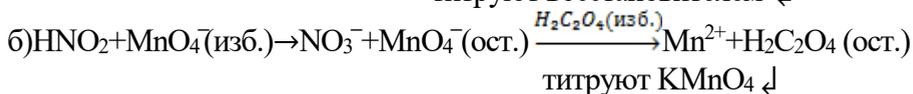
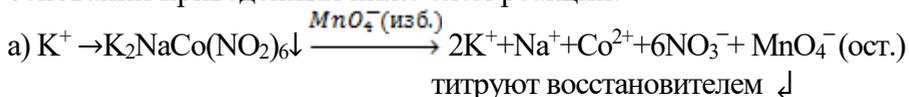
74 Какими реакциями обусловлено изменение концентрации перманганата в водном растворе при его хранении?

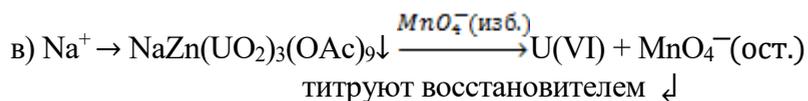
75 Назовите первичные стандарты, применяемые для установления нормальности раствора перманганата калия.

76 Напишите схему взаимодействия перманганата с оксалатом, указав промежуточные продукты.

77 Укажите условия перманганатометрического определения железа в рудах: формы железа в рудах; растворение образца; восстановители, применяемые для перевода железа(III) в железо(II) (уравнения реакций восстановления); способы угадения избытка восстановителя; способы предотвращения мешающего влияния хлорида (механизм сопряженного окисления хлорида); компоненты защитной смеси Рейнгардта и их роль в процессе титрования железа(II).

78 Составьте методику определения элемента (иона, вещества) на основании приведенных ниже схем реакций:





79 Укажите условия перманганатометрического определения: а) пероксида водорода; б) нитритов; в) ионов кальция, стронция, бария, цинка, свинца; г) оксида марганца(IV) в приролюзите; д) марганца(II), марганца в сплавах, рудах и шлаках; е) органических веществ (кислот, фенолов, спиртов).

80 Охарактеризуйте возможности метода дихроматометрии (хроматометрии).

81 Как приготовить титрованный раствор дихромата калия?

82 Сравните достоинства и недостатки дихроматометрии с другими методами титриметрии с использованием окислительно-восстановительных реакций (перманганатометрия, йодометрия, бромато-, ванадато-, цери-, ферриметрии и др.).

83 Почему титрование раствором дихромата проводят в кислой среде?

84 Приведите примеры применения дихроматометрии для определения восстановителей (прямого и косвенного), определения окислителей.

85 Укажите условия дихроматометрического определения железа(II) и железа(III).

86 Напишите формулы для расчета значения электродного потенциала в т.э. при дихроматометрическом титровании железа(II) и железа(III).

87 Рассчитайте кривую титрования железа(II) дихроматом: а) в отсутствие H_3PO_4 ; б) в присутствии H_3PO_4 .

88 Для какой цели при дихроматометрическом определении железа(II) прибавляют фосфорную кислоту?

89 Каким образом проводят дихроматометрическое определение содержания Fe(II) и Fe(III) при их совместном присутствии? Выведите формулу для расчета массовой доли (в % (железа(II) и железа(III) в твердом образце).

90 Рассчитайте ошибку титрования железа(II) дихроматом: а) в отсутствие H_3PO_4 ; б) в присутствии H_3PO_4 .

91 Напишите окислительно-восстановительные равновесия, характеризующие дифениламин, фенилантраниловую кислоту, ферроин.

92 Стандартные потенциалы пар Fe(III)/Fe(II) и дифениламин(Ох)/димениламин(Red) близки по значению (0,77 и 0,76 В соответственно). При дихроматометрическом определении железа(II) потенциал пары Fe(III)-Fe(II) растет, в результате возможно окисление индикатора (его посинение) до наступления т.э., что может привести к значительной ошибке анализа. Каким образом следует предотвратить эту ошибку?

93 Назовите сущность и возможности броматометрии.

94 Как приготовить и установить нормальность рабочего раствора в броматометрии?

95 Напишите уравнения реакций, лежащих в основе броматометрических определений.

96 Почему броматометрическое титрование проводится в кислой среде?

97 В каких случаях в броматометрии в качестве рабочего раствора используется бромат калия (натрия), а в каких бромид-броматная смесь?

98 Какие системы титрования можно выделить в броматометрии?

99 Определение каких неорганических ионов проводится прямым титрованием рабочим раствором бромата калия?

100 Какие органические вещества определяют прямым броматометрическим титрованием? Составьте уравнения реакций, происходящих при титровании щавелевой кислоты, тиомочевины, дивинилсульфида.

101 Как устанавливают конец титрования при прямом броматометрическом титровании?

102 Что такое бромид-броматная смесь? Как она готовится? Всегда ли она используется в готовом виде? Что является окислителем в ходе титрования бромид-броматной смесью?

103 Рассчитайте константу равновесия ОВ-реакции, происходящей между компонентами бромид-броматной смеси в кислой среде.

104 Составьте уравнение реакции окисления аскорбиновой кислоты, происходящей при определении ее бромид-броматной смесью.

105 На чем основано использование бромата калия как бромлирующего реагента?

106 Какие два типа химических реакций используются в броматометрии органических соединений при применении бромид-броматной смеси как бромлирующего реагента?

107 Составьте уравнение реакции бромирования фенола, анилина, салициловой кислоты, ацетилсалициловой кислоты, орто-, мета-, пара-крезола, β-нафтола, 8-оксихинолина. Какая химическая реакция здесь происходит? Вычислите молярную массу эквивалента определяемых веществ.

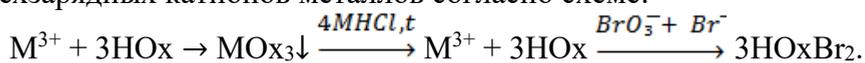
108 Почему при определении ароматических соединений методов бромирования удобнее применять раствор бромид-бромата, а не раствор брома?

109 Составьте уравнение реакции бромирования органических соединений олефинового ряда, ненасыщенного жира. Каков тип реакции, происходящей здесь?

110 Скорость реакции бромирования органических соединений обычно невелика, поэтому прямое титрование бромид-броматной смесью во многих случаях заменяется методом остатка. Каким образом этот прием осуществляется?

111 Опишите косвенный броматометрический метод определения металлов с помощью 8-оксихинолина (НОх).

112 Составьте уравнения реакций, происходящих при определении трехзарядных катионов металлов согласно схеме:



113 Определите фактор эквивалентности в методе, указанном в вопросах 111, 112 для алюминия, магния, кальция, железа(III).

114 Как броматометрически определить сурьму(III), олово(II) магний, алюминий?

115 Какие индикаторы используются в методе броматометрии? На чем основано их действие?

3.2.2 Задачи

1 Для расчета титра рабочего раствора по определяемому веществу требуется знать массу его эквивалента в применяемой при определении реакции. Определите молярную массу эквивалента:

а) кальция при определении его перманганатометрическим методом через оксалат;

б) пероксида водорода при титровании перманганатом в сильно-кислой среде;

в) пероксида водорода в йодометрическом титровании в слабо-кислой среде;

г) магния и алюминия при определении через оксихиноляты с помощью раствора бромата калия.

Ответ: а) 20,04 г; б) 17,01 г; в) 17,01 г; г) 3,04 и 2,25 г.

2 Определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента элемента (иона, вещества) в указанных редоксиметрических определениях:

а) $Mn \rightarrow$ окислением его до MnO_4^- и титровании последнего восстановителем в кислой среде;

б) Ba^{2+} , $Pb^{2+} \rightarrow$ титрованием заместителя CrO_4^{2-} рабочим раствором Fe^{2+} ;

в) Ca^{2+} , $Fe_2O_3 \rightarrow$ перманганатометрическим методом;

г) $Cr \rightarrow$ при переводе его в CrO_4^{2-} и титровании последнего восстановителем;

д) $ClO_3^- \rightarrow$ титрованием остатка Fe^{2+} .

Ответ: а) 1/5 М; б) 1/3 и 1/2 М; в) 1/2 и 1/2 М; г) 1/3 М; д) 1/6 М.

3 С целью идентификации оксида железа неизвестного состава его навеску 0,1000 г перевели в раствор, восстановили до Fe^{2+} $K_2Cr_2O_7$. Из оксидов FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 выбрать подходящую формулу.

Ответ: Fe_3O_4 .

4 По известной концентрации раствора, используемого для одного вида титрования, рассчитать его концентрацию при ОВ-титровании:

а) Молярная концентрация HNO_3 составляет 0,1121 М. Вычислить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) в этом растворе, если HNO_3 будет использоваться как окислитель, восстанавливаясь до NO ;

б) В реакциях осаждения нормальная концентрация рабочего раствора K_2CrO_4 составляет 0,1000 моль/дм³. Вычислить нормальную концентрацию этого раствора в реакциях окисления;

в) Нормальная концентрация раствора KMnO_4 при титровании в кислой среде составляет 0,1000 н. Рассчитать нормальную концентрацию этого раствора при титровании: 1) в щелочной среде с образованием MnO_2 ; 2) в кислой среде в присутствии фторид-иона с образованием комплекса $[\text{MnF}]^{2+}$; 3) в щелочной среде в присутствии BaCl_2 с образованием осадка BaMnO_4 .

Ответ: а) 0,3363; б) 0,1500; в) 0,0800; 0,0600; 0,0200.

5 Как приготовить 500 cm^3 каждого из указанных растворов для аналитического применения в соответствии с приведенной в скобках реакцией: а) 0,135 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из 3,0 М раствора ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$);

б) 0,2000 н. раствор H_3AsO_3 из As_2O_3 степени чистоты первичного стандарта ($\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$);

в) раствор KBrO_3 с титром по гидразину 0,60 mg/cm^3 из 0,200 н. раствора KBrO_3 ($2\text{BrO}_3^- + 3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 3\text{N} + 2\text{Br}^- + 6\text{H}_2\text{O}$);

г) 0,1 н. HNO_3 ($\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$) из 0,1 н. HNO_3 ($\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$);

д) 0,1 н. JO_3^- ($\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$) из раствора, содержащего 6,37 г $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ в 100 cm^3 раствора;

е) 100 cm^3 0,1 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$) из 1 М раствора K_2CrO_4 ;

ж) 500 cm^3 0,05 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) из 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

6 При определении марганца в сплавах применяется 25%-ный раствор персульфата аммония. Сколько надо добавить воды к 600 г 35%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, чтобы получить 25%-ный раствор?

Ответ: 240 cm^3 .

7 Раствор окислителя А стандартизировали, оттитровав навеску m восстановителя Б, израсходовав V cm^3 раствора А. Установите молярную концентрацию раствора А: а) $\text{A}=\text{KMnO}_4$; $\text{B}=\text{As}_2\text{O}_3$; $m=0,2643$ г; $V=40,46$ cm^3 (среда кислая); б) $\text{A}=\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_2$; $\text{B}=\text{Fe}$ (проволока, чистота 97,89%); $m=0,2032$ г; $V=43,61$ cm^3 ; в) $\text{A}=\text{I}_3^-$; $\text{B}=\text{As}_2\text{O}_3$; $m=0,5078$ г; $V=37,12$ cm^3 .

Ответ: а) 0,02642 М; б) 0,08130 М; в) 0,1383 М.

8 Рассчитайте молярную концентрацию: а) раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1,0 cm^3 которого эквивалентен 0,00500 г железа; б) раствора KMnO_4 , 35,0 cm^3 которого эквивалентны 0,2500 г оксалата кальция 98%-ной чистоты; в) раствора KMnO_4 , если 40,32 cm^3 раствора щавелевой кислоты оттитрованы 37,92 cm^3 0,4736 н. раствора гидроксида, а 30,50 cm^3 того же раствора щавелевой кислоты прореагировали с 47,89 раствора KMnO_4 .

Ответ: а) 0,01492 М; б) 0,02186 М; в) 0,05676 М.

9 Приготовлено точно $250,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора железа(II) растворением $9,9320 \text{ г}$ соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 М растворе серной кислоты. Титрант использовали для стандартизации раствора ванадата аммония NH_4VO_3 . К $25,0 \text{ см}^3$ раствора ванадата аммония добавили 125 см^3 воды и 50 см^3 концентрированной серной кислоты. Раствор охладили, ввели одну каплю ферроина и смесь оттитровали раствором железа(II) до изменения зеленовато-синей окраски в красновато-зеленую. Рассчитайте формульную концент-рацию раствора ванадата аммония, если израсходо-вано $28,59 \text{ см}^3$ титранта железа(II). **Ответ: 0,1158 F.**

10 Некоторый окислитель имеет молекулярную массу, равную $250,0$. Пробу этого соединения массой $0,3125 \text{ г}$ обработали йодида калия в кислой среде, выделившийся йод (трийодид) оттитровали $20,0 \text{ см}^3$ $0,1250 \text{ М}$ раствора тиосульфата натрия. Сколько электронов приобретает одна молекула окислителя в его реакции с йодидом?

Ответ: 2.

11 Смешаны три раствора дихромата калия: $300,0 \text{ см}^3$ раствора, содержащего $1,25 \text{ г}$ этой соли, $400,0 \text{ см}^3$ $0,0405 \text{ М}$ раствора и $250,0 \text{ см}^3$ $0,2220 \text{ н.}$ раствора (для редокс-реакций). Объем смеси разбавили водой до $1000,0 \text{ см}^3$. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальность) этого раствора в реакциях окисления. **Ответ: 0,1780.**

12 Для установления концентрации приблизительно приготовленного и стабилизированного раствора тиосульфата применили следующую схему анализа: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2 + \text{I}_3^-$; $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Масса навески меди составила $0,1185 \text{ г}$, а на титрование выделившегося йода затрачено $20,65 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата. Вычислить титр тиосульфата: а) по меди; б) по йоду.

Ответ: а) 0,005740; б) 0,01146.

13 Для определения титра раствора арсенита натрия по марганцу растворили навеску массой $0,3203 \text{ г}$ стандартного образца стали с массовой долей марганца $1,05\%$. Соответствующей обработкой марганец перевели в MnO_4^- . На титрование перманганат-иона затрачено $23,20 \text{ см}^3$ раствора Na_3AsO_3 . Рассчи-тать результат анализа.

Ответ: 0,001448.

14 К смеси, содержащей избыток йодата калия, добавили $25,0 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты. Выделившийся йод оттитровали $21,35 \text{ см}^3$ $0,2513 \text{ М}$ раствора тиосульфата натрия. Вычислить титр серной кислоты по гидроксиду калия. **Ответ: 0,01204.**

15 Для определения концентрации растворов KMnO_4 и соли Мора навеску массой $2,100 \text{ г}$ стандартного образца стали, содержащей $1,48\%$ хрома, растворили, хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и к раствору добавили

25,0 см³ раствора соли Мора. На титрование избытка соли Мора израсходовано 4,20 см³ раствора КМnO₄. Рассчитать титр КМnO₄ по хрому, нормальность (молярную концентрацию эквивалента) растворов КМnO₄ и соли Мора, если на титрование 25,00 см³ раствора соли Мора расходуется 24,30 см³ раствора КМnO₄.

Ответ: 0,001550 г/см³; 0,08919 н.; 0,03400 г/см³.

16 Для установления концентрации рабочего раствора K₃[Fe(CN)₆] взято 25,00 см³ его и добавлен избыток KI. На титрование выделившегося йода израсходовано 27,20 см³ раствора тиосульфата натрия (T_{Na₂S₂O₃·5H₂O}=0,01254 г/см³). Вычислите молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора K₃[Fe(CN)₆] и его титр по кобальту.

Ответ: 0,05500 н.; 0,003240 г/см³.

17 При хранении 0,1200 н. раствора тиосульфата натрия 1% Na₂S₂O₃ разложился под действием присутствующего в растворе оксида углерода(IV): Na₂S₂O₃ + CO₂ + H₂O → NaHSO₃ + NaHCO₃ + S↓.

Какова нормальность получившегося раствора, при применении его в качестве восстановителя? **Ответ: 0,1212 н.**

18 В 1 дм³ раствора содержится 10 г H₂C₂O₄·2H₂O, 20,0 г KHC₂O₄ и 15 г KHC₂O₄ H₂C₂O₄·2H₂O. Вычислить нормальность этого раствора в реакциях протолитического и окислительно-восстановительного взаимодействия. **Ответ: 0,4919 н.; 0,7070 н.**

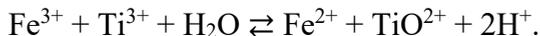
19 Для окисления навески KHC₂O₄ требуется 24,80 см³ раствора КМnO₄. При протолитическом титровании такой же навески KHC₂O₄ расходуется 22,65 см³ 0,1240 н. раствора едкого натра. Вычислить молярную концентрацию эквивалента в растворе КМnO₄.

Ответ: 0,2265 н.

20 Рассчитать массу навески руды, содержащей около 60% Fe₂O₃, чтобы при титровании раствора железа(II), полученного при ее обработке, расходовалось не более одной бюретки (15-25 см³) 0,1 н. раствора перманганата калия. **Ответ: от 200 до 330 мг.**

21 Какую навеску железной руды нужно взять для анализа, если при титровании выделенного из нее железа(II) нужно, чтобы 1,00 см³ 0,1000 н. раствора K₂Cr₂O₇ соответствовали 1,00% (по массе) Fe₂O₃ в руде? **Ответ: 800 мг.**

22 Рассмотрите титрование 20,0 см³ 0,0500 М раствора железа(III) 1 М по серной кислоте 0,0200 М раствором титана(III), также 1 М по серной кислоте:



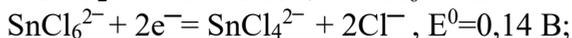
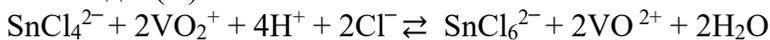
а) Постройте полную кривую титрования, рассчитав достаточное количество точек, чтобы можно было плавно изобразить всю кривую;

б) Рассчитайте концентрацию железа(III), которое останется не прореагировавшим в точке эквивалентности; в) Если для обнаружения конечной точки титрования в качестве индикатора используется метиленовый синий, который резко изменяет окраску от голубой до бесцветной при потенциале 0,33 В, какой объем титранта – титана(III) требуется для достижения т.э.? г) Какова будет погрешность титрования (в %) с соответствующим законом?

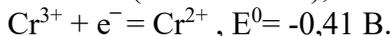
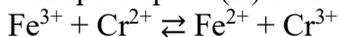
Ответ: б) $1,76 \cdot 10^{-7}$ М; в) $50,0057$ см³; г) +0,11%.

23 Рассчитайте и постройте следующие кривые титрования:

а) титрование 20,0 см³ 0,02 М олова(II) 1 М по HCl 0,02 М раствором ванадия(V) 1 М по HCl:



б) титрование 25,0 см³ 0,1000 М раствора железа(III) 1 М по серной кислоте 0,0500 М раствором хрома(II) 1 М по серной кислоте:



24 Для титрования йодид-ионов использовали ионы MnO_4^- , которые генерировались в сернокислой среде в анодном пространстве кулонометрической ячейки. Точку эквивалентности установили потенциометрически. Вычислить массу (мг) йодида в растворе, если титрование продолжалось t с. при постоянной силе тока I мА с выходом по току 100% (полученные данные приведены в таблице):

Вариант	1	2	3	4
t, с	272	240	225	308
I, мА	18,0	16,0	14,0	20,0
Ответ, мг	6,44	5,05	4,14	8,20

25 При контроле за содержанием оксидов азота (N_2O_4) в азотной кислоте в ходе ее производства поступили следующим образом. Навеску азотной кислоты массой 10,2500 г обработали 10,00 см³ 0,1 н KMnO_4 ($K=0,8975$) в кислой среде. После окисления оксидов азота дополнительно ввели избыток KI. На титрование йода, выделившегося в количестве, эквивалентном избытку перманганата, израсходовано 27,44 см³ 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($K=0,9978$). Вычислить содержание (в %) N_2O_4 в образце HNO_3 . **Ответ: 0,28.**

26 Медь определяли йодометрическим методом титрования. Образец (руда, сплав, соль и др.) массой m г после растворения переводили в мерную колбу емкостью V_1 см³, из нее брали аликвоту

V_2 см³ и добавляли избыток KI. Выделившийся йод оттитровывали тиосульфатом натрия с известной концентрацией С, измеряя его объем V_3 см³. По приведенным ниже данным рассчитать содержание меди в образце (в %).

Образец	m	V ₁	V ₂	V ₃	С	Ответ
1	2,1860	250,0	50,0	11,60	0,1023 н.	17,25
2	1,8930	200,0	25,0	16,20	$T_{Na_2S_2O_3/Cu}=0,005920$	40,53
3	2,2890	250,0	20,0	11,30	$T_{Na_2S_2O_3/Cu}=0,004840$	29,87

27 При определении серы в сплавах йодометрическим методом навеска сплава сжигается в токе кислорода, поглощенный водным раствором газ оттитровывается раствором йода. По приведенным в таблице данным рассчитайте недостающие данные, выведя общую формулу для расчета.

Сплав	Масса навески, г	V _{I₂} , см ³	C _{I₂}	Содержание S, %	Ответ
СО	2,1040	7,40	?	0,06	0,00017 г/см³
Сталь ТИ	0,9550	?	0,00500 н.	0,05	6 см³
Чугун	1,4214	6,20	0,005 н. K=0,9622	?	0,034 %
Ферро-вольфрам	1,2130	8,10	$T_{I_2/S}=0,00021$ г/л	?	0,14 %
Автоматн. сталь А-12	1,1254	7,50	0,01 н. K=0,9260	?	0,098 %
Чугун ЖЧС-3,0	1,8020	9,20	$T_{I_2/S}=0,00012$ г/л	?	0,06 %
СО	1,9520	6,50	$T_{I_2/S}$?	0,086	0,00026 г/см³
Сталь	1,4950	?	0,01200 н.	0,10	7,7 см³

28 Технический препарат содержит сульфид и тиосульфат натрия. Из навески препарата массой 5,0 г приготовлено 250,0 см³ раствора. Из этого исходного раствора взяты две пробы:

1) В 25,00 см³ приготовленного раствора определяли сум-марное содержание Na₂S·9H₂O и Na₂S₂O₃·5H₂O. Для этого проба обработана 50,00 см³ 0,1050 н. раствора йода в присутствии кислоты, на титрование избытка йода израсходовано 12,90 см³ 0,1010 н. раствора тиосульфата натрия;

2) В 50,00 см³ исходного раствора сульфид был осажден сульфатом цинка, раствор разбавили в мерной колбе емкостью 100,0 см³, осадок отфильтровали, а на титрование 50,00 см³ фильтрата израсходовано 5,07 см³ 0,01114 н. раствора йода. Вычислить содержание (в %) Na₂S·9H₂O и Na₂S₂O₃·5H₂O в образце.

Ответ: 93,40 и 2,80 % соответственно.

29 Для определения меди в сплаве йодометрическим методом взята навеска m г. После растворения добавлен KI и выделившийся йод оттитрован V см³ раствора тиосульфата натрия с известным титром T г/мг. Вычислите содержание меди в сплаве (в %) по приведенным ниже данным:

Сплав	m	V	T	Ответ
1	1,2466	14,20	0,01432	6,65
2	2,4134	12,80	0,01282	2,73

30 Из навески массой 10,00 г сульфида натрия, содержащего примесь тиосульфата, приготовили 500,0 см³ раствора, который анализировали двумя способами: для определения суммарного содержания $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 см³ этого раствора прилили к 50,0 см³ 0,1035 н. раствора йода, а избыток йода оттитровали 13,05 см³ 0,1005 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; для определения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отобрали 50,0 см³ исходного раствора и осадили сульфид в виде ZnS. На титрование фильтрата пошло 11,50 см³ 0,0100 н. раствора йода. Вычислить массовые доли (в %) определяемых компонентов в анализируемом образце.

Ответ: 60,2 % сульфида и 2,9 % тиосульфата.

31 Для характеристики качества подсолнечного масла по содержанию непредельных органических кислот взяли его навеску массой 0,1335 г и после растворения в спирте смешали с 25,0 см³ рабочего раствора йода. На титрование остатка йода израсходовали 7,30 см³ 0,1005 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Чтобы определить количество йода в 25,0 см³ рабочего раствора йода, провели холостой опыт без масла и при этом затратили 20,90 см³ того же раствора тиосульфата натрия. Определить йодное число масла.

Ответ: 129,9.

32 Содержание непредельных соединений в бензине определяли с помощью реакции йодирования. К навеске образца массой 0,2717 г добавили 25,0 см³ раствора йодид-йодатной смеси и после завершения реакции оттитровали остаток йода 26,86 см³ 0,1004 М раствора тиосульфата натрия. Чтобы найти количество йода в 25,0 см³ йодид-йодатной смеси, проделали холостой опыт и при этом затратили 41,04 см³ того же раствора тиосульфата. Определите йодное число.

Ответ: 66,5.

33 При определении сульфида и тиосульфата навеска полисульфида массой 4,8 г растворена в мерной колбе емкостью 200,0 см³. На титрование 20,0 см³ полученного раствора израсходовано 13,70 см³ 0,02 н. раствора йода ($K=1,025$). Затем 50,0 см³ того же исходного раствора обработаны сульфатом цинка и разбавлены в мерной колбе

водой до 100,0 см³. Осадок ZnS отфильтровали, а на титрование 50,0 см³ фильтрата израсходовано 2,00 см³ раствора йода. Вычислить массовую долю (в %) Na₂S·9H₂O и Na₂S₂O₃·5H₂O в образце полисульфида.

Ответ: 15,50 и 4,24 % соответственно.

34 В формалине определяли содержание муравьиного альдегида йодометрическим методом. К навеске формалина массой 0,3126 г после растворения в воде добавлена щелочь и 40,0 см³ 0,2206 н. раствора йода. После подкисления на титрование избытка йода затрачено 6,7 см³ 0,1862 н. раствора Na₂S₂O₃. Вычислить массовую долю (в %) HCOOH в формалине.

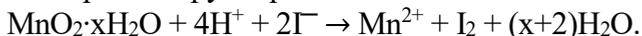
Ответ: 36,35.

35 Для определения кислорода, растворенного в воде, взяты две пробы в склянки емкостью 500 см³. В первую склянку (рабочий опыт) предварительно ввели 1,00 см³ MnCl₂ и 3,00 см³ щелочного раствора йодид-йодатной смеси, во вторую (контрольный опыт) – 1,00 см³ MnCl₂, 5,00 см³ HCl. На титрование 200,0 см³ раствора контрольной пробы израсходовано 2,80 см³ 0,0100 н. раствора Na₂S₂O₃ (K=0,9880), а на титрование йода в рабочем опыте (V=200,00 см³) – 12,40 см³ того же раствора Na₂S₂O₃. Вычислить содержание (в мг/дм³ и см³/дм³ при н.у.) кислорода в воде.

Ответ: 8,75 и 6,12 соответственно.

36 Для определения кислорода, растворенного в воде, взяты две пробы. В первую склянку емкостью 200,0 см³ (рабочий опыт) ввели 1,00 см³ раствора MnCl₂ и 3,00 см³ щелочного раствора йодид-йодатной смеси (KI+KJO₃+KOH), во вторую склянку емкостью 180,0 см³ (контрольный опыт) – 3,00 см³ йодид-йодата, 5,00 см³ раствора HCl, и 1,00 см³ MnCl₂. После соответствующих операций на титрование выделившегося йода в рабочем опыте израсходовано 8,78 см³ раствора Na₂S₂O₃ (T_{Na₂S₂O₃/O₂ = 0,0002600 г/см³), а на титрование йода в контрольном опыте – 1,40 см³ того же раствора Na₂S₂O₃. Вычислить содержание растворенного в воде O₂ (в мг/дм³ и см³/дм³ при н.у.). **Ответ: 9,49 и 6,64 соответственно.**}

37 Для определения растворенного в сточной воде кислорода склянку, полная вместимость которой 256 см³, заполнили доверху анализируемой водой, прошедшей биохимическую очистку. Затем в склянку ввели раствор моли марганца (II) и щелочной раствор йодида калия, при этом из склянки вылилось 4 см³ воды. После завершения реакции: 2Mn(OH)₂ + O₂ + 2(x-1)H₂O → 2MnO₂·xH₂O раствор подкислили, в результате чего прошла другая реакция:

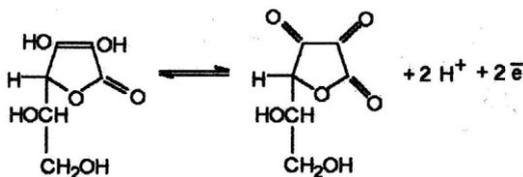


На титрование выделившегося йода пошло $9,60 \text{ см}^3$ $0,01050 \text{ М}$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить массовую концентрацию (в мг/дм^3) растворенного в сточной воде O_2 . **Ответ: 3,20.**

38 Сера из пробы стали массой $5,1410 \text{ г}$ выделена в виде сероводорода, который поглощен избытком аммиачного раствора кадмия. Полученный осадок сульфида кадмия промыт и суспензирован в воде, к которой добавлено несколько капель уксусной кислоты. В смесь внесено $25,0 \text{ см}^3$ $0,002027 \text{ М}$ раствора йодата калия, 3 г йодида калия и $10,0 \text{ см}^3$ концентрированной хлороводо-родной кислоты. После окисления газообразного сероводорода до серы высвободившимся йодом для титрования его избытка затрачено $1,085 \text{ см}^3$ $0,1127 \text{ М}$ раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) серы в стали.

Ответ: 0,05668.

39 Аскорбиновую кислоту (витамин С) во фруктовом напитке определяли с помощью йода по редокс-методу. Пробу напитка объемом $100,0 \text{ см}^3$ подкислили $20,0 \text{ см}^3$ 6 М раствора серной кислоты и добавили $25,0 \text{ см}^3$ $0,005204 \text{ М}$ раствора I_2 (трийодида). В течение одной минуты продолжалась реакция окисления аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:



После этого добавили $3,0 \text{ см}^3$ $0,5\%$ -ного раствора крахмала в качестве индикатора и избыток непрореагировавшего йода (трийодида) восстановили $5,0 \text{ см}^3$ $0,009744 \text{ М}$ раствора

тиосульфата. Наконец, избыток тиосульфата оттитровали $2,23 \text{ см}^3$ $0,005204$ раствором йода до первого устойчивого появления окраски соединения крахмала с йодом. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты (в мг) в $100,0 \text{ см}^3$ фруктового напитка. Сколько см^3 напитка нужно выпить, чтобы удовлетворить дневную потребность (30 мг) человека в витамине С? **Ответ: 22,44 мг; $\sim 135 \text{ см}^3$.**

40 Пробу парижского зеленого (инсектицид, содержащий мышьяк) массой $0,4192 \text{ г}$ обработали хлороводородной кислотой и восстановителем; мышьяк отогнали в виде AsCl_3 в приемник с дистиллированной водой. Хлороводород, который перегоняется совместно с AsCl_3 , нейтрализовали избытком твердого гидрокарбоната натрия; раствор оттитровали $37,06 \text{ см}^3$ $0,4489 \text{ М}$ раствора йода (трийодида). Рассчитайте процентное содержание осадка As_2O_3 в пробе инсектицида. **Ответ: 39,26 %.**

41 Содержание CO в газе определили, пропустив $2,00 \text{ дм}^3$ пробы через нагретую трубку, содержащую I_2O_5 : $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{CO}_2 + \text{I}_2$.

Образовавшийся йод отогнали в 20,0 см³ 0,01060 н. раствора Na₂S₂O₃: I₂ + 2S₂O₃²⁻ → 2I⁻ + S₄O₄²⁻. На титрование избытка Na₂S₂O₃ потребовалось 4,74 см³ 0,01130 н. раствора I₂. Рассчитайте, сколько миллиграммов CO содержится в литре анализируемого газа. **Ответ: 5,55 мг/дм³.**

42 Методика определения «свободного» хлора в порошках и растворах для отбеливания лежит реакция между гипохлорит- и йодид-ионами в кислой среде: ClO⁻ + 3I⁻ + 2H⁺ ⇌ Cl⁻ + I₃⁻ + H₂O.

Пробу раствора отбеливателя для домашнего хозяйства массой 2,6220 г обработали избытком йодида калия, раствор подкислили 15 см³ 2 М серной кислоты. Образующийся йод немедленно оттитровали в присутствии крахмала 0,1109 М раствором тиосульфата натрия, для чего потребовалось 35,58 см³ титранта. Рассчитайте содержание (%) «свободного» хлора в растворе отбеливателя.

Ответ: 5,334.

43 Для определения NaHSO₃ и Na₂SO₃ навеску гидросульфита массой 0,5000 г растворили в мерной колбе емкостью 200,0 см³. Из этого раствора взяты две пробы: 1) для определения суммарного содержания NaHSO₃ и Na₂SO₃ 50,00 см³ раствора обработали 50,00 см³ раствора йода и на титрование избытка йода израсходовали 2,68 см³ 0,05010 н. раствора тиосульфата натрия (25,00 см³ раствора йода эквивалентны 24,20 см³ раствора тиосульфата; 2) для определения NaHSO₃ 50,00 см³ окислили H₂O₂ и на титрование образовавшейся серной кислоты (из NaHSO₃) израсходовали 11,15 см³ 0,1000 н. раствора NaOH. Определите массовые доли (в %) NaHSO₃ и Na₂SO₃ в образце гидросульфита натрия. **Ответ: 93,74 и 3,07 соответственно.**

44 Из пробы медной руды массой 0,5635 г медь осадили в виде тиоцианата меди (I) CuSCN. Осадок обработали 4 М раствором хлороводородной кислоты, а затем оттитровали стандартным раствором йодата калия по реакции:



Рассчитайте содержание (%) меди в руде, если стандартный раствор йодата калия содержал 10,71 г KIO₃ в 1,0 дм³ раствора и для титрования потребовалось 39,57 см³ этого раствора. **Ответ: 12,76.**

45 При определении железа в колчедане навеску руды массой *m* г переводят в раствор, объем которого доводят до метки в мерной колбе емкостью *V* см³. В аликвоте *V*₁ см³ всё железо восстанавливают до железа(II) и оттитровывают его *V*₂ мл титрованного раствора дихромата калия. По приведенным ниже данным рассчитайте содержание (в %) железа в образце:

Вариант	m	V	V ₁	V ₂	Концентрация титранта	Ответ
1	0,5570	250	50	6,05	0,1 н. (K=09780)	29,45
2	0,5998	500	100	12,40	T=0,002452 г/см ³	28,87
3	0,1950	-	-	11,30	T _{K₂Cr₂O₇/Fe₂O₃} =0,007985 г/см ³	32,40

46 Для определения Fe₂O₃ в цементе его навеска массой 0,4080 г переведена в раствор. После отделения кремниевых кислот железо восстановлено до Fe²⁺ и на его титрование израсходовано 12,75 см³ раствора дихромата калия (T_{K₂Cr₂O₇/Fe}=0,0005585 г/см³). Рассчитать содержание Fe₂O₃ в образце в процентах. **Ответ: 2,50.**

47 В производстве азотной кислоты одним из методов контроля является определение содержания в ней оксида N₂O₄. Для этого в коническую колбу вводят 10,00 см³ титрованного раствора KMnO₄ (С, н.; К), разбавленную серную кислоту и титруют анализируемым раствором HNO₃ с известной плотностью (ρ, г/см³); по затраченному объему V см³ рассчитывают содержание (в %) N₂O₄ в образце кислоты. По приведенным ниже данным произвести соответствующий расчет для образцов 1 и 2.

Образец	ρ	С	К	V	Ответ
1	1,340	0,1	0,9974	22,83	0,15
2	1,344	0,1015	–	20,35	0,17

48 К навеске сплава массой m г после соответствующей обработки для определения хрома (Cr→Cr₂O₇²⁻) добавлено 25,00 см³ титрованного раствора соли Мора. На титрование избытка соли Мора израсходовано V см³ рабочего раствора перманганата калия с известной концентрацией. По приведенным ниже данным определить содержание хрома (в %) в образцах сплавов 1 – 3:

Сплав	m	V	T _{KMnO₄/Cr} , г/см ³	С _{соли Мора}	Ответ
1	1,4520	6,50	0,001820	0,1025 н.	2,24
2	1,2840	8,60	0,002120	0,1170 н.	2,52
3	1,4682	6,20	0,001940	K* = 0,9560	2,34

K* – соотношение эквивалентных объемов растворов KMnO₄ и соли Мора.

49 Для определения хрома в сплаве его навеска массой m г после окисляющего растворения (Cr→Cr₂O₇²⁻) переведена в мерную колбу емкостью V₁ см³, из которой аликвота V₂ см³ обработана V₃ см³ раствора соли Мора с известным соотношением (К) эквивалентных объемов

КМnO₄ и соли Мора. Избыток соли Мора оттитрован V₄ см³ перманганата калия с известным титром Т. По приведенным ниже данным рассчитайте содержание хрома (в %) в образцах сплавов 1 и 2:

Сплав	m	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	T _{КМnO₄/Cr} , г/см ³	K	Ответ
1	0,6940	200	20	25	7,50	0,002180	1,0950	62,70
2	0,3584	250	25	20	5,10	0,002360	0,9950	97,47

50 Исследуемый раствор содержит смесь уксусной и щавелевой кислот. На титрование 50,0 см³ этого раствора израсходовано 22,8 см³ 1,0246 н. раствора NaOH. На титрование такого же объема исходного раствора затрачено 30,5 см³ 0,1 н. КМnO₄ (K=1,1840). Вычислите содержание (г/дм³) H₂C₂O₄ и CH₃COOH в исследуемом растворе. Какие индикаторы применяют при титровании и почему?

Ответ: 3,13 и 23,9.

51 Для определения окисляемости (химического потребления кислорода-ХПК) природной речной воды проба объемом V см³ оттитрована раствором КМnO₄ с концентрацией С, при этом израсходовано V₁ см³ титранта. Вычислить ХПК воды и сделать вывод о ее загрязнении, сравнив найденную величину ХПК с нормой окисляемости.

Источник	V	C	V ₁	Норма, мг/дм ³	Ответ
Нева	200	0,1 н, (K=0,8466)	2,25	7,6	7,62
Амур	100	0,1 н, (K=0,9450)	2,80	21,2	21,16
Волга	200	T _{КМnO₄/O} =0,0008240 г/см ³	2.40	5,5	9,89

52 Навеску массой 0,1602 г известняка была растворена в соляной кислоте, после чего Ca²⁺ осадили в виде CaC₂O₄; промытый осадок растворен в разбавленной серной кислоте и оттитрован 20,75 см³ раствора КМnO₄, титр которого по CaCO₃ равен 0,006020. Рассчитать содержание (в %) CaCO₃ в известняке.

Ответ: 78,4.

53 После растворения навески массой 2,1000 г стандартного образца стали, содержащей 1,48% хрома, последний перевели в CrO₄²⁻ и к раствору добавили 25,00 см³ раствора FeSO₄, избыток которого был оттитрован 4,20 см³ раствора КМnO₄. На 25,00 см³ раствора FeSO₄ идет 24,30 см³ раствора КМnO₄. Рассчитать по этим данным: а) T_{КМnO₄/Cr} (г/мг); б) молярную концентрацию эквивалента раствора КМnO₄ (н.); T_{FeSO₄} (г/см³).

Ответ: а) 0,0011546; б) 0,08919; в) 0,01316.

54 Для определения MnO, CaO и MgO в силикат-цементе навеска массой 0,4260 г анализируемого образца обработана соляной кислотой. После отделения кремниевых кислот и полуторных оксидов фильтрат упарен, а ионы Mn²⁺ окислены бромной водой в щелочной среде до

MnO₂. Осадок отделен от раствора и прокален. Масса получившегося Mn₃O₄ оказалась равной 0,01025 г. В фильтрате после отделения MnO₂ осажжены ионы Ca²⁺ в виде CaC₂O₄. Осадок отделен от раствора, обработан серной кислотой при нагревании. На титрование образовавшейся щавелевой кислоты израсходовано 38,50 см³ 0,2 н. раствора KMnO₄ (K=1,2240). В фильтрате после отделения оксалата кальция ионы Mg²⁺ осажжены в виде MgNH₄PO₄·6H₂O. После прокаливания масса осадка Mg₂P₂O₇ оказалась равной 0,02940 г. Рассчитать массовые доли (в %) MnO, CaO и MgO в образце силикат-цемента.

Ответ: 2,24; 62,04 и 2.50 соответственно.

55 Навеску руды массой m г растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Fe²⁺ раствором перманганата калия с концентраций C фотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (в %) железа в образце по следующим результатам:

№	m	C	Оптическая плотность раствора после добавления (см ³) KMnO ₄					Ответ
			12,00	14,00	16,00	18,00	20,0	
1	1,0389	0,1075 н. (f _{экв} =1/5)	0,010	0,010	0,050	0,100	0,100	8,32
2	1,0200	T=0,003109	0,010	0,045	0,110	0,175	0,240	7,00
3	0,9987	T _{KMnO₄/Fe} = 0,005544	0,020	0,075	0,140	0,200	0,265	6,83

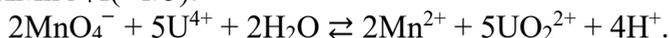
56 В таблице приведены данные для определения марганца в сталях и чугунах персульфатно-серебряным методом, при котором окисленный до перманганата марганец оттитровывается восстановителем арсенит-нитритом натрия. Выведите формулу для расчета недостающих данных согласно ниже приведенной таблицы:

Сплав	Масса навески, г	V титранта, см ³	C титранта, н.	Содержание Mn, %	Ответ
1	0,4600	12,30	0,0500	?	1,47 %
2	0,4442	18,60	0,3520	?	16,20 %
3	?	20,00	0,0400	?	~0,6 г
4	1,1330	?	0,0500	1,5	~30 см³

57 При определении марганца в сплаве персульфатно-серебряным методом (Mn→Mn²⁺→MnO₄) m г перевели в мерную колбу емкостью V₁ см³, аликвоту объемом V₂ см³ оттитровали титрованным раствором арсенит-нитрита натрия, затратив V₃ см³. По приведенным ниже данным рассчитайте содержание (в %) марганца в сплавах 1 и 2.

Сплав	m	V ₁	V ₂	V ₃	С титранта	Ответ
1	1,3698	200	20	20,50	0,5000 н.	82,20
2	1,6518	250	25	22,10	Титр по Mn= 0,005710 г/мл	76,39

58 Навеску руды массой 0,0800 г растворили, содержащийся в ней уран перевели в уран(IV) и оттитровали потенциметрически 0,01000 н. KMnO_4 $f(=1/5)$:



Построить кривые титрования в координатах E-V и $\Delta E/\Delta V$ -V и вычислить массовую долю урана (%) в руде по данным:

V _{KMnO₄} , см ³	2,00	10,00	16,00	17,80	18,00	18,30	20,00
E, мВ	301	330	359	389	1170	1480	1500

Ответ: 26,78.

59 При проведении анализа фосфоритов или апатитов на содержание кальция навеску массой m г обрабатывают царской водкой, переводят в мерную колбу (V₁ см³) и доводят до метки водой. Нерастворившуюся часть отфильтровывают, а в аликвоте раствора (V₂ см³) кальций осаждают щавелевой кислотой. Осадок CaC_2O_4 отделяют, промывают и растворяют в серной кислоте. Выделившуюся при этом щавелевую кислоту оттитровывают раствором KMnO_4 с известной концентрацией С, измеряя объем титранта V₃ см³. По приведенным ниже данным рассчитать содержание (в %) CaO в пробах.

Проба	m	V ₂	V ₂	V ₃	С	Ответ
Фосфорит	2,0000	250,0	20,0	23,90	0,1 н. *, (K=0,8594)	35,94
Фосфорит	5,0000	250,0	10,0	26,52	T _{KMnO₄/H₂C₂O₄·2H₂O} = 0,006290 г/см ³	37,10
Апатит	1,9820	200,0	20,0	22,40	T = 0,003215 г/см ³	32,23

*в пересчете на сухую пробу, если гигроскопическая влага 2,20%.

60 На нейтрализацию 0,6000 г смеси $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и индифферентных примесей, было израсходовано 37,80 см³ 0,1250 н. раствора едкого натра, а на окисление 0,2000 г той же смеси было затрачено 21,55 см³ 0,1250 н. раствора KMnO_4 в кислой среде. Определить массовые доли (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в образце.

Ответ: 81,72 и 14,37.

61 При анализе 100,0 см³ воды на содержание цинка после отделения мешающих примесей получили осадок оксихинолята цинка $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. Помытый осадок растворили в соляной кислоте и добавили 15,0 см³ бромат-бромидной смеси. По окончании бромирования оксихинолина:



к раствору добавили избыток йодида калия для замещения оставшегося брома на йод, а на титрование последнего затратили $5,34 \text{ см}^3$ $0,09850 \text{ М}$ раствора тиосульфата натрия. Аналогично оттитровали $15,0 \text{ см}^3$ бромат-бромидной смеси после замещения брома на йод, при этом пошло $16,85 \text{ см}^3$ того же раствора тиосульфата. Вычислить массовую долю (в мг/дм^3) в воде.

Ответ: 185,3.

62 Органическое вещество проанализировано на чистоту бромид-броматным методом. Навеску массой m перевели в мерную колбу емкостью $V \text{ см}^3$. К аликвоте объемом $V_1 \text{ см}^3$ добавлено $V_2 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора бромид-бромата калия (поправочный коэффициент K'). После подкисления и добавления KI на титрование выделившегося йода, эквивалентного избытку бромид-бромата, затрачено $V_3 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (поправочный коэффициент K''). Вычислить чистоту (%) анализируемых препаратов.

Препарат	$m, \text{ г}$	V	V_1	V_2	K'	V_3	K''	Ответ
Фенол	0,8736	250	20	50	1,1084	12,5	1,0025	96,23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,5580	250	25	50	1,0234	16,2	1,0025	98,15
<i>n</i> -крезол	0,7864	200	20	50	0,9620	20,1	0,9564	99,15
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$								
<i>m</i> -аминофенол	1,5660	200	10	40	1,2050	5,7	1,2250	98,08
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$								

63 Вычислить содержание (в %) фенола в продукте, если на титрование навески массой $0,2000 \text{ г}$ затрачено $41,50 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора бромид-бромата калия ($K=1,2040$). **Ответ: 39,18.**

64 Для определения содержания сурьмы в баббите навеска сплава массой $1,8760 \text{ г}$ растворена в $200,0 \text{ см}^3$ HCl . На титрование $15,0 \text{ см}^3$ полученного раствора израсходовано $5,55 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ н.}$ раствора KBrO_3 . Найдите содержание Sb в сплаве (%). **Ответ: 12,02.**

65 Пробу смеси диэтилсульфида и ди-*n*-бутилсульфида массой $0,2536 \text{ г}$ растворили в мерной колбой емкостью $250,0 \text{ см}^3$ приблизительно в 40 см^3 ледяной уксусной кислоты. Затем добавили 3 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты и смесь оттитровали $0,01702 \text{ М}$ раствором бихромата калия, содержащим избыток бромид-бромата калия, до появления устойчивой светло-желтой окраски молекулярного брома. Для этого потребовалось $53,50 \text{ см}^3$ титранта; на холостое титрование без диалкил-сульфидов было затрачено до достижения конечной точки титрования $0,24 \text{ см}^3$ бромата калия. Рассчитайте процентное содержание диэтилсульфида и ди-*n*-бутилсульфида в смеси.

Ответ: 48,41 и 50,59% соответственно.

66 Раствор дихромата калия объемом V см³ оттитровали онами железа(II), генерируемыми при силе тока I А в течение времени t минут. Конец реакции фиксировался по данным, полученным фотометрически. Выход по току 100%. Определить молярную концентрацию эквивалента $K_2Cr_2O_7$ ($f = 1/6$):

Вариант	1	2	3	4
V	20,00	25,00	30,00	40,00
I	0,200	0,250	0,250	0,300
t	15,0	20,0	35,0	33,0

Ответ: 1) 0,09330; 2) 0,1244; 3) 0,1813; 4) 0,1539.

67 Навеску минерала гаусманита Mn_3O_4 массой 0,2410 г проанализировали после количественного превращения марганца в MnO_4^- . На титрование полученного раствора в кислой среде потребовалось 40,30 см³ 0,07440 н. раствора Fe^{2+} . Рассчитайте содержание (в %) Mn_3O_4 в минерале. **Ответ: 18,98.**

68 Для определения количества нитроглицерина $(ONO_2)CH_2-CH(OONO_2)-CH_2(OONO_2)$ в динамите пробу массой 0,01982 г обработали 25 см³ метанола. В полученный раствор, находящийся в атмосфере диоксида углерода, ввели 25,0 см³ 0,04919 М раствора титана(III) 0,3 М по HCl . Смесь выдержали в течение 10 минут, а затем еще 10 минут кипятили. Затем раствор охладили, добавили немного тиоцианата натрия в качестве индикатора и оттитровали 0,02441 М раствором железа(III) 1 М по серной кислоте до появления красной окраски комплекса $FeSCN^{2+}$, которая свидетельствует о достижении конечной точки титрования; на это израсходовано 5,77 см³ раствора железа(III). Рассчитайте содержание (в %) нитро-глицерина в динамите. **Ответ: 69,32.**

69 Навеску стали массой 2,0 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей обработки ванадий оттитровали потенциометрически 0,1000 М раствором $FeSO_4$: $VO_2^+ + Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$. Постройте кривые титрования в координатах $V - E$ и $\Delta V - \Delta E$ и вычислите массовую долю (в %) ванадия в стали по следующим данным:

$V_{FeSO_4}, \text{ см}^3$	2,00	12,00	19,00	20,80	21,00	21,20	23,00
$E, \text{ мВ}$	1060	1000	940	901	885	841	830

Ответ: 5,35.

70 Каково процентное по массе содержание пероксида водорода в растворе, если для титрования в кислой среде 5,0 см³ его раствора, имеющего плотность 1,010 г/см³, потребовалось 18,07 см³ 0,1208 F раствора церия (IV)? **Ответ: 0,7607 масс.%.**

71 Для определения калия раствор исследуемого образца обрабатывали избытком гексанитрокобальтата лития $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Полученный осадок гексанитрокобальтата калия растворили в $50,0 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ н.}$ раствора сульфата церия(IV), подкисленного серной кислотой, при этом нитрит окислился до нитрата. На титрование избытка соли церия в присутствии ферроина израсходовано $12,5 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ н.}$ раствора соли Мора. Определите содержание калия (в г) в исследуемом образце. **Ответ: 0,03666.**

72 Навеску стали массой $1,2 \text{ г}$ растворили, железо перевели в Fe(II) и оттитровали потенциметрически $1,0 \text{ М}$ раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Построить кривые титрования в координатах $E-V$ и $\Delta V - \Delta E$ и вычислить массовую долю (в %) железа в сплаве по следующим данным:

$V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}, \text{ см}^3$	2,00	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00
$E, \text{ мВ}$	712	771	830	889	1110	1330	1390

Ответ: 93,08.

73 Навеску медного сплава массой $0,7500 \text{ г}$ растворили, объем раствора довели до $250,0 \text{ см}^3$ и $20,00 \text{ см}^3$ приготовленного раствора оттитровали потенциметрически раствором тиосульфата натрия с титром по меди $0,01664 \text{ г/мл}$. Построить кривые титрования в координатах $E-V$ и $\Delta V - \Delta E$ и рассчитать массовую долю меди (в %) в сплаве по следующим данным:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}, \text{ см}^3$	1,50	1,90	2,00	2,05	2,08	2,10	2,12	2,15	2,20
$E, \text{ мВ}$	475	445	424	405	382	305	232	186	162

Ответ: 58,24.

74 Навеску алюминия массой m (г) растворили и содержащиеся в виде примеси ионы Fe^{3+} оттитровали ионами Sn^{2+} , получаемыми при постоянной силе тока $4,0 \text{ мА}$. Точка эквивалентности фиксировалась потенциметрическим методом, время электролиза t определялось хронометром, выход по току 100% . Определить массовую долю (в %) железа в алюминии по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
$m, \text{ г}$	1,0000	1,2240	1,5130	1,3580
$t, \text{ с}$	100	80	60	176
Ответ, %	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$

IV Равновесия в растворах малорастворимых электролитов РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Как изменится молярная концентрация PbI_2 в 2 М растворе $Pb(NO_3)_2$ по сравнению с молярной концентрацией йодида свинца в воде при 20 °С? Ответ подтвердите расчетами. Произведение растворимости PbI_2 при 20 °С равно $8 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Йодид свинца диссоциирует в малой степени по уравнению:



Нитрат свинца практически полностью диссоциирует:



Согласно принципу Ле Шателье присутствие одноименных ионов Pb^{2+} смещает равновесие реакции диссоциации йодида свинца влево и растворимость йодида свинца в растворе нитрата свинца становится меньше, чем в воде.

Раствор вещества, находящийся при данной температуре в динамическом равновесии с твердым растворяемым веществом (с твердой фазой этого вещества), называется насыщенным. Молярная концентрация вещества в насыщенном растворе называется растворимостью и обозначается s (моль/дм³).

Пусть для получения насыщенного раствора перешло в раствор и продиссоциировало k моль йодида свинца, тогда получилось k моль/дм³ ионов свинца и $2k$ моль/дм³ йодид-ионов. Исходя из уравнения диссоциации йодида свинца:

$$[Pb_{p-p}^{2+}] = k, [I_{p-p}^-] = 2k \quad \text{ПР}_{PbI_2} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = k \cdot (2k)^2 = 4k^3$$

Тогда найдем концентрацию йодида свинца в насыщенном водном растворе:

$$k = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{PbI_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль / дм}^3$$

При добавлении нитрата свинца: диссоциация йодида свинца происходит в 2 М растворе нитрата свинца, в котором концентрация ионов свинца составляет 2 моль/дм³. Тогда суммарная концентрация ионов Pb^{2+} в растворе равна $(2 + k)$ М.

Запишем выражение для произведения растворимости йодида свинца:

$$\text{ПР}_{PbI_2} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = (2 + k) \cdot (2k)^2$$

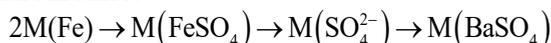
При раскрытии скобок получим уравнение третьей степени, однако в ходе предыдущих расчетов установлено, что количество йодида свинца в насыщенном водном растворе, которое образуется при диссоциации малорастворимого соединения, много меньше 2 моль/дм³ ($1,26 \cdot 10^{-3} \ll 2$). Молярная концентрация йодида свинца будет еще меньше, поэтому $y + 2 \approx 2$.

Откуда
$$\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = 2 \cdot (2k)^2 = 8k^2; \quad k = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{PbI}_2}}{8}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{8}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль / дм}^3.$$

Ответ: Молярная концентрация йодида свинца в 2 М растворе нитрата свинца ($3,16 \cdot 10^{-5}$ М) меньше, чем коцентрация йодида свинца в воде ($1,26 \cdot 10^{-3}$ М).

Задача 2. При определении Fe в препарате сульфата железа (II) взвешивают BaSO₄. Запишите как при этом можно выразить гравиметрический фактор.

Решение. Между определяемым Fe и гравиметрической формой BaSO₄ существует соотношение:



Гравиметрический фактор будет равен:

$$F = \frac{2\text{M}(\text{Fe})}{\text{M}(\text{BaSO}_4)}.$$

Ответ: $F = 2\text{M}(\text{Fe})/\text{M}(\text{BaSO}_4)$.

Задача 3. Образец содержит 9 % K₃PO₄ и 6% KNO₂. Рассчитайте массу навески образца, необходимую для получения 0,5 г KClO₄.

Решение.

Масса навески образца может быть рассчитана по формуле:

$$m_{\text{обр.}} \cdot \left(\frac{\omega(\text{K}_3\text{PO}_4)}{100} \cdot \frac{3\text{M}(\text{KClO}_4)}{\text{M}(\text{K}_3\text{PO}_4)} + \frac{\omega(\text{KNO}_2)}{100} \cdot \frac{\text{M}(\text{KClO}_4)}{\text{M}(\text{KNO}_2)} \right) = m(\text{KClO}_4)$$

$$m_{\text{обр.}} \cdot \left(\frac{9}{100} \cdot \frac{3 \cdot 138,55}{212,27} + \frac{6}{100} \cdot \frac{138,55}{101,10} \right) = 0,5$$

$$m_{\text{обр.}} = \frac{0,5}{0,25828} = 1,9359 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{обр.}} = 1,9359 \text{ г.}$

4.1 Равновесия в системе осадок-раствор

4.1.1 Вопросы

1 Место реакции образования (растворения) осадка в аналитической химии.

2 Охарактеризуйте равновесие между твердой фазой и раствором в гетерогенной системе малорастворимого электролита. Дайте понятие константы равновесия.

3 Для количественной характеристики равновесия в системе осадок-раствор используются обозначения: ПР, ПА, K_p, L_p, S_p, K_s. Что это за величины?

4 Выведите формулу произведения растворимости.

5 Способы выражения произведения растворимости. От каких факторов зависят PP^T , PP^P , PP^Y ?

6 Что такое термодинамическое произведение растворимости? В каких условиях оно является постоянным?

7 Что называется реальным произведением растворимости? В каких условиях оно является постоянным?

8 Выведите формулу зависимости величины реального произведения растворимости от ионной силы раствора для малорастворимого соединения типа АВ, где А и В являются однозарядными ионами: а) для $\mu < 0,01$; б) для $\mu < 0,1$.

9 Что называется условным произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?

10 В случае наличия конкурирующих реакций в выражение PP^Y вводится коэффициент α . Как называется этот коэффициент? Как он определяется, если конкурирующей является протолитическая реакция? Реакция комплексообразования?

11 Перечислите основные конкурирующие реакции, влияющие на растворимость осадка.

12 Каковы причины растворения осадков малорастворимых электролитов в: а) кислотах; б) щелочах?

13 Сравните степень влияния электростатических взаимодействий ионов и конкурирующих химических реакций на растворимость осадков.

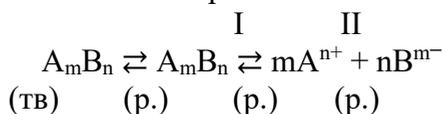
14 Для какого типа соединения составлены соотношения:

$$PP^Y = \frac{PP^P}{\alpha_A^m \cdot \alpha_B^n} = \frac{PP^T}{f_A^m \cdot f_B^n \cdot \alpha_A^m \cdot \alpha_B^n}?$$

Что представляют собой указанные в уравнении величины?

15 От каких свойств частиц вещества зависит способность электролита к растворению?

16 Состояние насыщенного раствора малорастворимого электролита определяется системой равновесий:



Для каких веществ равновесием I обычно пренебрегают? В каких случаях необходимо учитывать оба равновесия? Как это влияет на расчет растворимости вещества?

- 17 Что такое собственная (молекулярная) растворимость?
- 18 Что является основным условием возможности образования осадка электролита?
- 19 В каких случаях по величине произведения растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых электролитов, не прибегая к расчетам?
- 20 Выведите формулу для расчета растворимости осадка A_mB_n по известному произведению растворимости.
- 21 Как влияет добавка электролита с одноименным по отношению к осадку ионом на растворимость осадка? Изобразите эту зависимость графически.
- 22 Почему при выделении осадка следует избегать большого количества осадителя?
- 23 Как влияют посторонние электролиты на растворимость осадков (на примере нерастворимых солей, кислот, оснований)?
- 24 Приведите примеры, когда избыток осадителя растворяет осадок за счет конкурирующей реакции комплексообразования: йодид, сульфат, хлорид. Примеры обоснуйте справочными величинами PP осадков и β комплексов.
- 25 Растворимость каких соединений: $BaSO_4$, $CaCO_3$, $AgCl$, ZnS , $Mg_2(OH)_2CO_3$, $Va_3(PO_4)_2$ не зависит от кислотности раствора? Почему?
- 26 Выведите формулу для расчета константы равновесия в реакциях взаимодействия: а) MnS с HCl ; б) CaC_2O_4 с HNO_3 ; в) $BaCO_3$ с CH_3COOH .
- 27 Почему при действии на раствор соли бария дихроматом калия в осадок выпадает хромат бария?
- 28 Напишите уравнения реакций растворения фосфата калия в уксусной и соляной кислотах.
- 29 Растворяется ли фосфат магния-алюминия в кислотах? Какие продукты образуются в зависимости от силы кислот?
- 30 Почему в уксуснокислой среде из раствора смеси солей бария, стронция и кальция при действии хромата калия в осадок выпадает только хромат бария?
- 31 Почему $CaCO_3$ растворяется, а CaC_2O_4 не растворяется в разбавленной уксусной кислоте, хотя оба соединения имеют близкие по значению PP ?

32 Как рассчитать и оценить константу равновесия реакции малорастворимого электролита в кислоте, в щелочи?

33 Выведите формулу для расчета константы равновесия реакции растворения осадка малорастворимого электролита в присутствии комплексообразующего реагента?

34 Сравните растворимость галогенидов серебра в аммиаке.

35 Пользуясь справочными данными, подберите комплексообразующие растворители для осадков ZnS , CuS , $FePO_4$.

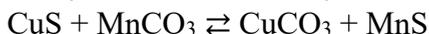
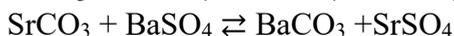
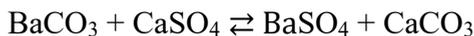
36 Сформулируйте условия превращения одних малорастворимых электролитов в другие (более растворимых в менее растворимые и наоборот).

37 Выведите формулу для расчета константы равновесия, описывающую перевод осадка A_mB_n в осадок A_xC_y .

38 Как перевести сульфаты катионов кальция, стронция и бария в карбонаты?

39 Какой из сульфатов: $PbSO_4$, $BaSO_4$ или $SrSO_4$ полнее превратится в карбонат при нагревании с раствором соды одинаковой концентрации?

40 В какую сторону смещены равновесия следующих реакций (среда водная):



41 В сосуд с водой помещены кристаллы: а) $PbCO_3$ и $CaSO_4$; б) $PbSO_4$ и $CaCO_3$. Какая система устойчива?

42 Для процесса, происходящего в водной среде между кристаллическими веществами:



Можно ли, пользуясь значениями произведений растворимости, предсказать направление процесса? Если да, то сформулируйте правило, позволяющее по произведениям растворимости кристаллических малорастворимых электролитов предсказывать возможность реакции между ними в водной среде?

43 С использованием справочных данных по ПР дайте объяснение возможности разделения ионов бария, стронция и кальция с помощью сульфатно-карбонатно-оксалатного метода.

44 Что такое оксалатное осаждение? Приведите примеры.

45 Что принято считать за полноту осаждения (количественное осаждение) катиона (аниона) из раствора?

46 Объясните, почему большинство неорганических соединений более растворимы в воде, чем в органических растворителях, таких, как бензол?

47 Приведите примеры влияния природы растворителя на растворимость малорастворимого электролита.

48 Как влияет температура на растворимость осадков? Почему растворимость в одних случаях увеличивается при нагревании, а в других уменьшается?

4.1.2 Задачи

1 Произведения растворимости ряда йодидов равны:

Йодид	ТII	AgI	PbI ₂	BiI ₃
ПР	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$8,1 \cdot 10^{-19}$

Расположите указанные соединения в порядке уменьшения растворимости: а) в воде; б) в 0,10 М растворе NaI; в) в 0,10 М растворе соответствующего катиона. **Ответ: а) PbI₂ > TII > BiI₃ > AgI; б) PbI₂ > TII > BiI₃ > AgI; в) PbI₂ > TII > BiI₃ > AgI**

2 Ион Ag⁺ обладает сильно выраженными бактерицидными свойствами. Нижний предел бактерицидного действия ионов серебра оценивается концентрацией порядка 10⁻⁹ г/см³. Достигается ли эта концентрация в насыщенном растворе AgCl? **Ответ: да.**

3 Какая соль из двух сравниваемых более растворима и во сколько раз:

- а) Ba₂[Fe(CN)₆] или Co₂[Fe(CN)₆]; в) Ca₃(PO₄)₂ или BiPO₄;
 б) Hg₂Br₂ или PbBr₂; г) Ni₂[Fe(CN)₆] или Ni(IO₃)₂.

Ответ: а) Ba₂[Fe(CN)₆] в 256 раз; б) PbBr₂ в 5,4·10⁵ раз; в) Ca₃(PO₄)₂ в 2,2·10⁵ раз; г) Ni(IO₃)₂ в 517 раз.

4 Вычислите молярные концентрации катиона и аниона, образующихся при растворении осадков в условиях образования насыщенного раствора:

№	Осадок	Ответ	
		Концентрация, М	
		катион	анион
1	Fe(OH) ₃	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
2	Ag ₃ AsO ₃	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
3	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
4	Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$

5 Каково значение рН насыщенного раствора следующих оснований: $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Pb}(\text{OH})_2$; $\text{Mn}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

Ответ: 6,3; 9,1; 9,8; 5,2; 12,4.

6 В питьевой фторированной воде обычно содержание ионов F^- составляет $0,7-1,0 \text{ мг/дм}^3$. Сколько фторида натрия следует добавить в не содержащую фтор воду, чтобы его содержание отвечало норме? Достигается ли требуемое содержание фтора в питьевой воде при ее пропускании над кристаллами фторида кальция ($\text{PP}_{\text{CaF}_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$)?

Ответ: да.

7 Сколько воды (в дм^3) потребуется для растворения при обычной температуре:

- а) 3 г карбоната бария; в) 1 мг Hg_2Cl_2 ;
б) 1 г карбоната кальция; г) 1 мкг HgS ?

Ответ: а) $\sim 171,2$; б) $\sim 71,43$; в) $2,94$; г) $4,1 \cdot 10^{18}$.

8 Сравните растворимость: а) хлорида ртути(I) в воде с растворимостью соли в $0,1 \text{ М}$ растворах KCl и нитрата ртути (I); б) бромида серебра в воде и в $0,1 \text{ М}$ растворе KNO_3 ; в) фосфата серебра в воде и в $0,1 \text{ М}$ растворе KNO_3 ; г) сульфата свинца(II) в воде и в $0,1 \text{ М}$ растворе K_2SO_4 . **Ответ: а) \uparrow в 1,13 раза, \uparrow в 1,62 раза; б) \uparrow в 1,3 раза; в) \uparrow в 2,3 раза; г) $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.**

9 Для сульфида ртути(II) $\text{PP} = 1,1 \cdot 10^{-54}$. Рассчитайте концентрацию сульфида в насыщенном растворе. На какой объем воды приходится один ион ртути? Сколько следует взять HgS для насыщения всей воды океанов ($1,3 \cdot 10^{21} \text{ дм}^3$).

Ответ: $1,027 \cdot 10^{-27} \text{ М}$; 1582 дм^3 ; $0,318 \text{ мг}$.

10 Рассчитайте растворимость фосфата магния-аммония в $0,10 \text{ М}$ хлориде аммония. Сравните полученные результаты с растворимостью MgNH_4PO_4 в воде при нулевой ионной силе и в отсутствие конкурирующих реакций. **Ответ: $2,97 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.**

11 Рассчитайте растворимость: а) сульфата бария в воде, в $0,3 \text{ М}$ растворе хлорида натрия и в $0,1 \text{ М}$ растворе сульфата натрия; б) оксалата кальция в воде, в $0,1 \text{ М}$ растворе нитрата калия и в $0,001 \text{ М}$ растворе соляной кислоты.

Ответ: а) $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $5,7 \cdot 10^{-9} \text{ М}$; б) $4,78 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $7,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

12 Осадок МА промывается различными промывными жидкостями, теряя часть своей массы:

а) BaCrO_4 промывает $500,0 \text{ см}^3$ воды. Сколько осадка растворилось?

б) BaSO_4 промыт водой, 0,01 М раствором H_2SO_4 , 0,01 М раствором BaCl_2 или 0,01 М раствором Na_2SO_4 . Какой раствор наиболее пригоден для промывания?

в) 2,0 г BaSO_4 промыли 1,0 дм³ воды. Сколько вещества осталось? То же количество BaSO_4 промыли 1,0 дм³ 0,01 М раствора H_2SO_4 . Сколько вещества осталось? Сколько процентов составляют потери вещества в обоих случаях?

13 Рассчитайте растворимость: а) хромата серебра при ионной силе, равной 0, в 0,01 М растворе нитрата калия; б) фосфата цинка при ионной силе, равной 0, в 0,01 М растворе хлорида калия и в 0,01 М растворе хлорида аммония; в) гидроксида магния при ионной силе, равной 0, в 0,05 м растворе хлорида калия; в 0,05 М растворе хлорида аммония; г) йодида меди(I) в 0,35 М растворе аммиака.

14 Рассчитайте растворимости: а) $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в 0,033 М растворе $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$; б) AgSCN , PbI_2 , BaSO_4 , $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 0,033 М растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; в) BaSO_4 в 0,10 М растворе HCl ($\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \text{SO}_4^{2-}$, $K_2=1,2 \cdot 10^{-2}$). **Ответ: а) $1,56 \cdot 10^{-6}$ М; б) $1,4 \cdot 10^{-6}$ М; $2,0 \cdot 10^{-3}$ М; $2,8 \cdot 10^{-8}$ М; $1,4 \cdot 10^{-5}$ М; в) $3,5 \cdot 10^{-5}$ М.**

15 Вычислите растворимость PbI_2 в следующих системах: а) чистой воде; б) в 0,01 М растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; в) в 0,01 М растворе KI ; г) в 0,01 М растворе KNO_3 ; д) в 0,01 М растворе K_2CrO_4 ; е) в 0,01 М растворе HCl ; ж) в 0,01 М растворе H_2SO_4 ; з) в насыщенном растворе KI . **Ответ: а) $1,26 \cdot 10^{-3}$;**

16 Определите pH начала и pH полного осаждения: а) гидроксида магния из 0,01 М раствора хлорида магния; б) гидроксидов железа (II) и железа (III) из 0,10 М растворов сульфатов железа (II) и железа (III). **Ответ: а) 9,52 и 11,5; б) 7,0 и 9,5; 1,76 и 3,53.**

17 Рассчитайте pH полного осаждения: а) оксалата кальция 0,10 М раствором оксалата аммония; б) карбоната бария 0,50 М раствором карбоната аммония. **Ответ: а) 2,6; б) 8,3.**

18 Каково значение pH насыщенного раствора: а) CaHPO_4 ; б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; в) CaCO_3 ; г) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; д) MgO ; е) Ag_3PO_4 .

Ответ: а) 6,79 ; б) 11,88 ; в) 7,54 ; г) 12,27 ; д) 10,28; е) 8,67.

19 Растворимость кислоты 2,4,6-трихлорфенола $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ в воде составляет $4,0 \cdot 10^{-3}$ М, а константа диссоциации $1,0 \cdot 10^{-6}$. Каковы собственная (молекулярная) растворимость и произведение растворимости, если принять, что коэффициенты активности равны 1?

Ответ: $S^0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$; $\text{PP} = 4,0 \cdot 10^{-9}$.

20 Растворимость хлорида калия в ледяной уксусной кислоте при 30°C составляет 0,031 моль/дм³, а константа диссоциации $1,3 \cdot 10^{-7}$. Каковы собственная (молекулярная) растворимость и произведение растворимости?

Ответ: $PR = 4,0 \cdot 10^{-9}$; $S^0 = (0,031 - 6,3 \cdot 10^{-5}) \sim 0,031 \text{ М}$.

21 Насыщенный раствор магний-аммоний фосфата $MgNH_4PO_4$ в воде имеет $pH=9,70$, а концентрация иона магния в растворе равна $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Оцените произведение растворимости $MgNH_4PO_4$.

Ответ: $1,1 \cdot 10^{-13}$.

22 Раствор насыщен относительно соединения с общей формулой AB_2C_3 : $AB_2C_3(тв) \rightleftharpoons A^+ + 2B^+ + 3C^-$.

Найдено, что концентрация иона C^- в этом растворе равна 0,003 М. Рассчитайте произведение растворимости соединения AB_2C_3 .

Ответ: $1,08 \cdot 10^{-16}$.

23 Рассчитайте ПР малорастворимого электролита по его растворимости в: а) $Ba(IO_3)_2$, если его растворимость в 0,00054 М раствора KIO_3 равна 0,00054 части формульной массы в 1 дм³; б) $Ce(IO_3)_3$, если его растворимость в воде равна 124 мг в 100 см³.

Ответ: а) $1,4 \cdot 10^{-9}$; б) $3,2 \cdot 10^{-10}$.

24 Для растворения 1 г PbI_2 требуется (при 18°C) 1470 см³ воды. Вычислите произведение растворимости PbI_2 . **Ответ:** $1,3 \cdot 10^{-8}$.

25 По данным о растворимости S малорастворимого электролита в воде вычислите ПР для данного соединения:

№	Соединение	S	Ответ
1	AgI	$2,86 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
2	TlCl	0,32 г в 100 см ³	$1,8 \cdot 10^{-4}$
3	$Pb(IO_3)_2$	$3,98 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
4	$Mg(OH)_2$	0,0085 г/дм ³	$1,2 \cdot 10^{-11}$
5	Ag_2CrO_4	0,011 г/500 см ³	$1,1 \cdot 10^{-12}$
6	$PbClF$	$2,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль/250 см}^3$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
7	CuCN	$4,21 \cdot 10^{-6} \text{ г/500 см}^3$	$4,8 \cdot 10^{-15}$
8	$AgBrO_3$	0,35 г/200 см ³	$5,5 \cdot 10^{-5}$
9	$ZnSeO_3$	$1,95 \cdot 10^{-2} \text{ г/200 см}^3$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
10	CaF_2	$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$	$4,0 \cdot 10^{-11}$
11	$Ni(CN)_2$	$2,17 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$	$3,0 \cdot 10^{-23}$

26 Рассчитайте реальное произведение растворимости: а) $AgCl$, $Cu(OH)_2$, $BaSO_4$, $Al(OH)_3$ в присутствии 0,05 М KNO_3 ; б) $TlCl$, $PbCO_3$, Ag_2S , $Fe(OH)_3$ в присутствии 0,0333 М $Ba(NO_3)_2$. **Ответ:** а) $2,7 \cdot 10^{-10}$, $5,6 \cdot 10^{-20}$, $9,7 \cdot 10^{-10}$, $7,1 \cdot 10^{-31}$; б) $3,3 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-13}$, $3,8 \cdot 10^{-28}$, $1,7 \cdot 10^{-36}$.

27 Чему равно произведение растворимости RbClO_4 , если концентрация иона рубидия Rb^+ уменьшается в 111 раз, когда добавляют 3,00 моль перхлората лития к 1,0 дм³ насыщенного раствора перхлората рубидия? **Ответ: $7,29 \cdot 10^{-4}$.**

28 Глаз человека замечает осадок в виде мути при содержании в 1 см³ раствора $\sim 10^{-5}$ г кристаллического вещества. Можно ли заметить образование осадка, если в пробирке смешать: а) 5,0 см³ 0,001 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 5,0 см³ 0,001 М раствора NaCl ; б) 5,0 см³ 0,001 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 5,0 см³ 0,001 М раствора NaI ; в) 5,0 см³ 0,001 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 5,0 см³ 0,001 М раствора Na_2SO_4 .

29 Какую концентрацию ионов IO_3^- надо создать в 0,003 М растворе K_2CrO_4 , чтобы при добавлении $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ осадок $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ образовался прежде, чем PbCrO_4 ? **Ответ: $> 0,2081$ моль/дм³.**

30 Дана константа равновесия реакции образования $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (тв) + $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$, $K = 10$.

Сколько миллилитров 1,0 М раствора NaOH необходимо для полного растворения 1,0 г $\text{Al}(\text{OH})_3$, суспензированного в 100,0 см³ воды?

Ответ: 14,1 см³.

31 Определите массу осадка и состав раствора над ним, полученных при сливании: а) 0,50 дм³ 0,001 М раствора AgNO_3 и 1,50 дм³ 0,001 М раствора Na_3PO_4 ; б) 1,50 дм³ 0,001 М раствора AgNO_3 и 0,50 дм³ 0,001 М раствора NaCl .

Ответ: а) 69,8 мг, $C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,67$ мМ, $C(\text{NaNO}_3) = 0,25$ мМ; б) 71,7 мг, $C(\text{AgNO}_3) = 0,5$ мМ, $C(\text{NaNO}_3) = 0,25$ мМ.

32 К 20,0 см³ 0,08 М раствора Na_3AsO_4 прилили 30,0 см³ 0,12 М раствора AgNO_3 . Сколько миллиграммов мышьяка останется в растворе? **Ответ: $4,7 \cdot 10^{-9}$.**

33 К 50,0 см³ 0,02 М раствора CaCl_2 прибавили 50,0 см³ 0,03 М раствора K_2SO_4 . Сколько CaSO_4 (г/дм³) останется неосажденным?

Ответ: 0,25.

34 К V_1 см³ насыщенного раствора малорастворимого электролита I прибавили V_2 см³ раствора электролита II с известной концентрацией C , % ($\rho \sim 1$). Сколько молей катиона электролита I останется в растворе неосажденным?

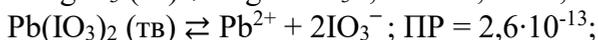
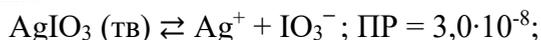
Вариант	Электролит I	V_1	Электролит II	V_2	C	Ответ
1	AgCl	150,0	NaCl	10,0	3,0	$5,6 \cdot 10^{-9}$
2	PbSO_4	125,0	H_2SO_4	5,0	0,5	$6,0 \cdot 10^{-6}$

35 К 1 дм³ насыщенного раствора хромата серебра, находящегося в равновесии с осадком, прибавили 0,05 моль K₂CrO₄. Вычислить концентрацию (М) ионов серебра в растворе. Во сколько раз уменьшилась концентрация Ag⁺ по сравнению с насыщенным раствором Ag₂CrO₄?

Ответ: 3,4·10⁻⁵ М.

36 К 150,0 см³ раствора, содержащего 0,50 г Na₂SO₄, добавили 50,0 см³ раствора, содержащего 1,00 г BaCl₂. Рассчитайте массу (в мг) неосажденного сульфат-иона. **Ответ: 3,2·10⁻⁴ мг.**

37 Если 1,0 дм³ насыщенного раствора AgIO₃ (без твердой фазы этой соли) находится в равновесии с 3,5·10⁻⁵ моль твердого Pb(IO₃)₂. Каковы будут равновесные концентрации серебра, свинца и йодат-ионов и сколько миллиграммов AgIO₃ осадится, если вообще произойдет осаждение?



Ответ: 1,65·10⁻⁴; 7,94·10⁻⁶; 1,81·10⁻⁴ М; 2,26 мг.

38 Выпадет ли осадок: а) Ag₂CrO₄ при сливании 0,50 дм³ раствора, содержащего 0,10 моль/дм³ Ag⁺, и 0,50 дм³ раствора, содержащего 0,01 моль/дм³ CrO₄²⁻; б) SrSO₄ при сливании 100,0 см³ 0,0001 М раствора SrCl₂ и 200,0 см³ 0,00005 М раствора K₂SO₄; в) CaCrO₄ при смешивании 10,0 см³ 0,02 М раствора CaCl₂ с 5,0 см³ 0,10 М раствора K₂CrO₄?

Ответ: а) да, б) нет, в) нет.

39 Сколько миллиграммов малорастворимой соли I превратится в малорастворимую соль II при обработке I раствором III:

Вариант	I	II	III	Ответ
1	BaSO ₄	BaCO ₃	3 см ³ 2 М раствора Na ₂ CO ₃	29,6
2	SrSO ₄	SrCO ₃	3 см ³ 2 М раствора Na ₂ CO ₃	1092
3	PbSO ₄	PbCO ₃	2 см ³ 2 М раствора Na ₂ CO ₃	1213
4	BaSO ₄	BaCO ₃	5 см ³ 1,5 М раствора K ₂ CO ₃	37,7

40 Выпадет ли осадок: 1) сульфата стронция, если к 1,0 см³ 0,01 М раствора нитрата стронция прибавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция;

2) гидроксида магния при действии на 0,2 н. раствор MgSO₄: а) равного объема 0,2 н. раствора аммиака; б) равного объема смеси NH₄OH+NH₄Cl, причем концентрация в этой смеси NH₄OH равна 0,2 н., а NH₄Cl - 2 н.

Ответ: 1) да; 2): а) да, ИП=9·10⁻⁸; б) нет, ИП=1,6·10⁻¹³.

41 Будет ли происходить выпадение осадка, если: а) насыщенный раствор CaSO₄ смешали с равным объемом раствора, содержащего

0,0248 г/дм³ (NH₄)₂CrO₄; б) к 20 см³ раствора, содержащего 0,5 ммоль стронция, прибавили 5,0 см³ насыщенного раствора CaSO₄; в) в 0,02 М растворе AlCl₃ создать pH 3,2; г) в 0,05 М растворе FeCl₃ создать pH 2,5?

Ответ: а) да, 1,5·10⁻⁷; б) да, 1,2·10⁻⁵; в) нет, 5·10⁻²⁴; г) да, 4,92·10⁻²⁵.

42 Произойдет ли осаждение MeS при насыщении сероводородом (C_{H₂S} = 0,1 моль/дм³) раствора, содержащего: а) 0,002 моль/дм³ Pd(NO₃)₂ при pH 1,0; б) 0,05 моль/дм³ NiCl₂ и 0,2 моль/дм³ HCOOH; в) 0,005 моль/дм³ MnCl₂ и 0,5 моль/дм³ HCl; г) 0,02 моль/дм³ и MnCl₂ 0,2 моль/дм³ NH₄Cl; д) 0,03 моль/дм³ CoCl₂, 0,1 моль/дм³ CH₃COOH и 0,2 моль/дм³ CH₃COONa; е) 0,02 М Pb(NO₃)₂ и 1,0 М CH₃COOH; ж) 0,001 М CdCl₂ и 1,0 М HCl. **Ответ: а) нет, 5,0·10⁻²⁸; б) да, 1,81·10⁻¹⁸; в) нет, 2,6·10⁻²³; г) нет, 2,26·10⁻¹³; д) да, 5,16·10⁻¹²; е) да, 1,49·10⁻¹⁸; ж) нет, 8·10⁻²⁸.**

43 Рассчитайте растворимость приведенных ниже солей при указанных концентрациях H₃O⁺:

Осадок	[H ₃ O ⁺], М	Ответ
Ag ₂ C ₂ O ₄	1,0·10 ⁻⁶ ; 1,0·10 ⁻⁴ ; 1,0·10 ⁻²	2,1·10 ⁻⁴ ; 2,9·10 ⁻⁴ ; 1,2·10 ⁻³
BaSO ₄	0,25 М H ₂ SO ₄	1,0·10 ⁻⁸

44 Будет ли выпадать осадок: а) ZnS при насыщении 0,01 М раствора ZnSO₄ сероводородом, если в растворе соли содержится соляная кислота в концентрации 0,05 М?

б) CuS, если к 10 см³ 0,01 М раствора CuSO₄ прибавить 1,0 см³ насыщенного раствора ZnS, CdS? **Ответ: а) да; б) да, да.**

45 Сколько моль/дм³ CH₃COONa нужно прибавить к 1,0 дм³ 1,0 М раствора CH₃COOH, чтобы обеспечить условия для обнаружения иона Ba²⁺ в присутствии Sr²⁺ посредством CrO₄²⁻ ([Ba²⁺] = [Sr²⁺] = 0,20 моль/дм³)?

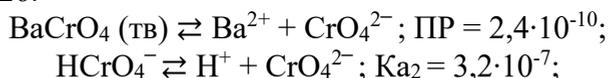
Ответ: 0,18 моль/дм³.

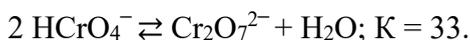
46 Вычислите растворимость карбонатов в воде, учитывая протолитические свойства иона карбоната: а) карбоната серебра; б) карбоната кальция. Определите также pH насыщенного раствора CaCO₃ и его растворимость при pH 7,0. **Ответ: а) 1,7·10⁻⁴ М; б) 1,6·10⁻⁴ М; 10,18; 0,005 М.**

44 Вычислите растворимость оксалата кальция при pH = 1; 2; 3; 4; 5; 6 и представьте полученные результаты графически (коэффициента активности принять за 1).

Ответ: 3,0·10⁻³; 6,2·10⁻⁴; 1,9·10⁻⁴; 7,3·10⁻⁵; 4,8·10⁻⁵; 4,5·10⁻⁵.

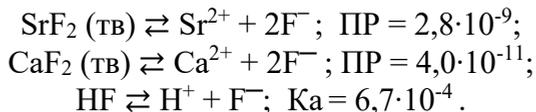
48 Рассчитайте растворимость BaCrO₄ в ацетатном буферном растворе с pH 4,26.





Ответ: $2,05 \cdot 10^{-6}$ М.

49 Ниже приведены равновесия, влияющие на растворимость фторидов стронция и кальция, а также уравнение диссоциации фтористоводородной кислоты:



Какова будет концентрация ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , если встряхивать избыток фторидов стронция и кальция с буферным раствором, имеющим рН 3,0 вплоть до достижения равновесия?

Ответ: $1,68 \cdot 10^{-3}$ и $2,30 \cdot 10^{-5}$.

50 Рассчитайте растворимость (моль/дм ³):	Ответ
а) ZnS в 0,5 М ацетатном буферном растворе;	$1,86 \cdot 10^{-6}$
б) NiS в 2,0 М растворе HCl;	0,91
в) BaCrO ₄ в 2,0 М растворе CH ₃ COOH;	$1,64 \cdot 10^{-3}$
г) SrCrO ₄ в 2,0 М растворе CH ₃ COOH;	0,254
д) Pb ₂ C ₂ O ₄ в растворе с рН=2,1.	$1,0 \cdot 10^{-6}$

51 Реакция диметилглиоксима (H₂Dx) с никелем идет по схеме:



Произведение растворимости диметилглиоксимата никеля составляет $4,3 \cdot 10^{-24}$, K₁ для H₂Dx равна $2,6 \cdot 10^{-11}$. Какова растворимость при рН=5 в растворе, содержащем $3 \cdot 10^{-3}$ М избыток H₂Dx, если S⁰ равна $9,7 \cdot 10^{-7}$ М? Коэффициенты активности принимают за 1.

Ответ: $1,04 \cdot 10^{-6}$ М.

52 Вычислить максимальную концентрацию ионов Fe²⁺ (в мг/см³), которые останутся не осажденными сероводородом в 0,01 М растворе соляной кислоты. **Ответ: 31,2.**

53 Какое значение рН следует создать, чтобы предотвратить осаждение: а) сульфида железа из 0,01 М раствора сульфата железа (II); б) сульфида меди из 0,10 М раствора сульфата меди (II); в) сульфида марганца из 0,10 М раствора сульфата марганца (II)?

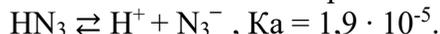
Ответ: а) < 2,4; б) < 6; в) < 4,5.

54 Сколько мг соли А должно содержаться в объеме V с указанным значением рН, чтобы при пропускании через этот раствор H₂S образовался осадок соответствующего сульфида:

А	V, см ³	рН	Ответ
NiCl ₂	5,0	3,5	0,016
MnCl ₂	20,0	6,0	483

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	10,0	1,5	$1,43 \cdot 10^{-5}$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	200,0	3,5	$7,27 \cdot 10^{-4}$
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100,0	0,5	$6,36 \cdot 10^{-3}$

55 Растворимость азида серебра AgN_3 в воде равна $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Азотоводородная кислота является слабым протолитом:



Какова будет окончательная равновесная концентрация (М) ионов Ag^+ , если избыток твердого азида серебра добавить к 1,0 дм³ 3 М раствора азотной кислоты? **Ответ: $2,15 \cdot 10^{-2}$.**

56 К раствору, содержащему 50,0 г MgCl_2 , прилили 50,0 см³ 6,0 М раствора NH_3 . Сколько граммов NH_4Cl необходимо добавить к смеси, чтобы после разбавления ее водой до объема 1,0 дм³ осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не выпал? **Ответ: 8,3.**

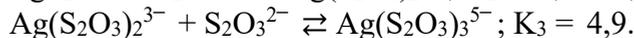
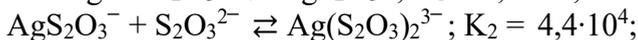
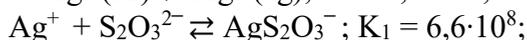
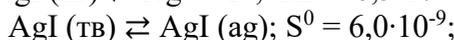
57 В справочных таблицах для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ даются два значения произведения растворимости: $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$; ПР = $5,5 \cdot 10^{-6}$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$; ПР = $1,4 \cdot 10^{-4}$. Исходя из этих данных, рассчитайте константу диссоциации CaOH^+ .

Ответ: $39,3 \cdot 10^{-3}$.

58 Рассчитайте растворимость малорастворимых хлоридов AgCl и CuCl в растворах с указанной концентрацией хлорида натрия, учитывая образование AgCl_2^- ($K_1=2 \cdot 10^5$), AgCl_3^{2-} ($K_2=1$) и CuCl_2^- ($\beta=8,7 \cdot 10^4$).

Осадок	$C(\text{NaCl}), \text{M}$	Ответ, М
AgCl	2,0; 0,50; $5,0 \cdot 10^{-2}$; $5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-6}$; $3,7 \cdot 10^{-7}$
CuCl	1; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001	0,323; 0,0323; $0,351 \cdot 10^{-3}$; $1,05 \cdot 10^{-3}$; $1,09 \cdot 10^{-3}$

59 Рассчитайте растворимость йодида серебра в растворе, содержащем 0,01 М тиосульфата натрия и 0,01 М йодида калия.



Ответ: $2,53 \cdot 10^{-5}$ М.

60 Рассчитайте растворимость: а) йодида серебра в 1,0 М аммиаке; б) йодида серебра в 0,2 М растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (пренебречь взаимодействием $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с H_3O^+). **Ответ: а) $4 \cdot 10^{-5}$ М; б) $3,1 \cdot 10^{-3}$ М.**

61 При какой концентрации хлорид-ионов начнет осаждаться AgCl из 0,10 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащего избыток аммиака в 1,0 моль/дм³? **Ответ: $3,1 \cdot 10^{-2}$ М.**

62 Допустим, что необходимо полностью растворить 0,0035 моль твердого хлорида серебра в 200,0 см³ водного раствора аммиака. Какова должна быть конечная концентрация аммиака для выполнения данной задачи. **Ответ: 0,325 М.**

63 Имеются следующие данные: $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; $\beta = 1,62 \cdot 10^7$; $\text{AgBr}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$; $\text{PP} = 5,25 \cdot 10^{-13}$. Рассчитайте концентрацию (М) аммиака, необходимую, чтобы избежать осаждения бромида серебра из раствора, концентрация которого 0,025 М по бромиду и 0,045 М по $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. **Ответ: 11,5.**

64 Найдите растворимость BiI_3 в 0,01 М растворе KI, учитывая образование только высших комплексов ($\lg \beta_4 = 14,95$; $\lg \beta_5 = 16,8$; $\lg \beta_6 = 18,8$). **Ответ: $4,0 \cdot 10^{-5}$ М.**

65 К 0,01 м раствору нитрата серебра добавили столько аммиака, что его избыток составляет 0,01 М. При какой минимальной концентрации хлорид-иона начнет выпадать осадок хлорида серебра?

Ответ: $3,06 \cdot 10^{-5}$ М.

66 Растворимость хлорида ртути(I) при концентрациях хлорид-иона 0,1-1,0 м соответствует эмпирическому уравнению $S = 5,9 \cdot 10^{-6} + 7,9 \cdot 10^{-5}[\text{Cl}^-]$. Найдите константы образования комплексов HgCl_2^- и HgCl_3^- .

Ответ: $\beta_2 = 5,4 \cdot 10^{12}$; $\beta_3 = 7,2 \cdot 10^{13}$.

67 Вычислите произведение растворимости $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из следующих данных: $\text{Ag}^+(\text{р}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{к}); E^0 = 0,80 \text{ В}$,

$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{к}) + 4\text{e}^- = 4\text{Ag}(\text{к}) + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{р}); E^0 = 0,148 \text{ В}$.

Ответ: $7,82 \cdot 10^{-45}$.

68 Стандартный электродный потенциал серебра (при 25°C) равен:

$\text{Ag}^+(\text{р}) + \text{e}^- = \text{Ag}(\text{к}); E^0 = 0,80 \text{ В}$.

Произведение растворимости комплексной соли $\text{Ag}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ составляет $8,5 \cdot 10^{-21}$. Вычислите стандартный электродный потенциал: $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{к}) + 3\text{e}^- = 3\text{Ag}(\text{к}) + [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{р})$.

Ответ: 0,311 В.

69 Стандартный электродный потенциал меди равен:

$\text{Cu}^{2+}(\text{р}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{к}); E^0 = 0,34 \text{ В}$.

Произведение растворимости $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ равно $1,2 \cdot 10^{-16}$. Вычислите стандартный потенциал электрода, на котором протекает реакция: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{к}) + 4\text{e}^- = 2\text{Cu}(\text{к}) + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{р})$.

Ответ: 0,105 В.

70 Допустим, что водный раствор при $pH=2$ содержит $0,030\text{ M Pb}^{2+}$ и $0,020\text{ M Cr}^{3+}$. Если pH этого раствора постепенно повышать, добавляя концентрированный раствор гидроксида натрия (так, что изменением объема можно пренебречь), то какой осадок $[Pb(OH)_2]$ или $Cr(OH)_3$ будет образовываться первым? Подтвердите расчетом. Рассчитайте значения pH , при которых начнут осаждаться $Pb(OH)_2$ и $Cr(OH)_3$. В каком интервале pH следует выполнять разделение первого и второго ионов осаждением, чтобы в момент начала осаждения второго иона первый остался в растворе неосажденным не более, чем на 1%?

Ответ: $Cr(OH)_3$; 7,30 и 4,48; $5,48 < pH < 7,30$.

71 При постепенном добавлении осадителя какая соль будет осаждаться первой: а) в $20,0\text{ см}^3$ раствора содержится $20\text{ мг K}_2\text{CrO}_4$ и $15,0\text{ мг K}_2\text{SO}_4$: осадитель $Pb(NO_3)_2$; б) в $1,0\text{ дм}^3$ раствора содержится $0,01\text{ моль KCl}$ и $0,1\text{ моль K}_2\text{CrO}_4$: осадитель $AgNO_3$; в) в $100,0\text{ см}^3$ раствора содержится $200\text{ ммоль ионов Ba}^{2+}$ и $1\text{ ммоль ионов Pb}^{2+}$: осадитель K_2CrO_4 . Можно ли количественно разделить указанные катионы с помощью хромата?

Ответ: а) $PbCrO_4$; б) $AgCl$; в) $PbCrO_4$; нельзя.

72 К раствору, в $1,0\text{ дм}^3$ которого содержится по $0,01\text{ моль Ba}^{2+}$ и Ca^{2+} , постепенно прибавляют K_2SO_4 .

а) Сколько моль K_2SO_4 нужно прибавить к $1,0\text{ дм}^3$ раствора, чтобы начал выпадать осадок $CaSO_4$?

б) Вычислить концентрацию ионов кальция в растворе после того, как 99,9% бария перейдет в осадок?

Ответ: $9,1 \cdot 10^{-4}$ моль; $0,01\text{ M}$.

73 Вычислить $PP(AgCl)$ при 18°C , если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, равен $0,518\text{ В}$ относительно водородного электрода.

Ответ: $1,79 \cdot 10^{-10}$.

74 При радиометрическом определении растворимости сульфата стронция, меченого радиоактивным стронцием, указанные ниже навески m мг, взбалтывали в течение 10 часов со $100,0\text{ см}^3$ воды и затем измеряли активность A имп/мин раствора. Вычислить растворимость $SrSO_4$.

m	3	5	7	9,5	10	10,5	11	12	13	14
A	330	580	850	1190	1260	780	520	300	140	80

Ответ: $2,1 \cdot 10^{-7}\text{ M}$.

75 Вода насыщена сульфатом кальция при температуре 10°C . Определить жесткость воды в мэкв/дм^3 . **Ответ: $0,028$.**

76 К 0,05 н. раствору нитрата свинца добавлено эквивалентное количество йодида калия. Вычислите потенциал свинцового электрода относительно нормального каломельного электрода, если температура опыта 30° С. **Ответ: 0,5026.**

4.2 Гравиметрия

4.2.1 Вопросы

1 Перечислите основные операции в гравиметрическом анализе в порядке их выполнения.

2 Способы отбора большой пробы из жидкостей, газов и твердых веществ. Способы сокращения большой пробы.

3 Что такое представительная проба? Лабораторная проба?

4 Способы перевода пробы в растворенное состояние.

5 Какие факторы влияют на величину навески анализируемого вещества?

6 Приведите формулу для расчета величины навески.

7 Какова минимальная масса гравиметрической формы, если относительная ошибка гравиметрического определения не должны превышать 0,1%, а погрешность аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г?

8 Назовите примерный интервал массы осаждаемой формы в зависимости от структуры осадка?

9 Назовите способы гравиметрических определений.

10 В чем сущность метода отгонки? Метода осаждения?

11 Перечислите основные органические и неорганические осадители.

12 Каковы преимущества органических осадителей перед неорганическими?

13 Как можно повысить избирательность органических осадителей?

14 Что такое функционально-аналитические группы?

15 Основные положения теории аналогий взаимодействия реагентов с ионами металлов.

16 Как рассчитывают необходимое количество осадителя?

17 С какой целью применяют избыток осадителя? Как влияют свойства осадителя на величину избытка осадителя?

18 Какую соль бария – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaBr_2 , BaCl_2 – целесообразно использовать в качестве осадителя для получения наиболее чистого осадка BaSO_4 ? Объясните, почему.

19 Какое соединение – $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – следует использовать для осаждения кальция?

20 Перечислите основные требования, предъявляемые к осаждаемой форме.

21 Какое соединение более пригодно в качестве осаждаемой формы: а) оксихинолят алюминия или $\text{Al}(\text{OH})_3$; б) диметил-глиоксимат никеля или $\text{Ni}(\text{OH})_2$; в) оксихинолят магния или MgNH_4PO_4 . Объясните выбор.

22 Из каких стадий складывается процесс образования твердой фазы при осаждении?

23 Какие индивидуальные свойства осаждаемого соединения и каким образом влияют на структуру осадка?

24 Что такое относительное пересыщение?

25 Объясните влияние соотношения скоростей процессов агрегации и ориентации на структуру осадка. Изобразите эту зависимость графически.

26 Как условия осаждения влияют на структуру осадка?

27 Сформулируйте условия аналитического выделения кристаллических осадков (правила выделения кристаллических осадков).

28 Сформулируйте условия аналитического выделения аморфных осадков (правила работы с аморфными осадками).

29 Какова роль разбавления, перемешивания, регулирования температуры, скорости добавления осадителя при выделении кристаллических и аморфных осадков?

30 Что такое инкубационный период?

31 Что такое старение осадков? Какие процессы включает старение осадков?

32 Объясните роль кислотности раствора в процессе образования осадка.

33 Как зависит растворимость осадка от размера частиц?

34 В чем заключается сущность метода возникающих реагентов? В чем его преимущества перед классическими методами осаждения?

35 Приведите примеры гомогенного осаждения:

а) регулирование рН среды; б) регулирование концентрации осаждаемого иона; в) путем синтеза осадителя в растворе из компонентов.

36 Какова роль промывания осадка? Какие приемы промывания осадка существуют?

37 В чем преимущества промывания осадка декантацией по сравнению с промыванием на фильтре?

38 Зависимость числа периодических экстракций (для извлечения компонента из смеси) и числа промываний осадка от объема применяемой жидкости описывается сходными формулами. В применении к промыванию осадка она выглядит так:

$$C_n = C_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n$$

а) Как рассчитать необходимое и достаточное число промываний осадка? б) Как рассчитать потери определяемого вещества при промывании осадка? в) Как рассчитать остаточное загрязнение осадка после проведения n его промываний?

39 Чем руководствуются при выборе фильтра? Типы фильтров.

40 От каких факторов зависит выбор промывной жидкости для промывания кристаллических и аморфных осадков.

41 Чем вызвано прохождение осадка через фильтр при длительном промывании водой?

42 Перечислите основные причины загрязнения осадка.

43 Что такое соосаждение? Чем соосаждение отличается от совместного и последующего осаждения?

44 Перечислите основные виды соосаждения.

45 Охарактеризуйте основные закономерности адсорбционного соосаждения на аморфных осадках.

46 Каковы причины адсорбции ионов на поверхности осадка? Какие ионы адсорбируются осадком в первую очередь?

47 Какие факторы влияют на количество адсорбированных осадком примесей?

48 Дайте графическое изображение зависимости количества адсорбированных примесей от величины поверхности осадка и концентрации примеси в растворе.

49 Как влияет порядок сливания растворов на предпочтительную адсорбцию катионов и анионов?

50 Что такое окклюзия? Как влияет скорость добавления осадителя на количество окклюдированных осадком примесей?

51 Что такое изоморфизм? Каковы условия изоморфного замещения ионов в кристаллической решетке? Приведите примеры.

52 Что такое коллектор?

53 Приведите примеры использования неорганических и органических коллекторов для концентрирования микропримесей.

54 Перечислите способы уменьшения соосаждения.

55 Что такое переосаждение? Для чего оно используется?

56 Что такое последующее осаждение? Приведите примеры.

57 Что такое обменная адсорбция и как она может быть использована для повышения чистоты осадка?

58 Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в начале осаждения: а) BaCl_2 раствором Na_2SO_4 ; б) CaCl_2 раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) Na_2SO_4 раствором BaCl_2 .

59 Сделайте основные выводы о значении явления соосаждения в аналитической химии: методы устранения и пути использования.

60 Дайте определение или охарактеризуйте следующие термины: коллоид, пересыщение, коагуляция, пептизация, противоионы, соосаждение, окклюзия, образование центров кристаллизации, рост кристалла, гомогенное осаждение, послеосаждение, механический захват.

61 Что такое коллоидная частица? Приведите примеры строения коллоидных частиц: гидроксида железа(III), сульфида мышьяка(III), йодида серебра.

62 Что такое коагуляция?

63 Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы? Каковы различия в их свойствах (чувствительность к коагуляции, вязкость, содержание воды в продукте высушивания)?

64 Какими способами получают коллоидные системы?

65 Что такое гравиметрическая форма в методе осаждения? Какие требования предъявляются к ней?

66 Какое соединение наиболее пригодно в качестве гравиметрической формы при определении Ca, Pb, Sr, Ni, Zn, Cu?

67 Что такое гравиметрический фактор?

68 Составить расчетную формулу для определения содержания (в %) вещества (элемента) по следующим данным: g – навеска образца; m – масса гравиметрической формы; F – гравиметрический фактор.

69 Какие виды термогравиметрического анализа вы знаете?

70 Охарактеризуйте сущность электрогравиметрического анализа и его возможности.

71 Какие преимущества имеет электрогравиметрия по сравнению с методами осаждения?

72 В чем ограниченность метода электрогравиметрии?

73 Какие металлы могут осаждаться на аноде?

74 Что такое напряжение разложения? От каких факторов оно зависит?

75 Какое влияние оказывает кислотность раствора, присутствие комплексов на процесс электрогравиметрического выделения металлов и разделение катионов?

76 Что такое «буферные» ионы в электрогравиметрии? Каково их предназначение?

77 Приведите примеры электрогравиметрических определений.

78 Какие гравиметрические методы применяются для определения: а) магния, олова, сульфида; б) меди, кальция, йодида; в) алюминия, молибдена, фосфата; г) цинка, серебра, сульфата; д) железа, висмута, бромида; е) свинца, ртути, хлорида; ж) бария, марганца, хромата?

79 Как проводится гравиметрическое определение: а) SiO_2 в силикате; б) Pb, Cu, Fe, Zn в рудах; в) P_2O_5 в фосфоритах, суперфосфатах, приципитатах; г) S, Fe в колчедане; д) S в каменном угле; е) Cu, Pb, Zn в бронзе; ж) Pb в латуни; з) CaO и MgO в цементах.

80 Укажите, будут завышены, занижены или правильны результаты определения воды при нагревании дигидрата хлорида бария в следующих случаях: а) температура дегидратации слишком низка;

б) температура дегидратации слишком велика; в) еще горячий тигель с безводным хлоридом бария поставили на чашку весок и взвесили; г) после высушивания безводный хлорид бария в тигле оставили на некоторое время на воздухе, а затем взвесили; д) со стены в тигель перед окончательным взвешиванием безводного хлорида бария неожиданно упал кусочек штукатурки. Объясните каждый ответ.

81 Будут ли результаты определения хлорида по обычной гравиметрической методике завышены, занижены или правильны в перечисленных ниже случаях (объясните ответ): а) в исходной пробе присутствует некоторое количество карбоната; б) вода, используемая для приготовления промывной жидкости, содержит некоторое количество хлорид-ионов; в) осадок, когда он находился еще в маточном растворе, выставили на яркий солнечный свет; г) осадок выставили на яркий солнечный свет после того, как его промыли, но перед взвешиванием; д) осадок промыли вместо воды, содержащей электролит, чистой водой.

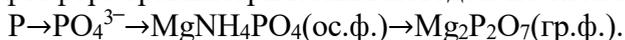
82 Будет ли результат определения сульфата по обычной гравиметрической методике завышен, занижен или правилен в перечисленных ниже случаях (объясните каждый ответ): а) в маточном растворе присутствует избыточное количество кислоты; б) при осаждении сульфата бария в растворе присутствовал фторид-ион; в) соосадились ион Al^{3+} ; г) соосадились нитрат-ион; д) температура прокаливания в процессе сгорания фильтровальной бумаги была слишком высока.

4.2.2 Задачи

1 При анализе $CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$ гравиметрическими формами могут служить приведенные ниже соединения. Выразите гравиметрические факторы для каждого из них: а) Cu ; б) $Ag_2Cr_2O_7$; в) $PbCrO_4$; г) H_2O ; д) $Cu_2(SCN)_2$; е) CuO . При использовании какой гравиметрической формы будет получена максимальная масса продукта из одного и того же количества $CuCrO_4 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$? Какая гравиметрическая форма обеспечивает минимальное количество продукта?

Ответ: max - $Cu_2(SCN)_2$, min - H_2O .

2 Рассчитайте фактор пересчета (аналитический множитель) для определения фосфора гравиметрическим методом по схеме:



Какую навеску чугуна, содержащего около 0,45% фосфора, следует взять, если оптимальная масса гравиметрической формы равна 0,1 г?

Ответ: 6 г.

3 Какую навеску сплава, содержащего приблизительно 50% меди, нужно растворить в мерной колбе емкостью $200,0 \text{ см}^3$, чтобы при

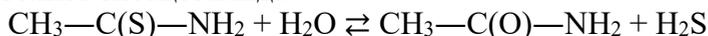
электролизе 50,0 см³ этого раствора на катоде выделилось около 0,1 г меди? **Ответ: ~0,8 г.**

4 Какую навеску колчедана, содержащего около 50% S, нужно растворить в мерной колбе емкостью 500,0 см³, чтобы из 50,0 см³ раствора получить около 0,4 г сульфата бария? **Ответ: 1,1 г.**

5 Выразите формулой гравиметрические факторы:

Определяется	Взвешивается	Определяется	Взвешивается
Tb	Tb ₄ O ₇	C ₂ H ₆ S ₂	BaSO ₄
C ₂ H ₆ Cl ₆	AgCl	Rh ₂ SO ₄	RhB(C ₆ H ₅) ₄
Co ₃ O ₄	Co ₂ P ₂ O ₇	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₃ (AsO ₄) ₂
Mo	SiO ₂ ·12MoO ₃	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Fe ₂ O ₃
Na ₂ B ₄ O ₇	KBF ₄	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Al(C ₉ H ₆ ON) ₃

6 Сколько граммов тиацетамида нужно взять для гомогенного осаждения мышьяка в виде As₂S₃ из 100,0 см³ 0,1000 М раствора H₃AsO₃, если после осаждения концентрация H₂S, образующегося в результате протолитиза тиацетамида



должна составлять 0,1 М? **Ответ: 1,88 г.**

7 Сколько граммов этилоксалата (C₂H₅)₂C₂O₄ нужно взять для гомогенного осаждения кальция в виде оксалата из 0,200 г пробы, содержащей 15,0 % CaO? Осаждение идет согласно суммарному уравнению: (C₂H₅)₂C₂O₄ + 2H₂O + Ca²⁺ ⇌ CaC₂O₄↓ + 2C₂H₅OH + 2H⁺.

Ответ: 0,087 г.

8 Технический сульфат алюминия содержит около 88% Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Рассчитать навеску, необходимую для определения алюминия в виде Al₂O₃ (оптимальная масса гравиметрической формы равна 0,1 г). **Ответ: 0,74 г.**

9 Какую навеску цемента, содержащего около 20 % магнезия следует взять для анализа, чтобы получить 0,3 г осадка оксихинолята магнезия Mg(C₆H₉NO)₂? **Ответ: 0,12 г.**

10 Рассчитайте навеску образца (в г) для определения влажности (или содержания других форм воды), если предположительное содержание влаги равно n %. Следует иметь в виду, что изменение массы образца при просушивании должно составлять не менее 0,1 г.

Образец	n	Ответ
Почва	8	1,2
Зерно	4	2,5-5,0
Медный купорос CuSO ₄ ·H ₂ O	36	0,5

11 Достаточно ли 5 г мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для выполнения трех параллельных определений кристаллизационной воды, если содержание примесей не превышает 7%? **Ответ: да.**

12 Какую навеску типографского сплава следует взять для определения свинца (в виде PbSO_4), если содержание его колеблется в интервале 70–80%? **Ответ: 0,6 г.**

13 Сколько граммов листьев нужно взять для определения зольности, если обычно остаток после сжигания не превышает 0,1%?

Ответ: 100 г.

14 Сколько см^3 минеральной воды, содержащей 0,5 г/дм³ сульфата натрия, необходимо для выполнения трех параллельных гравиметрических определений сульфата в виде сульфата бария?

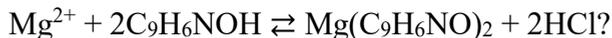
Ответ: 366 см³.

15 Навеска колчедана 0,6220 г растворена в царской водке в присутствии хлорида калия. Раствор переведен в мерную колбу емкостью 250,0 см^3 . Сколько см^3 1%-ного раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат-иона из 50 см^3 полученного раствора, если анализируемый образец содержит примерно 45% серы? **Ответ: 41 см³.**

16 Какой объем 20 %-ного раствора MgCl_2 ($\rho=1,17$ г/см³) потребуется для осаждения фосфора в виде MgNH_4PO_4 из навески 5,0 г фосфорита, содержащего около 25 % P_2O_5 , если реагенты берутся в стехиометрических количествах. **Ответ: 11,5 см³.**

17 Какой объем 0,1000 н. раствора AgNO_3 потребуется для осаждения хлорида из 1,0 г смеси, содержащей одинаковое количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl , если осадитель добавляется в стехиометрическом соотношении? **Ответ: 126,5 см³.**

18 Какой объем 2 %-ного раствора 8-оксихинолина, взятого с 10 %-ным избытком, необходим для полного осаждения окси-хинолината магния из 100,0 см^3 раствора, содержащего 50,0 мг хлорида магния по реакции



Ответ: 8,3 см³.

19 Какой объем 4%-ного раствора 8-оксихинолина ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) следует добавить для осаждения Al^{3+} из раствора, содержащего 80 мг $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, полагая, что для количественного выделения катиона необходимо 10%-ный избыток реагента? (Молярное соотношение реагента и Al^{3+} в осадке равно 3:1). **Ответ: 2,8 см³.**

20 Какой объем 1%-ного раствора диметилглиоксима ($C_4H_8N_2O_2$) следует добавить для осаждения никеля из раствора, содержащего 100 мг $NiCl_2$, полагая, что для количественного выделения катиона достаточен 5%-ный избыток реагента? **Ответ: 18,8 см³.**

21 Осадок $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ массой около 0,40 г, полученный из апатитового концентрата при определении в нем фосфора, промыли 250 см³ промывной жидкости, приготовленной из 10 см³ 25 %-ного раствора аммиака и 500 см³ воды. Определите количество осадка (в %), потерянное при его промывании. Сравните с потерями при промывании такого же осадка 250 см³ воды.

Ответ: 0,14% и 0,96%.

22 Рассчитайте ошибку (в %) определения металла за счет промывания осадка: а) 0,5 г фосфата цинка-аммония 250,0 см³ воды; б) 0,1 г диметилглиоксимата никеля 0,5 дм³ воды.

Ответ: а) $9,36 \cdot 10^{-7}$ %; б) $6,93 \cdot 10^{-8}$ %;

23 Сколько раз нужно промыть декантацией порциями по 20,0 см³ осадок хромата бария для очистки его от хромата калия? Исходная концентрация примеси $3 \cdot 10^{-2}$ М, объем удерживаемой жидкости – 1 см³. **Ответ: три раза.**

24 Сравните количество нитрата натрия, оставшегося в осадке сульфата свинца после промывания его на фильтре тремя порциями по 10,0 см³ и пятью порциями по 6,0 см³ промывной жидкости, если концентрация нитрата натрия в исходном растворе равна 0,2 М, а объем задерживаемой осадком жидкости – 1 см³. **Ответ: три раза – $1,5 \cdot 10^{-4}$, пять раз – $1,19 \cdot 10^{-5}$, поэтому второй способ эффективнее.**

25 Сколько раз нужно промыть водой порциями по 10,0 см³ осадок сульфата бария, полученный осаждением бария из 0,025 М раствора хлорида бария 100 %-ным избытком серной кислоты, чтобы концентрация примесей, остающихся в осадке, не превышала $7,7 \cdot 10^{-7}$ М? (Объем воды, остающейся в осадке принять равным 1 см³).

Ответ: 5 раз.

26 Сколько процентов составят потери за счет растворимости при промывании 0,2 г осадка гидроксида магния 250,0 см³ воды? Какова должна быть концентрация аммиака в промывной жидкости, чтобы потери при промывании осадка таким же объемом составили не более 0,1 %? **Ответ: 3,87% ; 2,5 М.**

27 Вычислите потери осадка за счет его растворимости при промывании: а) 0,3 г $CaCO_3$ промыли 250,0 см³ воды (m_{CaCO_3} в г и в %); б) CaC_2O_4 промыли 300,0 см³ 1,5 %-ного раствора $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$

(m_{Ca} в г); в) осадок $Al(OH)_3$, полученный из 0,1 г Al_2O_3 , промыли 300,0 cm^3 воды (потери $Al(OH)_3$ в %).

Ответ: а) $1,734 \cdot 10^{-3}$ г; 0,58%; б) $2,619 \cdot 10^{-7}$ г; в) $6,71 \cdot 10^{-5}$ %.

28 Установите формулу соединения, если получены следующие результаты элементного (фазового) анализа: а) Fe – 63,64%, S – 36,36%; б) Na_2SO_4 – 44,09, H_2O – 55,91%; в) P – 43,6%, O – 56,4%.

Ответ: а) FeS; б) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; в) P_2O_5 .

29 При добавлении нитрата серебра к навеске 0,2000 г смеси этилхлорида и этилбромиды получено 0,4023 г осадка. Рассчитайте содержание (в %) обоих веществ в смеси. **Ответ: 60,0 и 40,0.**

30 Установите значение x в кристаллогидрате $M_m A_n \cdot xH_2O$ по приведенным результатам гравиметрического анализа:

а) из 0,7000 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ получили 0,0535 г Al_2O_3 ;

б) из 0,8500 г $Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ получили 0,1803 г Cr_2O_3 ;

в) из 0,3240 г $MnSO_4 \cdot xH_2O$ получили 0,137 г $BaSO_4$;

г) из 1,000 г $CaCl_2 \cdot xH_2O$ получили 0,2560 г CaO ;

д) из 0,3000 г $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ получили 0,2980 г $Ni(ДМГ)_2$ ($NiC_8H_{14}N_4O_4$). **Ответ: а) 18,0; б) 18,0; в) 5,0; г) 6,0; д) 6,0.**

31 Серу, содержащуюся в трех таблетках сахараина ($C_7H_5NO_3S$) общей массой 0,118 г, сначала окислили, а затем осадили в виде $BaSO_4$. Рассчитайте среднюю массу сахараина (в г) в таблетках, если получено 0,150 г $BaSO_4$. **Ответ: 0,0393 г.**

32 При анализе сплава на алюминий оксихинолиновым методом по реакции: $3C_9H_7NO + Al^{3+} \rightarrow Al(C_9H_6NO)_3 + 3H^+$ взята навеска массой 0,1820 г. В результате получено 0,2436 г оксихинолята алюминия. Сколько процентов алюминия содержит сплав? **Ответ: 7,87.**

33 Определить содержание фосфора в сплаве (в %) гравиметрическим методом по следующим данным:

	1	2
Масса бюкса с навеской, г	15,2834	14,3154
Масса бюкса, г	12,4268	11,2210
Масса тигля с прокаленным пирофосфатом Mg, г	8,6142	13,3974
Масса прокаленного тигля, г	8,5400	14,1284
Ответ:	0,72	0,62

34 Для определения PbS в руде взята навеска массой 0,8428 г. После соответствующей обработки получено осадок $PbSO_4$, который после прокаливания до постоянной массы составил 0,1262 г. Вычислить массовую (в %) PbS и Pb в анализируемом образце.

Ответ: 11,68 и 10,28.

35 Различные марки стали проанализированы на содержание никеля гравиметрическим методом. Рассчитайте содержание никеля (%) по следующим данным:

Сплав	Навеска, г	Гравиметрическая форма	Масса грав.формы, г	Ответ
1	0,8950	NiO	0,2140	18,80
2	0,5250	NiO	0,2391	36,00
3	2,6180	(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂)Ni	0,1528	1,19
4	0,8900	(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂)Ni	0,2120	4,84

36 После обработки 9,75 г пестицида избытком KI получено 0,186 г I₂. Рассчитайте содержание (%) I₂SO₄ в пробе. **Ответ: 1,46.**

37 При анализе известняка в кальциметре получены следующие данные:

Масса кальциметра с кислотами, г	95,7824
Масса кальциметра после введения навески, г	96,2944
Масса кальциметра после реакции и удаления CO ₂	96,0753

Вычислите содержание CaCO₃ (в %) в образце. **Ответ: 97,33.**

38 При гравиметрическом определении фосфорной кислоты ее навеску массой m_1 г или объемом V_1 см³ растворяют в V_2 см³ воды. В аликвоте V_3 см³ фосфат осаждают в виде MgNH₄PO₄·6H₂O, осадок отделяют, прокалив до Mg₂P₂O₇ (m_2 г). В приведенной ниже таблице представлены данные, по которым следует рассчитать ответ на поставленный вопрос:

№	m_1	V_1	V_2	V_3	C _{H₃PO₄}	m_2	Ответ
1	0,8279	-	250,0	50,0	? (%)	0,1328	70,68 %
2	0,2540	-	-	-	? (%)	0,1462	50,66 %
3	-	?	500,0	25,0	82%	0,15	~2 см³
4	-	2,00; $\rho = 1,655$ г/см ³	500,0	25,0	?	0,1552	82,52 %
5	?	-	-	-	$\rho = 1,40$ г/см ³	0,15	0,23
6	-	?	250,0	50,0	$\rho = 1,64$ г/см ³	0,15	0,5 см³

39 Для определения Na₂O из навески полевого шпата массой 1,0610 г была выделена смесь чистых хлоридов калия и натрия массой 0,2137 г. Из смеси хлоридов после соответствующей обработки было получено 0,4910 г K₂PtCl₆. Рассчитать содержание (в %) Na₂O в образце полевого шпата. **Ответ: 3,19.**

40 Навеска колчедана массой 0,5925 г переведена в мерную колбу емкостью 250,0 см³. В 50,0 см³ раствора осадили полуторные оксиды, а в фильтрате осадили сульфат-ионы хлоридом бария. Осадки прокалили и взвесили. Масса осадка Э₂O₃ составила 0,06201 г, а сульфата бария – 0,4122 г. Рассчитать содержание (в %) полуторных оксидов и серы в навеске колчедана. **Ответ: 52,30 и 47,80.**

41 Пробу массой 1,778 г, содержащей минерал гидроцеруссит 2PbCO₃·Pb(OH)₂, нагрели до температуры, при которой произошло его разложение: 2PbCO₃·Pb(OH)₂ (тв) → 3PbO (тв) + 2CO₂ + H₂O.

Масса прокаленного осадка – 1,549 г. Рассчитайте содержание (в %) гидроцеруссита в пробе. Сколько свинца (в кг) содержится в тонне анализируемого материала? **Ответ: 53,20%; 384 кг.**

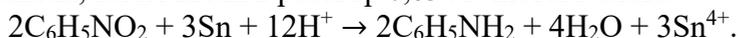
42 Хлоромидитин, входящий в состав глазной мази, представляет собой антибиотик, состав которого выражается общей формулой C₁₁H₁₂O₅N₂Cl₂. Для разрушения органического вещества и освобождения хлорида в запаянной ампуле нагрели 1,03 г мази с металлическим натрием. После растворения прокаленной смеси в воде обуглившийся осадок отфильтровали. Хлорид затем осадили с помощью AgNO₃, получив 0,0129 г AgCl. Рассчитайте содержание (в %) хлоромидитина в пробе.

Ответ: 1,42.

43 Двадцать таблеток содержащего железо лекарственного препарат общей массой 21,3 г измельчили и тщательно перемешали. 3,13 г порошка растворили в HNO₃; раствор нагрели для окисления железа до трехвалентного состояния и добавили раствор аммиака для осаждения Fe₂O₃·mH₂O. После прокаливания масса Fe₂O₃ оказалась равной 0,334 г. Сколько миллиграммов Fe₂O₃·7H₂O содержалось в среднем в каждой таблетке?

Ответ: 597 мг.

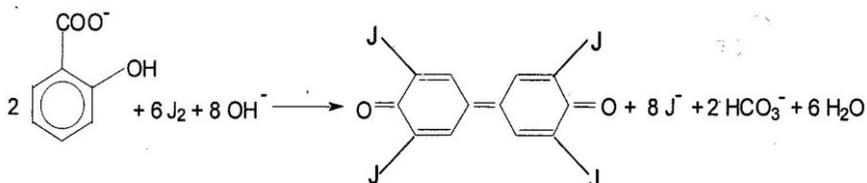
44 Для определения нитробензола 0,677 г пробы разбавили смесью HCl и метанола, затем ввели в раствор 0,834 г чистого олова:



После нагревания в колбе с обратным холодильником в течение часа раствор охладили и профильтровали. Масса непрореагировавшего олова оказалась равной 0,619 г. Рассчитайте массовую долю нитробензола в пробе. **Ответ: 21,95 %.**

45 Было отобрано 25 таблеток аспирина общей массой 8,750 г. После измельчения до пудры и перемешивания до однородной массы 0,384 г пробы нагрели в колбе с обратным холодильником в течение 20 минут с водным раствором Na₂CO₃; при этом аспирин (C₉H₈O₄) превращался в салициловую кислоту (C₇H₆O₆). Затем тальк и другие

инертные наполнители отфильтровали, к раствору добавили йод и оставили стоять в течение часа. Образовавшийся согласно уравнению тетраiodфениленхинон ($C_6H_2I_4O$)₂ после фильтрования и высушивания весил 0,686 г.



Рассчитайте среднее число гран аспирина в одной таблетке (1,00 гран = 0,0648 г). **Ответ: ≈ 5 гран.**

46 Из образца технического сульфата цинка массой 1,1350 г получили осадки: 0,5298 г $Zn_2P_2O_7$ и 0,9051 г $BaSO_4$. Вычислить содержание (в %) основного компонента $ZnSO_4$ и примеси K_2SO_4 в техническом продукте. **Ответ: 49,46 и 6,16 соответственно.**

47 Навеску смеси «х.ч.» Fe_2O_3 и Al_2O_3 массой 0,700 г восстановили в токе водорода. Конечный продукт, содержащий Fe и Al_2O_3 , имеет общую массу 0,6350 г. Вычислить массовые доли (в %) Fe_2O_3 и Al_2O_3 в исходной смеси. **Ответ: 31,24 и 68,76.**

48 Из навески смеси «х.ч.» $CaCO_3$ и $MgCO_3$ массой 0,9876 г получили после прокаливании смесь CaO и MgO общей массой 0,5123 г. Вычислить массовые доли (в %) кальция и магния в исходной смеси. **Ответ: 19,55 и 14,40.**

49 Кристаллогидрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ содержит примесь $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Вычислить массовые доли (в %) компонентов в препарате, если из навески 0,2812 г получили прокаленный осадок $Mg_2P_2O_7$ массой 0,1242 г. **Ответ: 93,10 и 14,40.**

50 Из образца массой 0,5000 г цинковой руды 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. Вычислить массовые доли (в %) цинка и кадмия в руде. **Ответ: 63,99 и 1,71.**

51 Индий и теллур из 0,400 г пробы, содержащей только In_2O_3 и TeO_2 осадили 8-оксихинолином. Масса смеси $In(C_9H_6ON)_3$ и $TeO(C_9H_6ON)_2$ оказалась равной 1,530 г. Рассчитайте массовые доли (в %) обоих оксидов в пробе. **Ответ: 90,7 и 9,3 соответственно.**

52 К 50,0 см³ раствора, содержащего $Ba(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$, добавили избыток $(NH_4)_2CrO_4$. Осадок хроматов бария и свинца отфильтровали, промыли и высушили; масса его оказалась равной 0,3696 г.

При обработке другой порции исходного раст-вора объемом $50,0 \text{ см}^3$ серной кислотой получили смесь осадков сульфата бария и свинца общей массой $0,3445 \text{ г}$. Рассчитайте концентрации (в мг/см^3) нитрата бария и нитрата свинца в исходном растворе.

Ответ: 2,76 и 4,84 соответственно.

53 После растворения $0,998 \text{ г}$ пробы, содержащей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{MgSO}_4$ и инертный материал, Al^{3+} и Mg^{2+} осадили 8 оксихинолином. Масса $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ и $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ после фильтрования и высушивания равна $0,8746 \text{ г}$. Осадок затем прокалили для перевода обоих оксихинолинов в Al_2O_3 и MgO , масса которых оказалась равной $0,10667 \text{ г}$. Рассчитайте массовые доли (в %) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и MgSO_4 в пробе.

Ответ: 12,16 и 21,11.

54 Определить массовую долю (в %) индифферентных примесей в образце медного купороса, если после растворения его навески m в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на катоде $x \text{ г}$ меди:

Варианты	1	2	3
$m, \text{ г}$	0,4556	0,5237	0,6274
$x, \text{ г}$	0,1145	0,1322	0,1586
Ответ:	1,2	0,8	0,5

55 Навеску цветного сплава массой $m \text{ г}$ растворили и путем электролиза при постоянной силе тока $I \text{ А}$ за время $t \text{ мин}$. выделили полностью на катоде медь, а на аноде свинец в виде PbO_2 . Определить массовую долю (в %) меди и свинца, если выход по току составлял 100%:

Варианты	1	2	3	4
m	1,5250	1,4420	1,8110	1,6210
I	0,200	0,150	0,220	0,180
t	45,0	50,0	40,0	38,0
Ответ:	11,66; 38,02	10,28; 33,51	9,60; 31,30	8,34; 27,18

56 Навеску сплава массой $m \text{ г}$ обработали соответствующим образом и получили сульфатно-аммиачный раствор, из которого электролизом при постоянной силе тока $0,5 \text{ А}$ полностью выделили на платиновом катоде никель за время $t \text{ мин}$. Рассчитать содержание (%) Ni в сплаве по следующим данным:

Варианты	1	2	3
m	1,0000	1,1000	1,2000
t	12	10	8
Ответ:	10,94	8,30	6,08

57 Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1,0 А за время t мин. выделено на катоде m г металла. Определите, какой металл был в растворе, если выход по току составляет 100%:

Варианты	1	2	3
m	0,3772	0,6497	0,5047
t	35,0	15,0	2,0
Ответ:	Cr	Bi	Sb

58 Для определения меди в сплаве электрогравиметрическим методом навеска сплава m г растворена и перенесена в колбу объемом V_1 см³. Аликвота V_2 см³ подверглась электролизу. Рассчитать содержание меди в сплаве (в %), зная массу катода до электролиза m_1 г и после электролиза m_2 г:

Вариант	m	V_1	V_2	m_1	m_2	Ответ
1	4,2830	200,0	50,0	26,1824	26,3130	12,01
2	1,9620	150,0	50,0	19,2180	19,2274	1,43

59 Руда анализировалась на содержание сульфида свинца электрогравиметрическим методом. Навеска руды массой 1,4680 г переведена в раствор и подвергнута электролизу: масса анода в результате отложения диоксида свинца увеличилась на 0,2104 г. Определить содержание (в %) PbS в руде. **Ответ: 14,33.**

60 Для определения свинца и меди электрогравиметрическим методом взята навеска сплава массой 0,6144 г. Масса катода до электролиза составляла 4,1862 г, после электролиза – 4,2980 г. Масса анода до электролиза составляла 5,4154 г, после электролиза – 5,6692 г. Определить содержание (в %) меди и свинца в сплаве. **Ответ: 18,19 и 35,78.**

61 Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1 А за время t мин. выло выделено на катоде x г металла. По приведенным ниже данным установите, какой был металл (выход по току принять равным 100 %):

Варианты	1	2	3
x	0,2800	0,3774	0,6510
t	50	35	15
Ответ:	Al	Cr	Bi

62 Навеску сплава массой 0,6578 г растворили и через полученный раствор в течение 20 минут пропускали ток силой 0,200 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определить

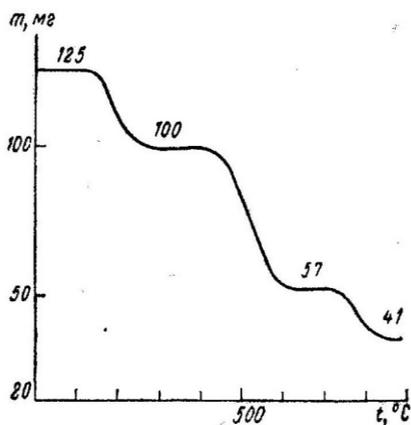
массовую долю (в %) меди в сплаве, если выход по току составил 100%. **Ответ: 9,5.**

63 Пробу сплава 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 и PbCl_2), масса которого составила 0,2466 г. Когда этот осадок обработали горячей водой, хлорид свинца растворился полностью, а масса оставшегося хлорида серебра была 0,2067 г. Рассчитайте содержание (в %) серебра в сплаве и количество хлорида свинца (в г), которое не осадилось при добавлении HCl .

Ответ: 77,80 %; 0,0197 г.

64 Осадок, представляющий собой смесь CaC_2O_4 и MgC_2O_4 анализируют термогравиметрическим способом. После нагревания осадок превращается в смесь CaCO_3 и MgO массой 0,4123 г, а после прокаливания до получения смеси CaO и MgO – 0,2943 г. Какова масса CaO в пробе? **Ответ: 0,1504 г.**

65 Оксалаты кальция и магния в интервале низких температур 160–250°C теряют воду. В интервале температур 450–600°C CaC_2O_4 разлагается до CaCO_3 , а MgC_2O_4 – до MgO ; в интервале температур 780–870°C CaCO_3 разлагается до CaO .



На рисунке приведена термо-гравиметрическая кривая смеси этих продуктов, содержащей SiO_2 . Определить содержание (%) CaC_2O_4 ; MgC_2O_4 ; H_2O и SiO_2 в смеси. **Ответ: 36; 41; 20 и 3% соответственно.**

66 При исследовании навески массой 250 мг технического гидроксида кальция, содержащего карбонат кальция и SiO_2 , термогравиметрическим методом обнаружены следующие потери массы в интервале температур 100–150°C – потеря гигроскопической воды (18 мг); 510–560°C – дигидратация гидроксида кальция (38 мг); 900–950°C – диссоциация карбоната кальция (22 мг). Определить состав (в %) технического гидроксида кальция.

Ответ: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -62,60%; CaCO_3 -20,0%; H_2O (гигр.)-7,20%; SiO_2 -4,40%.

4.3 Осадительное титрование

4.3.1 Вопросы

1 Какие требования предъявляются к реакциям в методе осадительного титрования?

2 Образование каких соединений: AgCl , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaSO_4 , PbCl_2 , AgBr , $\text{Al}(\text{OH})_3$ используется при титровании по методу осаждения?

3 Приведите примеры реакций титрования, основанных на образовании осадков. Назовите соответствующие методы.

4 Каковы координаты кривой осадительного титрования?

5 Как зависит величина скачка титрования в методах осаждения от температуры, произведения растворимости, ионной силы раствора, концентрации раствора?

6 В каком случае скачок титрования будет наибольший и в каком наименьший, если раствором AgNO_3 титруют: а) 0,1 н. растворы KI , KBr , KCl ; б) 0,01 н. KI , 0,1 н. KI , 1,0 н. KI ? Если 0,1 н. NaCl титруют: а) AgNO_3 ; б) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

7 Постройте кривые титрования, пренебрегая изменением объема раствора в ходе титрования и без учета изменения ионной силы раствора:

а) 100 см^3 0,1000 н. раствора AgNO_3 0,1000 н. раствором KBr ;
б) $25,0 \text{ см}^3$ 0,0400 М раствора Na_2SO_4 0,0200 М раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
в) $60,0 \text{ см}^3$ 0,0300 М раствора BaCl_2 0,0600 М раствором Na_2SO_4 ;
г) $50,0 \text{ см}^3$ 0,1000 М раствора NaI 0,2000 М раствором TlNO_3 ($\text{IP}_{\text{TlI}}=6,5 \cdot 10^{-8}$).

8 В каком порядке будут выпадать осадки при аргентометрическом определении смеси, содержащей ионы Cl^- , Br^- , I^- в одинаковой концентрации? Какой вид будет иметь кривая титрования? Объясните возможности титрования галогенидов при совместном присутствии.

9 В каких случаях кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, а в каких – ассиметрична?

10 Вывести формулы для вычисления $p\text{Cl}$ при титровании 0,1 н. раствором NaCl : а) AgNO_3 , б) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, если определяемое вещество оттитровано на 99,9; 100 и 100,1 %

11 Назовите способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.

12 В чем сущность безындикаторных методов argentометрического титрования хлоридов? Метод Гей-Люссака.

13 В чем сущность титрования до «точки просветления»? Для определения каких тонов этот метод используется?

14 Что такое метод равных помутнений?

15 Назовите индикаторы, которые применяются в argentометрическом определении галогенидов.

16 В чем сущность определения галогенидов по методу: а) Мора; б) Фаянса; в) Фольгарда; Назовите рабочие растворы, индикаторы. Напишите основные уравнения реакций.

17 В каких условиях применяют метод Мора? Какие ионы мешают определению этим методом?

18 Сформулируйте условия применения (интервал pH, концентрация) хромата калия для обнаружения конечной точки титрования хлорид-ионов нитратом серебра.

19 Какие ионы: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , Ag^+ можно разделить титрованием по методу Мора? Дайте обоснование.

20 При определении хлоридов по методу Мора в качестве индикатора добавили необходимое количество хромата калия, заметно подкислили раствор и оттитровали стандартным раствором нитрата серебра. Будет ли результат определения завышен, занижен или правилен? Объясните.

21 Укажите условия применения железоаммонийных квасцов в качестве индикатора в методе Фольгарда.

22 Сравните преимущества и недостатки методов Мора и Фольгарда определения галогенидов.

23 При титровании какого раствора точность роданометрического определения будет выше: NaCl или NaBr?

24 Как повысить точность определения хлоридов по методу Фольгарда?

25 На чем основано применение адсорбционных индикаторов в методе осадительного титрования?

26 Что такое изоэлектрическая точка осадка? Что происходит с осадком, находящимся в растворе, при переходе через изоэлектрическую точку?

27 Какие требования предъявляются к адсорбционным индикаторам? Почему хлориды нельзя титровать с эозином?

28 Какие адсорбционные индикаторы используются при определении: а) хлоридов; б) бромидов; в) йодидов?

29 Нарисуйте схему строения частиц осадка хлорида серебра, полученного по методу Фаянса, указав относительные положения и строение первичного адсорбционного ионного слоя и слоя противоионов.

30 Как связана pK^a адсорбционного индикатора с интервалом pH, в котором возможно титрование с данным индикатором?

31 В каждую из трех коле А, Б и В добавили $50,0 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ н.}$ раствора нитрата серебра и три капли $0,10 \%$ -ного водного раствора натриевой соли флуоресцеина. Раствор в каждой колбе обработали следующим образом: **Колба А.** Добавили 100 мг декстрина и $1,0 \text{ см}^3$ $1,0 \text{ н.}$ раствора хлорида калия; смесь приобрела ярко-розовую окраску. **Колба Б.** Добавили 100 мг декстрина и $50,0 \text{ см}^3$ $1,0 \text{ н.}$ раствора хлорида калия; выпал белый осадок AgCl в виде суспензии; раствор приобрел флуоресцирующий желто-зеленый цвет. **Колба В.** Добавили 100 мг декстрина и $1,0 \text{ см}^3$ $1,0 \text{ н.}$ раствора хлорида калия, смесь приобрела ярко-розовую окраску. Однако при добавлении $5,0 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты наблюдали белый осадок AgCl , суспензированный в растворе, а сам раствор был окрашен во флуоресцирующий желто-зеленый цвет. Объясните явления, которые наблюдались в каждом из этих 3 экспериментов.

32 Изложите сущность мекуриметрического и меркурометрического титрования. Какими индикаторами фиксируется точка конца титрования в этих определениях? Напишите формулы соединений.

33 Какие вещества можно определять методами меркуро- и меркуриметрии?

34 В чем сущность гексацианоферратометрии? Назвать рабочие растворы, индикаторы.

35 Записать уравнение реакции, происходящей при определении цинка гексацианоферратным методом. В какой среде будет наименьшая ошибка при определении цинка: а) слабо-кислой; б) нейтральной; в) щелочной?

36 Каков принцип действия индикатора дифениламина при определении цинка с ферроцианидом калия?

37 На чем основаны методы нефелометрии, турбидиметрии?

38 Почему основным приемом анализа в нефелометрии является метод калибровочного графика?

39 Какое свойство используется в нефелометрических методах анализа: а) поглощение света атомами; б) рассеяние света частицами; в) излучение света молекулами и ионами?

40 Для каких целей при приготовлении суспензий необходимо вводить в рабочие растворы стабилизирующие реагенты, соблюдать определенный порядок смешивания компонентов, постоянную температуру и проводить измерения через строго определенное время: а) чтобы число частиц осадка во всех растворах было одинаковым; б) чтобы не протекали рабочие реакции; в) чтобы частицы осадка во всех растворах имели одинаковый размер?

41 Какая зависимость положена в основу метода кондуктометрического титрования: а) эквивалентная электрическая проводимость – концентрация определяемого вещества; б) удельная электрическая проводимость – объем титранта; в) сила тока – объем титранта; г) сила тока – электрическое сопротивление раствора; д) подвижность определяемого иона – концентрация определяемого иона?

42 Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакций осаждения?

43 Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования: а) высокая точность; б) высокая чувствительность; в) возможность титрования мутных и окрашенных растворов; г) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения; д) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?

44 Какие свойства ионов определяют возможность кондуктометрического титрования смесей нескольких вещества?

45 Возможности потенциметрических определений, используемых реакцию осаждения.

46 За счет каких ошибок, характерных для метода осаждения, возможны ошибки кондуктометрических определений?

47 Какие электроды (пары) применяются в осадительной потенциометрии?

48 Сравните методы прямой потенциометрии и потенциметрического титрования: принципы, достоинства, недостатки.

49 Приведите уравнения, показывающие зависимость электродного потенциала от концентрации определяемого иона в растворе.

50 В каких координатах строятся кривые потенциометрического титрования.

51 Возможности аргентометрического титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

52 Назовите катионы, которые можно оттитровать потенциометрически, используя в качестве титранта гексациано-феррат(II) калия, тиоцианат аммония (калия).

53 Какой вид будет иметь кривая потенциометрического титрования смеси йодида и хлорида серебра с серебряным индикаторным электродом? Укажите правильный ответ:

а) потенциал будет уменьшаться, на кривой титрования будет один скачок;

б) потенциал будет увеличиваться, на кривой титрования будет два скачка: первый соответствует титрованию хлорид-иона, второй – титрованию йодид-иона;

в) потенциал будет увеличиваться, на кривой титрования будет один скачок;

г) потенциал будет уменьшаться, на кривой титрования будет два скачка, соответствующих йодид- и хлорид-ионам.

4.3.2 Задачи

1 Вычислите молярную массу эквивалента в реакциях осаждения: а) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) мышьяка, определяемого осаждением в виде Ag_3AsO_4 ; в) бария, осаждаемого в виде хромата.

Ответ: а) 280,53; 14,98; 68,66 г/моль-экв.

2 Рассчитайте р-функции для иона в следующих растворах: а) 3,5·мМ $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) 5,2·мМ по CaCl_2 и 3,6·мМ по BaCl_2 ; в) в растворе, полученном при смешении 25,0 см³ 0,1 М Pb^{2+} и 25,0 см³ 0,15 М NaI .

Ответ: а) 2,46; 2,16; б) 2,28; 2,44; 1,75; в) 1,90; 3,12.

3 При электролизе раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ на аноде выделилось m г PbO_2 . Определить молярную концентрацию эквивалента $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв.}}=1/2$), если для анализа взяли $V_{\text{мл}}$ этого раствора:

Вариант	1	2	3	4
V	20,00	25,00	40,00	10,00
m	0,2506	0,1945	0,2136	0,1670
Ответ	0,1048	0,06510	0,04460	0,1396

4 Сколько граммов вещества А требуется для приготовления V см³ раствора с концентрацией С:

Вариант	А	V	С	Ответ
1	Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O, х.ч.	500,0	0,05 н.	7,017
2	Hg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O, х.ч.	250,0	0,05 н.	2,14
3	AgNO ₃	500,0	T по Br = 0,007999	8,4935
4	NaCl с содерж. 80%	500,0	0,05 н.	1,826
5	KI, х.ч.	50,0	0,06663 М	0,5531

5 Для определения точной концентрации рабочего раствора K₄[Fe(CN)₆] навеску массой 4,6500 г цинка растворили в хлороводородной кислоте и разбавили в мерной колбе объемом 500,0 мл. На титрование 25,0 см³ стандартного раствора цинка с индикатором дифениламином по реакции с образованием малорастворимой соли K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂ затратили 21,43 см³ раствора K₄[Fe(CN)₆]. При титровании холостой пробы пошло 0,08 мл раствора гексацианоферрата(II). Вычислить молярную концентрацию раствора K₄[Fe(CN)₆] и его титр по цинку.

Ответ: 0,1110 М и 0,007260 г/см³.

6 На титрование 20,00 см³ 0,05 н. (K=0,9640) раствора NaCl израсходовано 19,64 см³ раствора AgNO₃. Определить нормальность и титр раствора AgNO₃. **Ответ: 0,04908; 0,008338.**

7 Навеску 4,8560 г KSCN растворили в мерной колбе емкостью 500,0 см³. На титрование 25 см³ раствора израсходовано 24,95 см³ раствора Hg(NO₃)₂. Определить нормальность, поправочный коэффициент и титр раствора Hg(NO₃)₂.

Ответ: 0,1001 н.; 1,1001; 0,01624.

8 Стандартный раствор приготовлен растворением точной навески m х.ч. препарата А в мерной колбе емкостью V см³. Рассчитайте титр и нормальность приготовленного раствора и T_{1/2}, имея ввиду, что об будет использован для образования осадка В: а) А=AgNO₃; m-24,1500 г; V=2,00 дм³; В=AgCl; Т по йоду; б) А=KI; m-0,8301 г; V=500 см³; В=AgI; Т по AgNO₃; в) А=Hg(NO₃)₂; m-1,2543 г; V=500 см³; В=HgCl₂; Т по хлору; г) А=H₂C₂O₄·2H₂O; m-0,3770 г; V=500 см³; В=CaC₂O₄; Т по СаО; д) А=K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O; m-3,4200 г; V=750 см³; В=K₂Zn₃[Fe(CN)₆]₂; Т по Zn₂P₂O₇.

Ответ: а) 0,07107 н.; б) 0,01699 г Cl/см³; в) 0,007700 н.; 0,00250800 г/см³; 0,000270 г/см³; г) 0,01200 н.; 0,336 мг СаО/см³; д) 0,03240 н.; 2,47 мг/см³.

9 По приведенному T_{1/2} определите нормальность рабочего раствора, используемого для осадительного титрования:

а) T(Hg₂(NO₃)₂/Ag) = 0,008630 г/см³;

- б) $T(\text{AgNO}_3/\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 5,63 \text{ мг/см}^3$;
 в) $T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{ZnO}) = 0,01285 \text{ мг/см}^3$.

Ответ: а) 0,08000 н.; б) 0,04620 н.; в) 0,3158.

10 Сколько миллилитров раствора А с концентрацией С потребуется на титрование навески массой m г образца В:

	1	2	3
А	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3
С	$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01403$	0,05 н.	0,1000 н.
В	NaCl	Образец содержит 28% хлора	KCl
m	0,0591	0,2734	12,0 см^3 с содерж. 6,50 $\text{г/дм}^3 \text{ KCl}$
Ответ	20,22	34,00	10,46

11 Сколько миллиграммов вещества, содержащего 60 % NaCl и 37 % KCl , следует взять для анализа, чтобы после добавления $25,0 \text{ см}^3$ 0,1000 н. раствора AgNO_3 избыток его оттитровывался $5,0 \text{ см}^3$ раствора NH_4SCN ($1,00 \text{ см}^3$ раствора NH_4SCN эквивалентен $1,10 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3)? **Ответ: 128.**

12 Сколько граммов чистой ртути следует растворить в азотной кислоте ($25,0 \text{ см}^3$), чтобы на титрование расходовалось $20,0 \text{ см}^3$ раствора NaCl с $T=0,002900$? **Ответ: 0,9958.**

13 Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нормальность которого как окислителя равна 0,5650 н., был использован для осаждения бария из 0,180 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Какова нормальность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как осадителя? Какой объем (см^3) его потребуется для осаждения бария?

Ответ: 0,03767 н.; 39,37 см^3 .

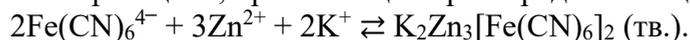
14 Навеску образца массой 0,3390 г, содержащего 96,40 % Na_2SO_4 , оттитровали раствором BaCl_2 . Какова нормальность раствора BaCl_2 , если для достижения конечной точки титрования потребовалось $35,70 \text{ см}^3$ раствора реагента? Каков титр раствора по SO_4^{2-} -иону?

Ответ: 0,1289 н., 0,006189 г/см³.

15 Для установления концентрации рабочего раствора навеска m г стандартного вещества А после растворения оттитрована раствором вещества В, которого было израсходовано $V \text{ см}^3$. Какова нормальность рабочего раствора В?

	m	A	B	V	Ответ
1	0,5000	KSCN	Сплав 25% Ag	50,00	0,1091
2	0,0525	Hg ₂ (NO ₃) ₂	NaCl	20,00	0,04995
3	0,2082	Hg ₂ (NO ₃) ₂	NaBr	20,00	0,01982

16 В 750 см³ раствора содержится 3,42 г K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O. Рассчитайте: а) молярную концентрацию раствора; б) молярную концентрацию эквивалента (нормальность) в соответствии с реакцией, протекающей при стандартизации раствора Ce(IV): $Ce^{4+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe(CN)_6^{3-}$; в) молярную концентрацию эквивалента (нормальность) в соответствии с реакцией, протекающей при определении цинка:



Ответ: а) 0,0105 М; б) 0,0108 н.; в) 0,0324 н.

17 Для установления концентрации рабочего раствора K₃[Fe(CN)₆], используемого в потенциометрическом определении кобальта, взята навеска массой 0,5682 г стандартного образца, содержащего 6,94 % кобальта. На титрование навески израсходовано 16,40 см³ рабочего раствора K₃[Fe(CN)₆]. Вычислить титр рабочего раствора K₃[Fe(CN)₆] по кобальту.

Ответ: 0,002400 г/см³.

18 Раствор NH₄SCN стандартизован титрованием стандартным раствором AgNO₃, полученным растворением 0,1030 г «х.ч.» соли, с ионами железа(III) в качестве индикатора. На титрование пошло 27,50 см³ раствора NH₄SCN. Рассчитайте нормальность раствора NH₄SCN. Каков титр раствора NH₄SCN по ртути ($Hg^{2+} + 2SCN^- \rightarrow Hg(SCN)_2$). **Ответ: 0,0220 н.; 2,21 мг/см³.**

19 Вычислите рNa при титровании по методу осаждения 0,1 М раствора NaClO₄ в ацетонитриле 0,1 М раствором хлорида тетраэтид-аммония. Титруют до 0; 50; 100 и 110 % по отношению к точке эквивалентности. Учтите влияние разбавления; константы образования Na⁺ClO₄⁻, Et₄N⁺Cl⁻ и Et₄N⁺ClO₄⁻ соответственно равны 10, 10 и 0, а произведение растворимости NaCl равно 10⁻⁹.

Ответ: 1,21; 1,63; 2,46; 4,50; 6,50.

20 Рассчитать рМ и рА при титровании:

а) рAg в т.э. при титровании K₂Cr₂O₇ раствором AgNO₃;
б) рPb при титровании 100,0 см³ 0,1000 н. раствора Pb(NO₃)₂ раствором Na₂SO₄ той же концентрации, если добавлено 99,9; 100,1 см³ Na₂SO₄;

в) рBr в т.э. при титровании NaBr раствором Hg₂(NO₃)₂.

21 Построить кривую изменения потенциалов при 20°C для осаждения Ag_2CrO_4 из 1,0 н. раствора нитрата серебра 1,0 н. раствором хромата калия, если первоначальный объем раствора нитрата серебра 100,0 см³.

22 Допустим, что нужно определить йодат-ион по способу Мора. Рассчитайте концентрацию хромат-иона, который должен присутствовать, чтобы осаждение хромата серебра началось в точке эквивалентности. **Ответ: $8,1 \cdot 10^{-5}$ М.**

23 Какую навеску меркаптобензола ($M=167,3$ г/моль) нужно растворить в 100,0 см³ спиртового раствора аммиака, чтобы после добавления к 20,0 см³ этого раствора 25,0 см³ 0,1000 М раствора AgNO_3 ($\text{RCS}^- + \text{Ag}^+ = \text{RCSAg}\downarrow$) на титрование остатка ионов серебра затратить 18,0 см³ 0,1000 М раствора KSCN ? **Ответ: 120 мг.**

24 Какую навеску смеси, содержащей по массе 36 % NaBr и 46 % KBr , следует взять при меркуриметрическом титровании бромида 0,0500 М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ из бюретки вместимостью 25,0 см³?

Ответ: от 2,0 до 3,2 г.

25 Мышьяк, содержащийся в 1,22 г пробы пестицида, соответствующей реакцией перевели в H_3AsO_4 . После нейтрализации кислоты добавили точно 40,0 см³ 0,0789 н. раствора AgNO_3 для количественного осаждения мышьяка в виде Ag_3AsO_4 . На титрование Ag^+ , содержащегося в фильтрате и промывных водах, израсходовали 11,20 см³ 0,1000 н. раствора KSCN . Рассчитайте массовую долю (в %) As_2O_3 в пробе.

Ответ: 5,5 %.

26 Была предпринята попытка анализировать раствор йодата калия по методу Фольгарда. К пробе раствора йодата калия объемом 50,0 см³, содержащего азотную кислоту, добавили 50,0 см³ 0,1000 н. раствора нитрата серебра для осаждения AgIO_3 . Затем прибавили 5,0 см³ 2,0 н. раствора нитрата железа(III) и без отделения осадка йодата серебра смесь оттитровали 0,1000 н. раствором тиоцианата калия. После добавления 34,8 см³ раствора KSCN зафиксирована конечная точка титрования. Рассчитайте: а) концентрацию исходного раствора йодата калия; б) концентрацию тиоцианат- и йодат-ионов в конечной точке титрования; в) погрешность титрования (в %) с соответствующим знаком.

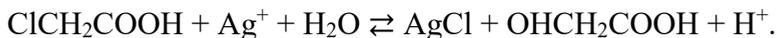
Ответ: а) 0,08640 н.; б) $6,5 \cdot 10^{-7}$ и 0,020 М; в) -64,80 %.

27 Для определения примеси серной кислоты в веществе навеска массой 3,1820 г растворена в мерной колбе емкостью 200,0 см³. К 20,0 см³ этого раствора прибавлено 25,0 см³ раствора хлорида бария, на титрование избытка которого израсходовано 22,95 см³ раствора

$K_2Cr_2O_7$. Нормальность раствора дихромата калия как окислителя равна 0,02544 н. Определите содержание H_2SO_4 (в %) в пробе, если $20,0\text{ см}^3$ раствора $BaCl_2$ эквивалентны $24,02\text{ см}^3$ раствора дихромата.

Ответ: 1,24.

28 Монохлоруксусная кислота, используемая в качестве консерванта фруктовых соков, количественно реагирует с $AgNO_3$ в водном растворе:



После подкисления серной кислотой $ClCH_2COOH$ из $150,0\text{ см}^3$ фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем перевели в водный раствор действием $NaOH$. После подкисления к раствору добавили $40,0\text{ см}^3$ раствора $AgNO_3$. На титрование фильтра и промывных вод после отделения $AgCl$ израсходовали $18,70\text{ см}^3$ $0,05150$ н. раствора NH_4SCN . На титрование холостого раствора, полученного аналогичным образом, затратили $38,00\text{ см}^3$ раствора NH_4SCN . Сколько миллиграммов $ClCH_2COOH$ содержится в 100 см^3 сока?

Ответ: 65,65 мг/100 см³ сока.

29 Для определения ионов Cl^- в карбонизированном аммиачно-соляном растворе при производстве соды взята проба $5,00\text{ см}^3$ и разбавлена в мерной колбе емкостью $250,0\text{ см}^3$. После подкисления $10,00\text{ см}^3$ полученного раствора обработаны $20,00\text{ см}^3$ раствора $AgNO_3$ ($T_{AgNO_3}=0,01674$). На титрование избытка $AgNO_3$ израсходовано $15,20\text{ см}^3$ раствора роданида аммония с титром $0,007612\text{ г/см}^3$. Вычислить содержание хлора в аммиачно-соляном растворе в $г/дм^3$.

Ответ: 79,90.

30 К раствору, полученному при растворении $0,2130\text{ г}$ сплава в кислоте, добавили $40,0\text{ см}^3$ $0,09320$ н. раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Через две минуты, необходимые для образования осадка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, избыток $K_4[Fe(CN)_6]$ оттитровали, затратив $4,44\text{ см}^3$ $0,1060$ н. раствора Zn^{2+} в присутствии дифениламина и небольшого количества $K_3[Fe(CN)_6]$ в качестве индикатора. Рассчитайте содержание Zn в сплаве (в %). **Ответ: 50 %.**

31 Для анализа насыщенного раствора поваренной соли, применяемого в производстве соды, $5,00\text{ см}^3$ рассола разбавили в мерной колбе емкостью $100,0\text{ см}^3$. На титрование $5,00\text{ см}^3$ приготовленного раствора, подкисленного HNO_3 до кислой реакции, израсходовано $15,20\text{ см}^3$ $0,1$ н. раствора $Hg(NO_3)_2$ ($K=0,7524$). Определить молярную концентрацию эквивалента рассола $NaCl$. **Ответ: 4,574 н.**

32 Известно, что твердая проба содержит только гидроксид натрия, хлорид натрия и воду. Пробу массой $6,7000\text{ г}$ растворили в дистиллированной воде и разбавили до 250 см^3 в мерной колбе. При титровании

с фенолфталеином аликвоты, равной 0,1 емкости колбы, потребовалось для достижения конечной точки титрования $22,22 \text{ см}^3$ 0,4976 н. раствора хлороводородной кислоты. Когда другую аликвоту, равную 0,1 емкости колбы, анализировали по методу Фольгарда, то было добавлено $35,00 \text{ см}^3$ 0,1117 н. раствора нитрата серебра, а при титровании его избытка потребовалось $4,63 \text{ см}^3$ 0,9620 н. раствора тиоцианата калия. Содержание воды в пробе определяли по разности. Каков процентный состав исходной пробы? **Ответ: 66,02 % NaOH; 30,22 % NaCl; 3,76 % H₂O.**

33 Органическое вещество, содержащееся в 3,77 г ртутной мази, разрушили азотной кислотой. После разбавления ртуть(II) оттитровали, израсходовав $21,30 \text{ см}^3$ 0,1140 н. раствора NH_4SCN . Рассчитайте массовые доли (в %) Hg и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в образце.

Ответ: 6,47 и 10,50.

34 Навеску 0,2058 г технического бромида натрия растворили в воде и к раствору добавили $40,0 \text{ см}^3$ 0,09980 н. раствора AgNO_3 . На титрование избытка AgNO_3 израсходовали $21,2 \text{ см}^3$ раствора KSCN . Вычислите содержание (в %) примесей в образце, если известно, что $1,00 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 эквивалентен $1,06 \text{ см}^3$ раствора KSCN .

Ответ: 0,21.

35 К раствору, полученному после соответствующей обработки 0,1624 г цинковых белил, прибавлено $22,40 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на титрование избытка которого израсходовано $2,82 \text{ см}^3$ раствора ZnSO_4 . Вычислить массовую долю (в %) ZnO в образце белил ($T_{(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])} = 0,006517 \text{ г/см}^3$, а $1,00 \text{ см}^3$ его эквивалентен $1,08 \text{ см}^3$ раствора ZnSO_4). **Ответ: 98,85.**

36 Образец массой 3,1540 г цинковой руды растворили в мерной колбе емкостью $250,0 \text{ см}^3$. На титрование $20,0 \text{ см}^3$ раствора израсходовали $4,9 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($T_{(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])/\text{ZnO}} = 0,01285$). Рассчитать содержание (в %) цинка в руде. **Ответ: 20,04.**

37 Определить содержание (в %) серебра в сплаве по следующим данным: а) навеска массой 1,7450 г после растворения переведена в колбу $200,0 \text{ см}^3$, откуда взято для титрования $10,0 \text{ см}^3$ и израсходовано $11,75 \text{ см}^3$ 0,05 н. NH_4SCN ($K = 0,9344$); б) на титрование раствора, полученного из навески сплава массой 0,2000 г, израсходовано $39,6 \text{ см}^3$ раствора, содержащего 0,4103 г KSCN в $100,0 \text{ см}^3$ раствора.

Ответ: а) 67,88 %; б) 90,17 %.

38 Навеску массой 2,1500 г образца технического бромфенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}$) подвергли омылению в спиртовом растворе KOH , в результате чего выделилось эквивалентное количество KBr . Полученный раствор нейтрализовали, довели объем до $200,0 \text{ см}^3$ и не его титрование

в присутствии роданидного комплекса железа(III) затратили $22,86 \text{ см}^3$ $0,05100 \text{ н.}$ раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. На титрование индикатора в холостой пробе затратили $0,52 \text{ см}^3$ того же стандартного раствора. Вычислить массовую долю (в %) бромфенола в образце. **Ответ: 91,7.**

39 Для анализа отобрали из гальванической ванны $2,50 \text{ см}^3$ электролита цинкования, добавили к нему HCl , NH_4Cl и пиррофосфат натрия (для маскирования ионов железа) и титровали $23,5 \text{ см}^3$ $0,05100 \text{ М}$ раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при этом цинк осадился в виде $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Вычислить массовую долю (г/дм^3) в электролите: а) цинка; б) ZnSO_4 ; в) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 47,0; 116,0; 207,0.

40 Для определения свободной серной кислоты в сульфосоединении навеска массой $3,9970 \text{ г}$ растворена в мерной колбе емкостью $250,0 \text{ см}^3$. К $25,0 \text{ см}^3$ этого раствора прибавлено $20,0 \text{ см}^3$ раствора BaCl_2 , на титрование избытка BaCl_2 израсходовано $22,6 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($T=0,001311 \text{ г/см}^3$). Вычислить содержание (в %) H_2SO_4 в образце, если $20,0 \text{ см}^3$ раствора BaCl_2 эквивалентны $24,02 \text{ см}^3$ раствора дихромата.

Ответ: 0,31.

41 Вычислить чистоту (в %) хлороформа, если для определения методом омыления спиртовой щелочью взята навеска массой $0,2124 \text{ г}$; после омыления и обработки азотной кислотой к раствору добавлено $50,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора AgNO_3 ($K=1,0028$). На титрование избытка раствора AgNO_3 затрачено $9,6 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора NH_4SCN ($K=0,8560$).

Ответ: 78,54.

42 Растворили $7,5000 \text{ г}$ пробы, содержащей BaCl_2 , BaI_2 и инертный материал и разбавили раствор в мерной колбе до $250,0 \text{ см}^3$. Аликвоту объемом $25,00 \text{ см}^3$ оттитровали $0,08470 \text{ н.}$ раствором AgNO_3 . Индикатором служил адсорбционный индикатор бромфеноловый синий, меняющий окраску после количественного осаждения I^- и Cl^- . Аликвотную часть объемом $50,00 \text{ см}^3$ оттитровали раствором AgNO_3 с индикатором эозином, адсорбирующимся только после осаждения I^- . На первое титрование пошло $41,20 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 , на второе – $38,30 \text{ см}^3$. Рассчитайте массовые доли (в %) BaCl_2 и BaI_2 в образце. **Ответ: 22,5 и 48,8 соответственно.**

43 Навеска смеси чистых LiCl и BaI_2 массой $0,60 \text{ г}$ обработана $45,00 \text{ см}^3$ $0,2007 \text{ н.}$ раствора AgNO_3 , на титрование избытка AgNO_3 израсходовано $20,00 \text{ см}^3$ $0,1250 \text{ н.}$ раствора NH_4SCN . Определить массовую долю (в %) йода в смеси. **Ответ: 44,62.**

44 Для определения ионов SO_4^{2-} пробу воды обработали катионитом в H^+ -форме. На титрование $V_1 \text{ см}^3$ воды израсходовали $V_2 \text{ см}^3$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

с концентрацией C . По приведенным ниже данным вычислите содержание сульфата в воде в мг/дм^3 :

	V_1	V_2	C	Ответ
1	100,0	12,2	0,1 н., $K=0,8875$	520
2	200,0	15,4	0,05 н., $K=1,246$	230,4

45 Для достижения конечной точки титрования по методу Мора 0,2240 г пробы, содержащей только BaCl_2 и KBr , потребовалось 19,70 см^3 0,1000 н. раствора AgNO_3 . Рассчитайте массовую долю (в %) каждого соединения в пробе.

Ответ: 32,4 % BaCl_2 и 67,6 % KBr .

46 Анализируемый объект содержит K_2CO_3 , Na_2CO_3 и SiO_2 . Навеску массой 0,1250 г обработали соляной кислотой, отфильтровали и промыли, фильтрат выпарили и получили 0,1282 г смеси KCl и NaCl . На титрование смеси хлоридов потребовалось 19,70 см^3 0,1003 М раствора AgNO_3 . Рассчитайте массовую долю (в %) каждого из компонентов в анализируемом объекте.

Ответ: K_2CO_3 – 43,77; Na_2CO_3 – 50,20; SiO_2 – 6,03.

47 Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E-V$ и $\Delta E/\Delta V-V$ и рассчитать концентрацию CaCl_2 в растворе (г/дм^3), если при титровании 20,00 см^3 анализируемого раствора V см^3 0,0500 н. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{э.кв.}}=1/2$) получили:

V	10,00	15,00	17,00	17,50	17,90	18,00	18,10	18,50	19,00
E , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

Ответ: 2,50.

48 Навеску серебряного сплава массой 2,1570 г растворили и довели объем раствора до 100,0 см^3 . Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E-V$ и $\Delta E/\Delta V-V$ и определить массовую долю (в %) серебра в сплаве, если при титровании 25,00 см^3 приготовленного раствора V см^3 0,1200 М раствора NaCl получили:

V	16,00	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
E , мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	382

Ответ: 48,00.

49 Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $E-V$ и $\Delta E/\Delta V-V$ и рассчитать концентрацию MgBr_2 в растворе (г/дм^3), если при титровании 20,00 см^3 раствора V см^3 0,1000 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{э.кв.}}=1/2$) получили:

V	10,00	15,00	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50
E , мВ	501	526	552	570	589	629	740	737	757

Ответ: 5,21.

50 Определить концентрацию цинка (мг/дм^3) в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании $10,00 \text{ см}^3$ этого раствора $V \text{ см}^3 \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $T_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Zn}}=0,002440$ получили:

V	I_d , мкА для вариантов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	30,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0	44,0	60,0	75,0	75,0
0,20	30,0	20,0	20,0	31,0	29,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,40	31,0	31,0	21,0	30,0	31,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,50	40,0	40,0	22,0	32,0	32,0	30,0	45,0	61,0	75,0	75,0
1,00	94,0	94,0	60,0	80,0	32,0	31,0	46,0	61,0	75,0	120
1,50	146	146	120	200	60,0	32,0	46,0	120	75,0	165
2,00	200	200	180	310	137	120	46,0	176	75,0	210
2,50	-	-	-	-	220	210	175	230	120	255
3,00	-	-	-	-	300	300	300	285	300	300
Ответ	98	73	165	195	323	366	483	244	586	122

51 Воздух объемом 10 дм^3 производственного помещения с содержанием хлороводорода пропускали через $20,0 \text{ см}^3$ воды в поглотительном сосуде, после чего $5,00 \text{ см}^3$ полученного раствора отобрали в пробирку для нефелометрирования методом шкалы. Одновременно приготовили серию эталонных растворов, добавляя в такие же пробирки по $V \text{ см}^3 \text{ KCl}$ ($T=0,01023 \text{ мг/см}^3$). Во все пробирки добавили одинаковый объем HNO_3 , AgNO_3 , довели объем до $10,0 \text{ см}^3$, перемешали и через 10 минут сравнили помутнение исследуемого раствора и эталонных растворов. Определить концентрацию HCl (мг/м^3), если равенство помутнений наблюдалось при следующих величинах V:

Вариант	1	2	3
V	0,50	1,50	3,00
Ответ:	1,0	3,0	6,0

52 При нефелометрическом определении серы в каменном угле использовали в качестве стандартного $0,0100 \text{ M}$ раствор H_2SO_4 . При этом $2,50 \text{ см}^3$ его разбавили до $1000,0 \text{ см}^3$, из $V \text{ см}^3$ полученного раствора в колбе вместимостью $100,0 \text{ см}^3$ приготовили суспензию BaSO_4 и после доведения до метки измерили $A_{\text{каж.}}$. По полученным данным построили график:

V	20,0	15,0	12,0	8,0	4,0	2,0
$A_{\text{каж.}}$	0,210	0,330	0,420	0,600	0,800	0,920

53 Из навески каменного угля массой $m \text{ г}$ приготовили $100,0 \text{ см}^3$ раствора: $20,0 \text{ см}^3$ его поместили в мерную колбу вместимостью $250,0 \text{ см}^3$; приготовили суспензию BaSO_4 и довели до метки. Опреде-

лить массовую долю (в %) серы в каменном угле, если кажущаяся оптическая плотность составила:

Вариант	1	2	3
m	1,832	3,348	5,040
$A_{\text{каж}}$	0,690	0,460	0,300
Ответ:	3,34	3,29	3,10

54 При нефелометрическом определении цинка для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 50,0 см³ ввели 18,0; 14,0; 10,0; 6,0 и 2,0 см³ стандартного раствора соли цинка, содержащего 5 мг/см³ цинка, приготовили в них суспензии $K_3Zn[Fe(CN)_6]_2$ и измерили кажущуюся оптическую плотность ($A_{\text{каж}}$: 0,18; 0,22; 0,33; 0,54; 0,90). Анализируемый раствор 25,0 см³ поместили в мерную колбу емкостью 50,0 см³ и, приготовив в ней суспензию $K_3Zn[Fe(CN)_6]_2$, измерили оптическую плотность и получили $A_{\text{каж}}=0,20$. Определите содержание (г/дм³) цинка в растворе. **Ответ: 3,0.**

55 Ион серебра в 100,0 см³ разбавленной азотной кислоты титровали потенциометрически стандартным $2,068 \cdot 10^{-4}$ н. раствором KI. Использовали индикаторный AgI-электрод и насыщенный каломельный электрод сравнения нас.к.э.), получили следующие результаты титрования:

Объем KI, см ³	E, В (нас.к.э.)	Объем KI, см ³	E, В (нас.к.э.)
0,00	0,2623	3,75	0,2105
1,00	0,2550	4,00	0,1979
2,00	0,2451	4,25	0,1730
3,00	0,2309	4,50	0,0316
4,00	0,2193	4,75	-0,0066

Рассчитайте концентрацию иона серебра в исходном растворе пробы. **Ответ: $9,064 \cdot 10^{-6}$ М.**

56 Вычислить концентрацию ионов серебра над осадком и объем избытка 0,10 н. раствора хлорида калия, если при титровании 100,0 см³ 0,10 н. раствора нитрата серебра потенциал серебряного электрода относительно водородного электрода стал равным 0,418 В при 20°C. Изменение объема раствора не учитывать.

Ответ: $2,63 \cdot 10^{-7}$ М; 0,68 см³.

56 Для турбидиметрического определения свинца по $PbSO_4$, был использован стандартный раствор, содержащий 0,25 г $Pb(NO_3)_2$ в 100,0 см³ воды. Для построения калибровочного графика отобрали различные объемы этого раствора, которые после добавления стабилизирующего коллоида и серной кислоты довели водой до 50,0 см³,

а затем измерили оптическую плотность растворов на фотокolorиметре и получили данные:

Объем станд.раствора, см ³	2	4	6	8	10
Оптическая плотность	0,15	0,25	0,32	0,38	0,45

Затем разбавили 50,0 см³ промышленной воды до 250,0 см³ и 5,0 см³ полученного раствора обработали так же, как стандартный раствор. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,35. Определить содержание свинца (в г/м³) в промышленной воде.

Ответ: 10,8.

V Методы разделения

5.1 Осаждение как метод разделения

5.1.1 Вопросы

- 1 На чем основано разделение ионов методом осаждения?
- 2 Перечислите важнейшие неорганические и органические осадители. Приведите примеры их использования для разделения ионов.
- 3 В чем заключаются преимущества органических осадителей?
- 4 Чем обусловлена избирательность органических реагентов-осадителей? Способы повышения их избирательности?
- 5 На какие группы делятся методы осадительного разделения? На какие группы делятся методы разделения, основанные на осаждении при контролируемой кислотности раствора?
- 6 Охарактеризуйте возможности отделения гидроксидов и окислов: а) концентрированными растворами сильных кислот; б) из буферных растворов.
- 7 Охарактеризуйте возможности разделения ионов растворами сильных оснований.
- 8 Приведите и охарактеризуйте 4-5 органический осадителей, являющихся слабыми протолитами и растворимость осадков которых с катионами металлов зависит от рН раствора.
- 9 Выведите формулу зависимости значения рН раствора (pH_{min}) от ПР осадка MA_n и силы протолита (K_a) при полном осаждении катиона M^{n+} (10^{-6} моль/дм³).
- 10 На основании выведенной выше формулы рассчитайте pH_{min} осаждения диэтилдитиокарбаматов ртути(II) и цинка(II) и сделайте заключение о возможности их разделения при совместном присутствии.

вии осаждением диэтилдитиокарбаминовой кислотой ($pK_a=3,8$) при контролируемой кислотности раствора ($pPP_{ZnA_2}=15,28$; $pPP_{HgA_2}=40,8$).

11 Охарактеризуйте разделение катионов в виде сульфидов, приведите группы катионов, осаждение сульфидов которых зависит от определенного значения рН раствора. Какие осадители группы сульфидов используются для разделения катионов?

12 Охарактеризуйте возможности перечисленных осадителей для разделения катионов: NH_3 ; PO_4^{3-} ; CO_3^{2-} ; HCl ; $Cr_2O_7^{2-}$; $C_2O_4^{2-}$.

13 Что такое фракционное осаждение? В каких случаях оно возможно?

14 Дайте обоснование возможности разделения ионов бария, стронция и кальция с помощью сульфатно-карбонатно-оксалатного метода.

15 Можно ли разделить: а) магний(II) и железо(III) в виде гидроксидов из раствора, содержащего одинаковые их количества; б) бромид (0,02 М) и йодид (0,003 М) осаждением солью Pb(II); в) хлорид, бромид и йодид водным раствором аммиака после осаждения галогенидов Ag(I); г) хлорид, бромид и йодид при постепенном добавлении Ag(I).

Ответ: 0,3% Br^- осаждается совместно с Cl^- .

16 В чем заключается сущность метода возникающих реагентов? В чем его преимущества перед классическими методами осаждения?

17 Приведите примеры осаждения из гомогенного раствора: а) регулированием рН среды; б) регулированием концентрации осаждающего иона.

18 Какие схемы разделения катионов вам известны? Охарактеризуйте их.

19 На чем обычно основано разделение анионов?

20 Приведите примеры использования реакций окисления-восстановления для разделения ионов: а) меди и кадмия; б) висмута и сурьмы; в) хрома и цинка; г) железа(II) и никеля.

21 В каких условиях можно разделить Cu(II) и Cd(II) с помощью металлического железа.

22 Соосаждение как метод разделения и концентрирования. Приведите примеры наиболее часто используемых неорганических соосадителей (коллекторов) и ими соосаждаемых ионов.

23 Способы определения микроэлементов. Концентрирование. Коэффициент концентрирования (фактор обогащения).

24 Разделение катионов металлов методом электроосаждения. Примеры создания возможности разделения.

25 По каким показателям оценивается возможность и полнота разделения ионов в методе осаждения?

26 Недостатки (трудности) метода осаждения как метода разделения ионов.

5.1.2 Задачи

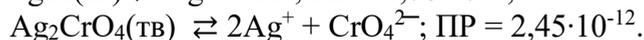
1 Принимая во внимание, что для полного удаления иона из раствора достаточно снизить его концентрацию до $1 \cdot 10^{-6}$ М, определить, возможны ли следующие разделения (концентрация каждого из ионов равна 0,1 М): а) Ag^+ от Pb^{2+} , используя Br^- ($\text{PP}_{\text{AgBr}} = 5,2 \cdot 10^{-13}$; $\text{PP}_{\text{PbBr}_2} = 3,9 \cdot 10^{-5}$); б) Cl^- от I^- , используя Cu^+ ($\text{PP}_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$; $\text{PP}_{\text{CuCl}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$); в) Bi^{3+} от Ag^+ , используя I^- ($\text{PP}_{\text{BiI}_3} = 8,1 \cdot 10^{-19}$; $\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$); г) Ti^{3+} от TiO^{2+} , используя OH^- ($\text{PP}_{\text{Ti(OH)}_3} = 1,0 \cdot 10^{-40}$; $\text{PP}_{\text{TiO(OH)}_2} = 1,0 \cdot 10^{-29}$); д) Bi^{3+} от Ag^+ , используя SO_4^{2-} ($\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-5}$); е) Fe^{3+} от Cu^{2+} , используя OH^- ($\text{PP}_{\text{Cu(OH)}_2} = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{PP}_{\text{Fe(OH)}_2} = 6,3 \cdot 10^{-38}$).

Ответ: а) да; $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ М} < [\text{Br}^-] < 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; б) да; $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ М} > [\text{Cu}^+] > 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; в) да; $2 \cdot 10^{-6} \text{ М} > [\text{I}^-] > 8,3 \cdot 10^{-11} \text{ М}$; г) нельзя; д) да; $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ М} < [\text{SO}_4^{2-}] < 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; е) да; $4 \cdot 10^{-11} \text{ М} < [\text{OH}^-] < 4 \cdot 10^{-10} \text{ М}$.

2 Можно ли количественно разделить следующие пары ионов, находящихся в одном растворе: а) в 100 см^3 раствора содержится 200 ммоль ионов Ba^{2+} и 1 ммоль ионов Pb^{2+} . Осадитель K_2CrO_4 ; б) в 20 см^3 раствора содержится 20 мг K_2CrO_4 и 15 мг K_2SO_4 . Осадитель $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; в) в $1,0 \text{ дм}^3$ раствора содержится по 0,01 моль ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} . Осадитель K_2SO_4 . Вычислить концентрацию кальция в растворе после того, как 99,9 % бария перейдет в осадок.

Ответ: а) да; б) да; в) 0,01 М.

3 Данные о произведении растворимости хлорида и хромата серебра следующие: $\text{AgCl(тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{PP} = 1,78 \cdot 10^{-10}$;



а) Допустим, что имеется водный раствор, содержащий 0,02 М CrO_4^{2-} и 0,00001 М Cl^- . Если к этому раствору добавляется при перемешивании концентрированный раствор нитрата серебра (пренебречь изменением объема), какой осадок (Ag_2CrO_4 или AgCl) будет образовываться первым?

б) Концентрация ионов серебра возрастет настолько, что вызовет осаждение второго иона. Какова будет концентрация первого иона, когда второй ион начнет осаждаться?

в) Какое количество (в %) первого иона уже осадится, когда второй ион только начнет осаждаться?

г) Сделайте заключение о полноте разделения ионов хромата и хлорида действием серебра(I).

Ответ: а) Ag_2CrO_4 ; б) $0,0077 \text{ M}$; в) 61% .

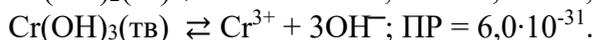
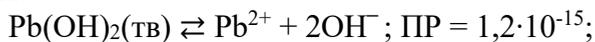
4 Возможно ли теоретически количественное разделение ионов Fe^{3+} и Mg^{2+} фракционным осаждением OH^- -ионами из раствора $0,1 \text{ M}$ по каждому из ионов? Если такое разделение возможно, то каковы допустимые пределы концентрации OH^- ?

Ответ: да; $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M} < [\text{OH}^-] < 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

5 Произведение растворимости $\text{Hf}(\text{OH})_4$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ равны $4,0 \cdot 10^{-26}$ и $1,1 \cdot 10^{-21}$. Возможно ли количественное разделение ионов при контролируемой концентрации OH^- ? Если возможно, то в каком интервале концентраций OH^- ? Раствор является $0,1 \text{ M}$ по Hf^{4+} и UO_2^{2+} .

Ответ: разделение возможно при $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ M} < [\text{OH}^-] < 8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

6 Приведены данные о произведении растворимости гидроксидов свинца и хрома:



а) Допустим, что водный раствор при $\text{pH}=2$ содержит $0,03 \text{ M}$ Pb^{2+} и $0,02 \text{ M}$ Cr^{3+} . Если pH этого раствора постепенно повышать, добавляя концентрированный раствор KOH , то какой осадок – $\text{Pb}(\text{OH})_2$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$ будет образовываться первым?

б) Рассчитайте значения pH , при которых начнут осаждаться $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$;

в) В каком интервале pH необходимо выполнить разделение первого и второго ионов осаждением, чтобы в момент начала осаждения второго иона первый ион остался в растворе не осажденным не более, чем на 1% ?

Ответ: а) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; б) $7,30$; $4,48$; в) от $5,48$ до $7,30$.

7 Рассчитать, при каком минимальном значении pH возможно количественное разделение ионов при насыщении раствора сероводородом ($\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}=0,1 \text{ M}$): а) марганца(II) и меди(II), если $\text{C}(\text{Mn}^{2+})=0,03 \text{ M}$; $\text{C}(\text{Cu}^{2+})=0,05 \text{ M}$; б) $0,02 \text{ M}$ ZnCl_2 и $0,03 \text{ M}$ CdCl_2 ; в) $0,01 \text{ M}$ CoCl_2 и $0,05 \text{ M}$ BiCl_3 . **Ответ: а) $6,40$; б) $0,41$; в) $1,24$.**

8 К раствору, содержащему равные количества ионов бария и кальция, добавили равный объем 0,1 М раствора по карбонату аммония и оксалату аммония. Какие соединения выпадут в осадок?

9 Найдите условия количественного разделения Pb^{2+} и Tl^+ осаждением сероводородом из раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ каждого катиона. $PP(PbS) = 7 \cdot 10^{-26}$, $PP(Tl_2S) = 1 \cdot 10^{-22}$.

Ответ: $0,03 \text{ М} < [H_3O^+] < 0,1 \text{ М}$, практически такой промежуток кислотности удержать сложно.

10 Определите, какие из приведенных ниже пар ионов можно разделить при контролируемой концентрации ионов водорода в насыщенном растворе H_2S . Исходная концентрация каждого иона 0,1 М, полное осаждение считать при достижении концентрации до 10^{-6} М. Если разделение возможно, то определите границы pH разделения: а) Fe^{2+} и Cd^{2+} ($PP_{CdS} = 1,6 \cdot 10^{-28}$; $PP_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$); б) Cu^{2+} и Zn^{2+} ($PP_{CuS} = 6,3 \cdot 10^{-36}$; $PP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$); в) La^{3+} и Mn^{2+} ($PP_{La_2S_3} = 2,0 \cdot 10^{-13}$; $PP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-10}$); г) Cd^{2+} и Zn^{2+} ($PP_{CdS} = 1,6 \cdot 10^{-28}$; $PP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$).

Ответ: а) да; $0,7 < pH < 3,52$; б) да; $\sim -3 < pH < 0,19$; в) нет; г) нет; $0,20 < pH < 0,68$.

11 В растворе содержится по 0,1 моль/дм³ ионов $Cd(CN)_4^{2-}$ и $Cu(CN)_4^{3-}$. Пропусканием сероводорода создана концентрация ионов $S^{2-} 1 \cdot 10^{-15}$ М. а) Произойдет ли разделение ионов $Cd(II)$ и $Cu(I)$ за счет выпадения одного из них в осадок? б) Изменится ли картина, если в этом растворе перед пропусканием H_2S будет создана избыточная концентрация KCN в 0,4 моль/дм³?

Ответ:

а) выпадут оба осадка: $IP(CdS) = 8,9 \cdot 10^{-20}$; $IP(Cu_2S) = 1 \cdot 10^{-44}$;

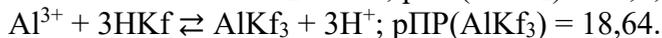
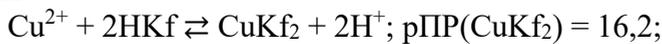
б) выпадет CdS : $IP = 1,1 \cdot 10^{-21}$; Cu_2S не выпадет: $IP = 8 \cdot 10^{-59} < PP$.

12 Рассчитайте, можно ли, контролируя кислотность раствора, разделить медь(II) и алюминий(III), находящиеся в водном растворе, последовательно осаждая их 8-оксихинолином. Справочные данные: $pPP(CuOx)_2 = 29,1$; $pPP(AlOx) = 30,45$; кислотные свойства 8-оксихинолина характеризуются константами протолиза $pK_1 = 5,0$; $pK_2 = 9,9$; катионы находятся в растворе с концентрацией 10^{-3} М; осадитель взят в избытке 0,01 М. Какой из катионов начнет осаждаться первым? При каком значении pH начнется осаждение второго иона? Если возможно разграничение осаждения по шкале кислотности, то каковы границы pH разделения?

Ответ: $Cu(II)$; 3,7; ~ 4 ; разделение невозможно.

13 В кислый ($pH=2$) водный раствор, содержащий по $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ алюминия(III) и меди(II), введен осадочный купферон в некотором

избытке ($[HKf] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). Реакции осаждения описываются уравнениями:



Какой из катионов: Al^{3+} или Cu^{2+} будет выпадать в осадок первым? Возможно ли количественное разделение меди(II) и алюминия(III)?

С другой частью раствора, содержащего те же количества меди и алюминия, поступили следующим образом: прежде чем добавить осадитель, в раствор (pH=2) ввели фторид натрия в количестве 5 моль/дм³, а затем купферон. Рассчитайте, не проявится ли маскирующее действие фторида?

Справочные данные: $pK_{HRf} = 4,45$; $pK_{HF} = 3,21$;

$lg\beta(AlF_n)$: $lg\beta_1=6,16$; $lg\beta_2=11,2$; $lg\beta_3=15,1$; $lg\beta_4=17,8$; $lg\beta_5=19,2$; $lg\beta_6=19,24$; $lg\beta(CuF^+) = 0,95$. **Ответ: медь; нет; да.**

14 Приготовлены три раствора, содержащие по 1 мг/см³ магния(II) и кальция(II), но различающиеся кислотностью: первый раствор имеет pH=1, второй раствор имеет pH=2, у третьего раствора pH=3. Во все растворы в качестве осадителя добавлен оксалат в количестве 1,0 моль/дм³. Рассчитайте возможности фракционного осаждения во всех растворах. Удастся ли добиться разделения кальция и магния при каком-либо из указанных значений pH? Охарактеризуйте состав раствора и осадка во всех трех пробирках.

Ответ: разделение в первой пробирке.

15 В раствор, являющийся $1 \cdot 10^{-4}$ по меди(II), кобальту(II) и кадмию(II), добавили аммиак в таком количестве, что его остаточная (избыточная, равновесная) концентрация составляет 0,1 моль/дм³. В этот раствор был введен для осаждения купферон 0,1 моль/дм³. Рассчитайте, удастся ли осадить хотя бы один катион и таким образом выделить его из смеси. Реакция осаждения идет по схеме: $M^{2+} + 2HKf \rightleftharpoons MKf_2(тв) + 2H^+$;



Аммиачные комплексы имеют следующие константы устойчивости ($lg\beta_n$):

	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$	$lg\beta_5$	$lg\beta_6$
Co^{2+}	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9

Константа протолиза для купферона $pK_a=4,16$; для аммиака $pK_b = 4,75$.

Ответ: удастся осадить медь (II).

5.2 Экстракция

5.2.1 Вопросы

- 1 В чем сущность метода экстракции?
- 2 Какие основные химические законы лежат в основе жидкостной экстракции?
- 3 Запишите уравнение, которому подчиняется распределение вещества между несмешивающимися растворителями.
- 4 Дайте определение понятий: коэффициент распределения, константа распределения, константа экстракции, степень (фактор) извлечения, коэффициент разделения, фактор обогащения.
- 5 Объясните понятия: экстрагент, растворитель, сольват, гидратно-сольватный механизм жидкостной экстракции, сольватная экстракция, разбавитель.
- 6 Объясните на конкретных примерах разницу в понятиях коэффициент распределения и константа распределения. В каких случаях $D = K_D$?
- 7 Что такое условная константа экстракции, условная константа распределения, условный коэффициент распределения?
- 8 Назовите органические растворители, наиболее часто используемые в методе экстракции.
- 9 Охарактеризуйте следующие типы экстракции, выделяемые по характеру контакта фаз: а) периодическая экстракция; б) непрерывная экстракция; в) противоточная экстракция.
- 10 Какие уравнения используются для определения числа экстракций, необходимых для достижения заданной степени извлечения вещества методом периодической экстракции?
- 11 Назовите основные типы экстрагентов, выделяемые по протолитическим свойствам. Приведите примеры.
- 12 Назовите и охарактеризуйте свойства 7-8 наиболее распространенных кислотных хелатообразующих экстрагентов.
- 13 Как зависит коэффициент (константа) распределения кислотного экстрагента от pH среды? Имея ввиду, что большинство кислотных экстрагентов являются одноосновными кислотами, примите их общую формулу HA , а равновесие экстракции $HA_{(O)} \rightleftharpoons H^+_{(B)} + A^-_{(B)}$. Выведите формулу зависимости D_{HA} от pH раствора, располагая известной константой протолиза экстрагента K_{HA} .

14 Назовите основные типы соединений, в виде которых экстрагируются ионы металлов. Приведите примеры.

15 Укажите, какие элементы чаще всего экстрагируют в виде: а) дитизонатов; б) карбаминатов (диэтилдитиокарбаматов); в) купферонатов; г) ацетилацетонатов; д) оксихинолинов.

16 Выведите основное уравнение экстракции внутрикомплексных соединений MA_n .

17 Объясните зависимость коэффициента распределения (степени извлечения) внутрикомплексного соединения от pH раствора, от концентрации экстрагента и извлекаемого иона Me^{n+} .

18 В каких случаях при экстракции внутрикомплексного соединения требуется добавка дополнительного реагента? Дайте объяснения на основе использования данных о сочетании координационного числа центрального иона, дентатности и основности экстрагента, зарядности образующегося комплексного соединения.

19 Перечислите и составьте схемы равновесных процессов в водной и органической фазах, участвующих в реакции образования и переходе внутрикомплексного соединения из водной в органическую фазу. Выразите суммарную константу равновесия экстракции внутрикомплексного соединения (K_{ex}) через частные константы равновесий, составляющих общее экстракционное равновесие. Обсудите влияние частных констант равновесий на величину K_{ex} .

20 Что характеризует показатель pH_{50} ?

21 В чем заключаются особенности экстракции катионных и анионных внутрикомплексных соединений.

22 Охарактеризуйте основные факторы, обеспечивающие успех экстракционного извлечения координационно-несольватированных нейтральных соединений. Возможности экстракционного отделения соединений данной группы от других веществ. Возможности экстракционного разделения внутри группы координационно-несольватированных нейтральных соединений.

23 Охарактеризуйте особенности экстракции координационно-сольватированных нейтральных соединений (солей): выведите уравнение экстракции; объясните влияние концентрации аниона; объясните выбор сольватирующего экстрагента; перечислите основные O, N, S, P – содержащие сольватирующие экстрагенты.

24 Экстракция минеральных кислот как пример сольватационной экстракции. Зависимость степени экстракции от природы кислоты.

25 Экстракция комплексных металлокислот: количественное описание (константа экстракции, коэффициент распределения), влияние концентрации ацидолиганда, рН раствора. Роль растворителя, теории экстракции комплексных металлокислот (образование оксониевого катиона, гидратно-сольватная теория).

26 Какие задачи аналитической химии можно решить с помощью экстракции?

27 Преимущества и недостатки экстракции по сравнению с другими методами разделения и концентрирования.

28 Какие факторы оказывают влияние на экстрагируемость и полноту экстракции различных типов соединений?

29 Как связаны между собой коэффициент разделения двух компонентов с их коэффициентами распределения и степенью извлечения?

30 По приведенным ниже данным рассчитайте коэффициент разделения церия(IV) и тория(IV) при их экстракции из растворов азотной кислоты равным объемом диэтилового эфира и оцените, при какой концентрации кислоты происходит наиболее полное разделение: из 4 М HNO_3 экстрагируется 80 % Ce(IV) и 1% Th(IV) ; из 6 М HNO_3 экстрагируется 95 % Ce(IV) и 18 % Th(IV) ; из 8 М HNO_3 экстрагируется 96 % Ce(IV) и 35 % Th(IV) .

31 Особенности экстракции ионных ассоциатов (координационно-несольватированных ионных пар). Влияние природы растворителя. Значение макроциклических экстрагентов.

32 Какой растворитель обеспечит лучшую экстрагируемость ионной пары (приведена диэлектрическая проницаемость): а) вода, $\epsilon=80$; б) нитробензол, $\epsilon=35$; в) изоамиловый спирт, $\epsilon=15$; г) диэтиловый эфир, $\epsilon=4$?

33 Экстракционное концентрирование: абсолютное и относительное. Коэффициент концентрирования (фактор обогащения).

34 Какие факторы обеспечивают успех экстракционного разделения веществ?

35 Для разделения двух ионов металлов А и В, образующих с одним и тем же лигандом HL комплексы AL_2 и BL_2 , константы их устойчивости должны различаться в 10^6 раз и более. Какова роль рН и маскирующих агентов в обеспечении этих условий?

36 От чего зависит скорость экстракции? Приведите примеры, характеризующие зависимость продолжительность экстракции от скорости образования экстрагирующегося соединения и от скорости массопереноса.

5.2.2 Задачи

1 Растворимость йода в воде равна $0,34 \text{ г}/100 \text{ см}^3$, а растворимость в четыреххлористом углероде – $2,905 \text{ г}/\text{см}^3$. Определите константу распределения йода в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$. **Ответ: 85,44.**

2 Рассчитайте степени извлечения: а) комплексного соединения бензолом, если исходная концентрация комплекса $0,0025 \text{ моль}/\text{дм}^3$, содержание его в бензоле $0,040 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Отношение объемов органической и водной фаз в процессе экстракции составляет 1:20; б) диметилглиоксимата никеля из $50,0 \text{ см}^3$ водного раствора при $\text{pH}=8,0$ и двукратном встряхивании с $5,0 \text{ см}^3$ хлороформа. Коэффициент распределения при этих условиях равен 410

Ответ: а) 80%; б) 73,8%.

3. Можно ли добиться 99%-ного извлечения вещества с константой распределения, равной 20, в результате: а) однократной обработки $100,0 \text{ см}^3$ водного раствора этого вещества $25,0 \text{ см}^3$ бензола; б) трехкратной такой же обработки?

Ответ: а) нет, $R = 83\%$; б) да, $R = 99,5\%$.

4 Рассчитать степень экстракционного извлечения FeCl_3 из $100,0 \text{ см}^3$ 6 М раствора HCl $20,0 \text{ см}^3$ диэтилового эфира, если $D = 100$. Сколько раз следует повторить экстракцию, чтобы извлечь 99,9% FeCl_3 ? **Ответ: 95%; 2,3 (т.е. 3 раза).**

5 Какой должен быть минимальный коэффициент распределения, обеспечивающий извлечение 99% растворенного вещества из $50,0 \text{ см}^3$ водного раствора экстракцией: а) двумя порциями бензола по $25,0 \text{ см}^3$; б) пятью порциями бензола по $10,0 \text{ см}^3$? **Ответ: а) 18,0; б) 7,56.**

6 Водный 0,02 н раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле. Определите константу распределения пикриновой кислоты между водой и бензолом, если в воде степень ее диссоциации составляет 0,90, а в бензоле она не диссоциирует. Определите степень извлечения пикриновой кислоты из водного раствора трехкратной экстракцией бензолом ($V_0:V_B = 1:10$).

Ответ: 35; 98,98%.

7 Допустим, что необходимо перевести вещество, растворенное в одном растворителе ($10,0 \text{ см}^3$), в другой растворитель, не смешивающийся в первом, с переносом не менее 99%. Коэффициент распределения данного вещества между двумя растворителями равен 3,5. Определите число последовательных экстракций свежими порциями второго растворителя по $10,0 \text{ см}^3$.

Ответ: 3,06 экстр., т.е 4.

8 Определите степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию, а также число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия(III) в водной фазе до конечной концентрации C моль/дм³, если V_B см³ 0,05 М раствора $AlCl_3$ встряхивают с V_O см³ ацетилаcetона при pH 2,0. Коэффициент распределения в этих условиях составляет 23:

Вариант	V_B	V_O	C	Ответ
1	10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$	82,14%; $8,9 \cdot 10^{-3}$ М; 4
2	25,0	2,0	$5 \cdot 10^{-3}$	82,14%; $1,1 \cdot 10^{-2}$ М; 2
3	50,0	2,0	$1 \cdot 10^{-3}$	69,7%; $1,5 \cdot 10^{-2}$ М; 4

9 Встряхивают 100,0 см³ раствора 0,5 М по $FeCl_3$ и 5 М по соляной кислоте с 10,0 см³ диэтилового эфира. Коэффициент распределения $FeCl_3$ в системе эфир-вода в этих условиях равен 17,6. Определить степень извлечения и снижение концентрации $FeCl_3$ в водной фазе за одну экстракцию. **Ответ: 63,5%; 0,18 М.**

10 Определите степень извлечения пикриновой кислоты из водного 0,05 М раствора при трехкратной экстракции бензолом при $V_O:V_B = 1:10$. Коэффициент распределения пикриновой кислоты в системе бензол-вода составляет 35. Какова остаточная концентрация пикриновой кислоты в водном растворе?

Ответ: 0,989 (98,9%); $5,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

11 Из 100,0 см³ 0,1 М водных растворов солей извлекают лантан, самарий и торий в виде оксинохинолятов трехкратной экстракцией хлороформом. Рассчитать минимальный объем хлороформа (в см³), необходимый для однократной экстракции каждого из элементов, чтобы уменьшить их концентрацию в водном растворе до $1 \cdot 10^{-4}$ М. Коэффициенты распределения равны: $D_{La} = 370$; $D_{Sm} = 280$; $D_{Th} = 250$.

Ответ: 2,4; 3,2; 3,6.

12 Определить степень извлечения R_1 и R_m , а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля из V_B см³ водного раствора при pH 8,0 и m -кратном встряхивании с V_O см³ хлороформа, если коэффициент распределения $D = 410$, а начальная концентрация C^O_B моль/дм³:

Вариант	V_B	V_O	m	C^O_B	Ответ
1	100,0	2,0	2	0,10	89,1%; 98,9%; $1,1 \cdot 10^{-3}$ М;
2	50,0	5,0	3	0,25	97,6%; 99,94%; $1,5 \cdot 10^{-4}$ М;
3	50,0	2,0	3	0,50	94,2%; 99,98%; $1,0 \cdot 10^{-4}$ М.

13 Рассчитайте долю вещества А, экстрагируемого 50,0 см³ органического растворителя, не смешивающегося с водой, из 100,0 см³ водной фазы, если коэффициент распределения растворенного вещества А

равен 80 и если А существует в каждой фазе в виде мономерной частицы. **Ответ: 0,976.**

14 Рассмотрим некоторую систему «растворенное вещество-вода-органический растворитель» с коэффициентом распределения 10. Объем водной фазы, из которой экстрагируется растворенное вещество, равен 25,0 см³. Определите долю экстрагируемого вещества: а) после однократной экстракции 25,0 см³ органического растворителя; б) после трехкратной экстракции 25,0 см³ органического растворителя; в) выразите эти результаты через фактор извлечения (в %).

Ответ: а) $9,90 \cdot 10^{-3}$; б) $7,51 \cdot 10^{-4}$; в) 99,01; 99,93.

15 Какой объем органического растворителя (ОР) потребуется для понижения концентрации вещества X до величины C_{\min} , если $V_{\text{в}}$ см³ водного раствора с известной концентрацией $C_{\text{исх}}$ проэкстрагировали порциями экстрагента $V_{\text{э}}$ (коэффициент распределения приводится):

ОР	D	$C_{\text{исх}}$, М	C_{\min} , М	$V_{\text{в}}$, см ³	$V_{\text{э}}$, см ³	Ответ
Хлороформ	9,6	0,05	$1 \cdot 10^{-4}$	25,0	а) 25,0	75 см³
					б) 10,0	40 см³
					в) 2,5	22 см³
Н-гексан	6,25	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$	40,0	а) 50,0	175 см³
					б) 25,0	120 см³
					в) 10,0	81 см³

16 Константа распределения йода между CCl_4 и водой равна 85. Рассчитайте число ммоль I_2 , остающегося в 100,0 см³ водного раствора с исходной концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М после экстракции двумя порциями CCl_4 по 50,0 см³. Рассчитайте число моль I_2 , остающегося в водном растворе после экстракции одной порцией CCl_4 объемом 100,0 см³, а не двумя порциями по 50,0 см³.

Ответ: $5,28 \cdot 10^{-5}$ ммоль и $1,16 \cdot 10^{-3}$ ммоль соответственно.

17 Коэффициент распределения вещества X между хлороформом и водой равнее 9,6. Рассчитайте концентрацию X, оставшуюся в водной фазе после экстракции по 50,0 см³ 0,15 М раствора X следующими порциями хлороформа: а) одной порцией объемом 40,0 см³; б) двумя порциями по 20,0 см³; в) четырьмя порциями по 10,0 см³; г) восемью порциями по 5,0 см³.

Ответ: а) $1,73 \cdot 10^{-2}$ М; б) $6,40 \cdot 10^{-3}$ М; в) $2,06 \cdot 10^{-3}$ М; г) $6,89 \cdot 10^{-4}$ М.

18 Каков должен быть минимальный коэффициент распределения вещества, чтобы при экстракции его из 30,0 см³ 0,05 М водного раствора четырьмя порциями по 10,0 см³ несмешивающегося органи-

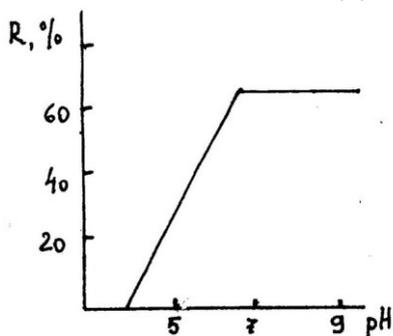
ческого растворителя процентное содержание растворенного вещества в органическом слое было примерно 0,1%? **Ответ: 13,9.**

19 Коэффициент распределения вещества Z между n -гексаном и водой равен 6,25. Рассчитайте долю Z (в процентах), оставшуюся в $25,0 \text{ см}^3$ водной фазы с исходной концентрацией Z $0,06 \text{ М}$ после экстракции следующими объемами n -гексана: а) одной порцией объемом $25,0 \text{ см}^3$; б) двумя порциями по $12,5 \text{ см}^3$; в) пятью порциями по $5,0 \text{ см}^3$; г) десятью порциями по $2,5 \text{ см}^3$. **Ответ (%): а) 13,3; б) 1,78, в) $4 \cdot 10^{-3}$; г) $0,18 \cdot 10^{-6}$.**

20 Прозектрагировали $25,0 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ М}$ водного раствора I_2 $10,0 \text{ см}^3$ CCl_4 . Спектрофотометрически нашли, что концентрация I_2 в водном слое после экстракции равна $1,12 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Затем приготовили водный раствор, содержащий $0,01 \text{ М}$ I_2 и $0,10 \text{ М}$ KSCN . Найдено спектрофотометрически, что концентрация I_2 в CCl_4 после экстракции из $25,0 \text{ см}^3$ водного раствора $10,0 \text{ см}^3$ органического растворителя равна $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Каков коэффициент распределения I_2 из водного раствора в CCl_4 ? Какова константа устойчивости I_2SCN^- ?

Ответ: а) 88,28; б) $\beta = 9080$.

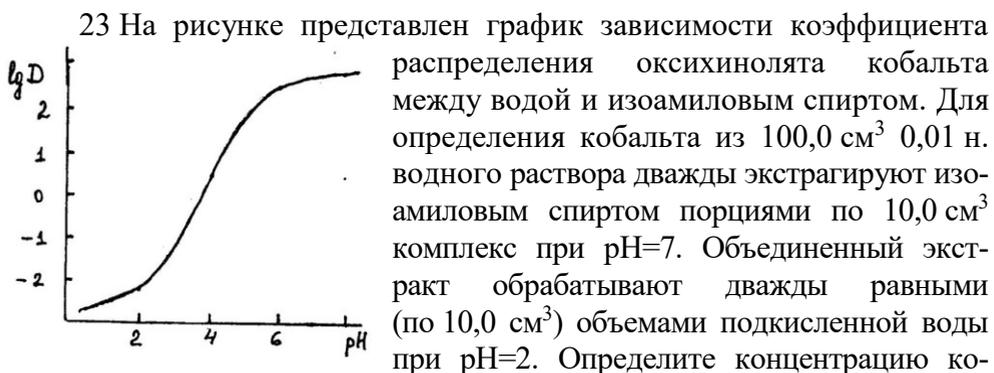
21 На рисунке изображена зависимость степени извлечения комплекса индия с БСЭДИ (бис-салицил-этилендиамин) изоамиловым спиртом. Водный раствор, содержащий $100,0 \text{ мг}$ индия, в присутствии БСЭДИ, обрабатывают равным объемом изоамилового спирта при $\text{pH}=8$. Затем комплекс реэкстрагируют водой при $\text{pH}=5$. Определите распределение индия (в мг) в указанных трех растворах, пользуясь приведенным графиком.



Ответ: в водной фазе I – 35 мг и II – 34 мг; в спирте – 11 мг.

22 Рассчитать коэффициент разделения Ga^{3+} и In^{3+} диэтиловым эфиром (при равных объемах фаз степень экстракции галлия равна 97%, а индия 23%). В исходном растворе соотношение концентраций галлия и индия равно 5:1. Сколько повторных экстракций и реэкстракций следует провести, чтобы отделить галлий от индия из этого раствора до соотношения концентраций галлия и индия равным 100:0,1?

Ответ: 109; 4 раза.



24 Определите степень экстракции дитизона четыреххлористым углеродом при pH равном 8; 9 и 10. Соотношение объемов органической и водной фазой равно 2:1. Уравнение распределения: $\text{HDz}_{(o)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(в)} + \text{Dz}^-_{(в)}$. Константа протолиза дитизона $K_a = 10^{-8.7}$.

Ответ: 91%; 50%; 9,1%.

25 Окрашенный комплекс из водного раствора с $C = 0,001 \text{ М}$ (оптическая плотность равна 0,65 при толщине слоя 1 см) экстрагировали амилацетатом. Коэффициент распределения 99. Какова будет оптическая плотность водного раствора после однократной экстракции ($V_o:V_v = 1:10$) и оптическая плотность экстракта после его разбавления в 10 раз, если при этом молярный коэффициент светопоглощения не изменится?

Ответ: 0,06; 0,59.

26 Водный 0,20 М раствор слабой органической кислоты НА приготовили из чистого соединения; три аликвотные части по 50,0 см³ перенесли в мерные колбы емкостью 100,0 см³. Раствор I разбавили до 100,0 см³ 1,0 н. раствором HClO_4 , тогда как раствор II довели до метки 1,0 н. раствором NaOH . Раствор III разбавили водой до метки. Аликвотные части каждого раствора по 25,0 см³ проэкстрагировали 25,0 см³ н-гексана. Экстракт из щелочного раствора не содержал заметных следов А-содержащих веществ, что указывает на то, что NaA не растворяется в органическом растворителе. Экстракт из раствора I не содержал ни ClO_4^- , ни HClO_4 , но содержал 0,0737 М НА (установлено обратным титрованием стандартным раствором HCl после экстракции стандартным раствором NaOH). Найдено, что экстракт из раствора III содержит 0,320 М НА. Допуская, что НА в органической фазе не диссоциирован и не ассоциирован, рассчитайте: а) коэффициент распределения НА между обоими растворителями; б) концентрацию частиц НА и A^- в водной фазе после экстракции; в) константу диссоциации НА в воде.

Ответ: а) 2,80; б) $[\text{НА}] = 0,0114 \text{ М}; [\text{A}^-] = 0,0566 \text{ М};$ в) $K_a = 0,28$.

27 Навеску никель-цинкового феррита, содержащую медь, массой m г растворили и получили $100,0 \text{ см}^3$ раствора. Аликвоту объемом $V_{\text{ал.}}$ см^3 поместили в делительную воронку, добавили необходимые реактивы и экстрагировали медь тремя порциями по $10,0 \text{ см}^3$ этилацетата. Объединенный экстракт довели до $50,0 \text{ см}^3$ этилацетатом, фотометрировали и получили значение оптической плотности A_x . Определить массовую долю (в %) меди в феррите, используя величины $A_{\text{ст.}}$, полученные в аналогичных условиях экстрагирования и фотометрирования ($V_{\text{ст.}}$ см^3 стандартного раствора CuSO_4 , концентрация меди в котором составляет 2 мкг/см^3):

Вариант	1	2	3
m	0,2042	0,5216	0,9820
A_x	0,210	0,415	0,580
$V_{\text{ал.}}$	20,0	10,0	20,0
$V_{\text{ст.}}$	10,0	15,0	20,0
$A_{\text{ст.}}$	0,250	0,370	0,500
Ответ:	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$

28 Для определения следов железа навеску образца массой $9,9750 \text{ г}$ растворили в $150,0 \text{ см}^3$ и железо перевели в нитрозоацетат. Затем после двукратной экстракции его изоамиловым спиртом порциями по $10,0 \text{ см}^3$ (степень извлечения 95%) объединенные экстракты разбавили спиртом до $25,0 \text{ см}^3$ и фотометрировали на спектрофотометре при 700 нм . Оптическая плотность полученного экстракта, измеренная относительно экстракта холостого опыта равна $0,325$ при $l = 5 \text{ см}$. Молярный коэффициент поглощения нитрозоацетата железа состава FeX_2 в изоамиловом спирте равна 45000 . Определить содержание железа в образце (в %). **Ответ:** $2,13 \cdot 10^{-5} \%$.

29 Из 250 см^3 сточной воды отогнали анилин с водяным паром и отгон выпарили досуха в присутствии кислоты, остаток растворили в $V \text{ см}^3$ буферного раствора с $\text{pH } 3,5$. Аликвоту объемом $V_{\text{ал.}}$ см^3 полученного раствора экстрагировали $4,0 \text{ см}^3$ хлороформа в присутствии бромкрезолового пурпурового и измерили оптическую плотность органического слоя A_x . Для построения градуировочного графика воспользовались стандартным раствором, содержащим $0,30 \text{ г/дм}^3$ анилина. Для этого $10,0 \text{ см}^3$ его разбавили до $500,0 \text{ см}^3$ водой, отобрали 4 пробы по $V_{\text{ст.}}$ см^3 , каждую упарили досуха, остаток растворили в 20 см^3 этого же буферного раствора; $2,0 \text{ см}^3$ полученного раствора экстрагировали и измерили $A_{\text{ст.}}$ аналогично исследуемым пробам:

$V_{\text{ст.}}$	5,0	10,0	15,0	20,0
$A_{\text{ст.}}$	0,080	0,165	0,245	0,325

Вариант	1	2	3
---------	---	---	---

V	5,0	10,0	15,0
V _{ал.}	2,0	5,0	5,0
A _x	0,130	0,195	0,310
Ответ:	46,0	57,6	132,0

Вычислить концентрацию анилина (мкг/дм³) в сточных водах по данным таблицы.

30 В делительную воронку поместили V см³ раствора, содержащего пикраминую и пикриновую кислоты, добавили необходимые реактивы, в т.ч. раствор красителя красно-фиолетового, позволяющего экстрагировать пикриновую кислоту в слой бензола. При экстрагировании 2,0 см³ бензола и измерении оптической плотности органического экстракта получили A_x. Вычислить концентрацию пикриновой кислоты в растворе (в мг/дм³) по следующим данным:

Вариант	1	2	3
V	10,0	15,0	20,0
A _x	0,480	0,660	0,840

Для построения градуировочного графика следует воспользоваться данными, полученными при экстрагировании в таких же условиях раствора, содержащего 1,10 мкг/см³ пикриновой кислоты:

V _{ст.} , см ³	1,5	3,5	5,5	7,5	9,5
A _{ст.}	0,180	0,360	0,620	0,780	1,00

Ответ: 1) 0,50 мг/дм³; 2) 0,47 мг/дм³; 3) 0,45 мг/дм³.

31 Ацетилацетон HL характеризуется константой кислотности pK_a=8,8. Равновесие процесса экстракции его органическим растворителем может быть описано следующим уравнением: HL_(o) ⇌ H⁺_(в) + L⁻_(в). Примем коэффициент распределения равным D=[HL]_(o)/[L]_в. Выразите его через K_a и рассчитайте величину D ацетилацетона при pH 7; 8 и 9. При каком значении pH степень извлечения R реагента в органическую фазу наибольшая и насколько? **Ответ: 63,1, 6,3, 0,63; при pH = 7.**

32 По приведенной константе равновесия реакции экстракции: Mⁿ⁺_(в) + nHL_(o) ⇌ ML_{m(o)} + nH⁺_(в) определите коэффициент распределения D_M указанного катиона металла Meⁿ⁺ и степень его извлечения R_M в органическую фазу в виде комплекса ML_n с указанным органическим реагентом (ОР) при указанной кислотности раствора в условиях избытка HL:

Me ⁿ⁺	ОР и растворитель	Комплекс	-lgK _{ex}	pH	[HL], M	V _(o) :V _(в)
Ba ²⁺	Теноилтрифтор-ацетон-бензол	BaL ₂	14,4	6	0,2	1 : 1
Co ²⁺	8-Оксихинолин-хлороформ	CoL ₂	2,16	4	0,01	1 : 2

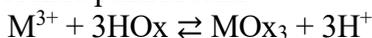
Fe ³⁺	Купферон-хлороформ	FeL ₃	9,8	1	0,05	1 : 1
La ³⁺	Купферон-хлороформ	LaL ₃	6,22	1 и 3	0,05	1 : 5

Ответ: $0,16 \cdot 10^{-3}$ и $0,9998\%$; $69,18$ и $0,028\%$; $0,2 \cdot 10^{-10}$ и ≈ 1 , $0,79 \cdot 10^{-7}$ и ≈ 1 ; $0,079$ и $0,984$.

33 Сравните перечисленные ниже экстрагенты, являющиеся хелатообразующими лигандами, по степени их извлечения органическим растворителем из водного раствора при pH=5 (соотношение фаз принять равным $V_{(B)}:V_{(O)} = 10 : 1$). Перечисленные реагенты являются слабыми одноосновными кислотами (приводятся их константы кислотности pK_a , для них характерно следующее экстракционное равновесие: $HL_{(O)} \rightleftharpoons H^+_{(B)} + L^-_{(B)}$):

- а) теноилтрифторацетон, $pK_a = 6,23$; б) купферон, $pK_a = 4,16$;
- в) α -нитрозо- β -нафтол, $pK_a = 7,63$; г) диметилглиоксим, $pK_a = 10,6$;
- д) диэтилдитиокарбоновая кислота, $pK_a = 3,8$.

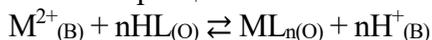
34 Рассчитайте, можно ли полноценно разделить катионы висмута(III) и железа (III) экстракцией хлороформом из водного раствора при добавлении избытка оксихинолина (при $[HOx]_{(O)} = 0,1$ моль/дм³) при pH=1 и при pH=2. Константа равновесия



известна: $lgK_{ex.Bi} = -1,2$; $lgK_{ex.Fe} = 4,11$.

Ответ: нет, даже при pH=1 ~6% BiOx₃ извлекается в органическую фазу вместе с Fe(III).

35 Медь(II), марганец(II) и никель(II) экстрагируют из водного раствора хлороформным раствором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в виде комплексных соединений (медь в виде комплекса 1:1, марганец и никель в виде ML_2). Основное уравнение экстракции



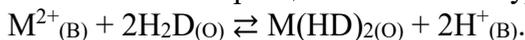
характеризуется следующими константами экстракции (lgK_{ex}): для меди(2,7); для марганца(-11,0), для никеля(-7,7). Рассчитайте, возможно ли разделить эти катионы, присутствующие совместно в воде, методом экстракции с помощью ПАН-CHCl₃, изменяя pH раствора в сторону увеличения его значения с 1 до 5 через единицу).

Примечание: учесть отношение объемов фаз $V_{(B)}:V_{(O)} = 2:1$; эксперимент проведен при равновесной (избыточной) концентрации ПАН, равной $0,001$ моль/дм³. **Ответ: можно выделить только Cu.**

36 Можно ли отделить небольшое количество меди(II) от ртути(II) экстракцией с помощью дитизона, если ртуть(II) маскировать бромидом? Экстракцию проводят $2,5 \cdot 10^{-5}$ М раствором дитизона в четыреххлористом

углероде. Дитизон экстрагирует комплексы состава $M(HD)_2$. Константы экстракции меди(II) и ртути(II): $\lg K_{\text{ex}(Cu)}=10,5$; $\lg K_{\text{ex}(Hg)}=26,8$. Логарифм константы протонирования лиганда HD^- ($\lg K$) равен 4,5; логарифм константы распределения дитизона равен 4. Общие константы устойчивости бромидных комплексов меди(II): $\lg \beta_1 = -0,55$; $\lg \beta_2 = -1,85$; константы устойчивости бромидных комплексов ртути(II): $\lg \beta_1 = 9,05$; $\lg \beta_2 = 17,3$; $\lg \beta_3 = 19,7$; $\lg \beta_4 = 21,0$. Экстракцию проводят из кислого ($pH < 2$) 1,0 М раствора KBr . **Ответ: $\Delta \lg K_{\text{ex}}^y = 4,6$; можно.**

37 Экстракционное равновесие извлечения палладия(II) и свинца(II) раствором дитизона в четыреххлористом углероде характеризуется константами равновесия: $\lg K_{\text{ex}(Pd)}=27$; $\lg K_{\text{ex}(Pb)}=0,44$. Определите возможность экстракционного разделения этих элементов, рассчитав коэффициенты распределения и степень извлечения обоих элементов, если экстракция проводится из кислого ($pH=1$) водного раствора равным объемом CCl_4 при $[H_2D]=0,01$ М. Равновесие экстракции описывается уравнением:



Просчитайте, как изменится результат извлечения и разделения палладия(II) и свинца(II), если они извлекаются дитизоном из водного хлоридного раствора с концентрацией KCl 1,0 М. **Ответ: ~2% Pb(II) экстрагируется вместе с Pd(II); в присутствии Cl^- разделение полное.**

38 Кобальт(II), никель(II) и медь(II) разделяют экстракцией раствором диэтилдитиокарбаминовой кислоты в четыреххлористом углероде. Количественные характеристики: $\lg K_{\text{ex}(Co)}=2,33$; $\lg K_{\text{ex}(Ni)}=11,58$; $\lg K_{\text{ex}(Cu)}=13,70$; $\lg K_{a(HL)}=3,8$; $pH=2$; $[HL]=0,1$ М. Каковы возможности разделения за счет перехода отдельных компонентов смеси в органическую фазу? Затем условия были изменены: в водный раствор в качестве маскирующего реагента введена сульфосалициловая кислота в концентрации 1,0 моль/дм³. Устойчивость комплексных соединений указанных катионов следующая: для кобальта(II) – $\lg \beta_1 = 6,13$; $\lg \beta_2 = 9,82$; для никеля(II) – $\lg \beta_1 = 6,4$; $\lg \beta_2 = 10,02$; для меди(II) – $\lg \beta_1 = 9,5$; $\lg \beta_2 = 16,5$. Каковы возможности разделения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в виде диэтилдитиокарбаматов в присутствии сульфосалициловой кислоты? Экстракция описывается уравнением



39 Константа распределения молекулярного йода между равными объемами воды и CCl_4 была установлена измерением равновесных концентраций I_2 в двух фазах. Рассчитайте константу распределения по данным типичного эксперимента, когда на титрование 100,0 см³ водной фазы потребовалось 13,72 см³ 0,01239 М раствора тиосульфата натрия, а на 2,0 см³ CCl_4 – 23,87 см³ того же самого раствора тиосульфата натрия.

Далее молекулярный йод распределялся между CCl_4 и водным 0,1 н. раствором йодида калия. На титрование 2,0 см³ фазы CCl_4 0,012139 М раствором тиосульфата натрия потребовалось 17,28 см³ титранта, в то время как на титрование 5,0 см³ водной фазы – 25,93 см³. Рассчитайте константу равновесия трийодид иона. **Ответ: 52,2.**

5.3 Хроматография

5.3.1 Вопросы

- 1 В чем сущность методов хроматографии.
- 2 Каковы области применения, достоинства и недостатки адсорбционной хроматографии?
- 3 В чем сущность хроматографического разделения по методу:
а) газо-адсорбционной хроматографии; б) газо-жидкостной хроматографии; в) распределительной жидкостной хроматографии; г) осадочной хроматографии; д) тонкослойной хроматографии; е) ионообменной хроматографии; ж) молекулярно-ситовой хроматографии.
- 4 Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Назовите наиболее распространенные адсорбенты и растворители в жидкостной хроматографии.
- 5 Как классифицируются методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?
- 6 Охарактеризуйте методы фронтальной, вытеснительной и проявительной хроматографии. Их разделительные свойства.
- 7 Хроматографические колонки. Их особенности в различных видах хроматографии. Капиллярная хроматография.
- 8 Охарактеризуйте хроматографический пик и его количественные характеристики.
- 9 Коэффициент распределения для вещества А в данной хроматографической колонке больше, чем для вещества В. Какое вещество выйдет из колонки первым?
- 10 Изотерма адсорбции. Уравнение Лэнгмюра. Уравнение Генри. Линейная и нелинейная хроматография. Связь между изотермой адсорбции и формой хроматографического пика.
- 11 В чем сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема (времени удерживания)?

12 В чем сущность количественного хроматографического анализа с использованием величины хроматографического пика?

13 В чем сущность количественного анализа: а) внутреннего нормирования (нормировки); б) абсолютной калибровки; в) внутреннего стандарта?

14 Каковы области применения, достоинства и недостатки методов газовой хроматографии?

15 Что такое дозатор?

16 Что представляет собой детектор: а) дифференциальный; б) интегральный?

17 Объясните принцип работы детектора: а) катарометра; б) ионизационного (или пламенно-ионизационного); в) термохимического; г) термоионного.

18 Чем отличается распределительная газовая хроматография от адсорбционной?

19 Можно ли методом газовой хроматографии исследовать газообразные, жидкие, твердые вещества?

20 Каковы области применения газо-жидкостной хроматографии?

21 Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии? Какие вещества используются в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя? Детекторы.

22 Объясните разницу между концепцией теоретических тарелок и кинетической теорией в хроматографии.

23 Как характеризуют эффективность и селективность хроматографической колонки?

24 Как установить число теоретических тарелок колонки? Высоту, эквивалентную теоретической тарелке?

25 Что такое коэффициент селективности колонки?

26 Что такое критерий разделения (разрешение колонки)? Каково условие количественного разделения двух компонентов смеси в колонке?

27 Кинетическая теория хроматографического разделения. Уравнение Ван-Деемтера.

28 Причины размывания хроматографической полосы.

29 Объясните, почему однородность заполнения колонки и использование частиц, размеры которых колеблются в узком интервале, являются важнейшими факторами для получения высокой эффективности колонки.

30 Области применения, достоинства и недостатки: а) тонкослойной хроматографии; б) осадочной хроматографии; в) ионообменной хроматографии; г) молекулярно-ситовой хроматографии.

31 Объясните принципиальную разницу между понятиями: распределительная хроматография; адсорбционная хроматография; ионообменная хроматография.

32 В чем сущность ионообменной хроматографии?

33 Ионообменное равновесие. Константа ионного обмена, ее определение. Уравнение Б.Никольского.

34 Ионообменники: природные и синтетические. Типы ионообменных смол. Функциональные группы катионитов и анионитов.

35 Объясните роль протонов в осуществлении ионообменной хроматографии.

36 Что такое обменная емкость ионитов? Как определяют: а) статическую обменную емкость; б) динамическую обменную емкость.

37 Определить динамическую емкость катионита по кальцию по следующим данным: через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропущено 500,0 см³ 0,05 н. раствора соли кальция. При определении кальция в элюате в порциях объемом по 50,0 см³ получены следующие значения концентраций (н.): 0,003; 0,080; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050; 0,050. **Ответ: 1,59 ммоль·экв/г.**

38 Определите статическую обменную емкость ионита:

а) К 100,0 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты прибавили 5,0 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия концентрация H⁺-ионов уменьшилась до 0,015 н.

(Ответ: 1,7 ммоль·экв/г).

б) К 2,0 г катионита, находящегося в Ca²⁺-форме, добавили 25,0 см³ 0,1 н. NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н. раствором соляной кислоты. На титрование израсходовано 15,7 см³ кислоты.

Ответ: 0,62 ммоль·экв/г.

39 Коэффициенты распределения ионов на катионите КУ-2 из 5 М уксусной кислоты составляют:

Zn^{2+} - 3,3; Co^{2+} - 4,5; Fe^{3+} - 3,0; In^{3+} - 3,0; Ga^{3+} - 3,3; Pb^{2+} - 5,0; Bi^{3+} - 2,0.

Какие из ионов могут быть выделены в отдельные фракции в результате пропускания через катионит следующих смесей:

а) Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} ; б) Zn^{2+} , Ga^{3+} , Co^{2+} ; в) Fe^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} ?

40 В применении к катиониту и аниониту объясните понятия: матрица, ионогенная группа, подвижный ион, стационарный ион, сильно- слабо-кислотный катионит, сильно- слабо-кислый анионит.

41 Что такое жидкий анионит?

42 Что такое хелоновые смолы?

43 Можно ли осадочную, комплексообразовательную виды хроматографии отнести к ионообменной?

44 Какие виды хроматографии можно осуществлять в тонком слое сорбента (ТСХ) и на хроматографической бумаге?

45 В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге или пластинке?

46 Дать определение R_f . Какие показатели химического анализа определяет R_f ?

47 Как выполняется качественный анализ методом распределительной хроматографии на бумаге или в ТСХ: а) смеси катионов; б) смеси органических соединений (аминокислот)?

48 Рассчитать R_f при хроматографировании на бумаге по следующим данным: расстояние центра пятна от линии старта 3 см, расстояние от линии старта до фронта растворителя 15 см.

49 Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М HCl составляют: Cd^{2+} - 0,6; Zn^{2+} - 0,6; Bi^{3+} - 0,5; Al^{3+} - 0,1; Co^{2+} - 0,1; Ca^{2+} - 0,0. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} ; б) Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ; в) Bi^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} .

50 Что является сорбентом в бумажной, в тонкослойной хроматографии?

51 От каких факторов зависит скорость перемещения и R_f в бумажной и тонко-слойной хроматографии?

52 По приведенным ниже значениям коэффициентов R_f для двух растворителей построить двумерную хроматограмму. Какие из указанных веществ не разделяются при одномерном хроматографи-

ровании с использованием двух растворителей? Какие вещества не разделяются методом двумерной хроматографии?

Вещества	Этилацетат-вода-уксусная кислота	Этилацетат-формаид-пиридин
Глицеро-1-фосфат	0,80	0,54
Глицеро-2-фосфат	0,82	
Фруктоза-6-фосфат	0,54	
Рибоза-1-фосфат	0,47	
Глюкоза-1-фосфат	0,44	
Глюкоза-6-фосфат	0,36	
Глицеро-2,3-дифосфат	0,33	
Фруктоза-1,6-дифосфат	0,24	

53 Значение R_f хиназолина равно 0,5 на первом образце оксида кремния при ТСХ с использованием в качестве растворителя смеси бензол-метанол в соотношении 1:3. На пластинке с другим образцом кремния с тем же растворителем и анализируемым веществом получено значение $R_f=0,4$. Какой оксид кремния более активен по отношению к хиназолину?

54 Для каких целей применяют двумерную хроматографию на бумаге, в тонком слое?

55 На чем основан количественный анализ методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге? Указать основные способы измерений при количественных определениях.

56 Как определить количество выделенного вещества в распределительной ТСХ?

57 Какие способы применяются для определения эффективности хроматографического разделения при существовании различных видов хроматографии?

58 Объясните понятия: хроматограмма; промытая хроматограмма; восходящая, горизонтальная, круговая хроматограммы; хроматографическая зона; сорбент; носитель; подвижная и неподвижная фазы; элюент; элюат; газ-носитель; проявитель.

5.3.2 Задачи

1 При проверке хромаграфической колонки было найдено, что пик имеет форму кривой распределения Гаусса и ширину 40 с при времени удерживания 25 мин. Какое число теоретических тарелок имеет колонка? **Ответ: 22500.**

2 Эффективность некоторой хроматографической колонки составляет 10^5 теоретических тарелок. Рассчитайте ширину пиков, полученных на такой колонке при временах удерживания 100; 1000 и 100 000. Принять, что форма пика соответствует кривой распределения Гаусса. **Ответ: 1,265 с; 12,65 с ; 126,5 с.**

3 Рассчитайте число теоретических тарелок и высоту эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) для колонки длиной 30 см. При хроматографировании вещества расстояние на ленте самописца от старта до максимума пика равнялось 5 см, а ширина пика 0,5 см.

Ответ: $n = 1600$; ВЭТТ = 0,002 см.

4 При проверке хроматографической колонки длиной 2 м оказалось, что пик выходящего вещества имеет ширину 40 с при времени удерживания 25 мин. Чему равна высота эквивалентная теоретической тарелке в этом случае? **Ответ: 0,089 мм.**

5 Эффективность данной хроматографической колонки составляет 4200 теоретических тарелок, а времена удерживания октадекана и 2-метилгептадидекана – 15,05 и 14,82 мин. Соответственно. Какова степень разрешения (критерий разделения) этих соединений на колонке? Сколько теоретических тарелок потребуется, чтобы при этих временах удерживания критерий разделения стал бы равным 1.

Ответ: $R = 0,25$; 67500 тарелок.

6 Хроматографически пик соединения X обнаружен через 15 мин. после введения образца. Пик имеет форму Гауссовой кривой с шириной основания 24,2 с. Длина колонки 40,2 см. Рассчитайте число теоретических тарелок в колонке и ВЭТТ.

Ответ: $2,22 \cdot 10^4$ тарелок; $1,81 \cdot 10^{-3}$ см.

7 Времена удерживания α -холестана и β -холестана в системе жидкость-твердая фаза на хроматографической колонке длиной 1 м с эффективностью 10 000 теоретических тарелок соответственно равны 4025 и 4100 с. Если эти соединения нужно разделить с разрешением $R=1$, то сколько потребовалось бы при этом теоретических тарелок? Какой длины колонка такого же типа потребуется, чтобы получить указанное разрешение, если ВЭТТ=0,1 мм?

Ответ: 47000 тарелок; 4,7 м.

8 На хроматограмме обнаружены три пика при 0,84 мин., 10,06 мин. и 11,08 мин., соответствующие соединениям А, В и С. Соединение А не удерживается стационарной фазой. Пики соединений В и С имели форму Гауссовых кривых шириной 0,56 и 0,59 мин. соответственно. Длина колонки равна 28,9 см. а) Рассчитайте среднее

значение N (число теоретических тарелок) и H (ВЭТТ) по пикам В и С;
 б) Рассчитайте фактор разделения (R) соединений В и С.

**Ответ: а) $N_B = 5163$, $N_C = 5643$, $h_B = 0,056$ мм, $h_C = 0,051$ мм;
 б) $R = 1,77$.**

9 Рассчитайте для компонентов газовой смеси удерживаемые объемы (объемы удерживания V_R), приведенные объемы V'_R и относительные приведенные объемы V'_{Rx} / V_{Rct} по отношению к пропану по следующим данным, полученным при газовой хроматографии смеси: а) расстояния пиков на хрома-тограмме (от пика несорбируемого воздуха) следующие (сек.): этан – 14, пропан – 21,3, бутан – 35,5; б) скорость газа-носителя 3 дм³/час; в) температура стандартная 25⁰С.

	Этан	Пропан	Бутан
V'_R , см	10,7	17,7	29,5
V'_{Rx} / V_{Rct}	0,65	1	1,67

10 Определить массовую долю (в %) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S , мм ²	175	203	182	35
R'	0,68	0,68	0,69	0,85

R' – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к компоненту. **Ответ: 28,6; 33,46; 30,46; 7,72.**

11 При определении этилового спирта методом газовой хроматографии были получены следующие пики в зависимости от содержания:

C , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h , мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 см³ исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Определите содержание спирта в исследуемом растворе (в %), если плотность раствора 0,95 г/см³. **Ответ: 3,58%.**

12 При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика S_f сравнивали с площадью пика о-ксилола S_k , который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получили следующие данные:

Вариант	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	S_f , мм ²	S_k , мм ²	S_f , мм ²	S_k , мм ²
1	11	25	18,5	22
2	15	28	19,5	24
3	21	35	25	32

Принять $R=1$ для обоих компонентов. Определить массовую долю (в %) фурфурола в исследуемых образцах.

Ответ: а) 14,78; б) 37,92; в) 32,55.

13 Рассчитать массовую долю (в %) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3		
Газ	S, мм ²	K	Газ	S, мм ²	K	Газ	S, мм ²	K
Бензол	20,6	0,78	о-Ксилол	16,7	0,84	Бензол	85	1,0
Толуол	22,9	0,79	м-Ксилол	20,3	0,81	Гексан	27	1,1
Этилбензол	30,5	0,82	п-Ксилол	8,5	0,81	Пропилен	34	1,1
Кумол	16,7	0,84	Этилбензол	30,4	0,82	Этанол	11	1,8

Примечание: K – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к компоненту.

Ответ: 1) 21,95; 24,72; 34,17; 19,16; 2) 22,52; 26,40; 11,05; 40,03; 3) 49,45; 17,28; 21,75; 11,52.

14 Реакционную массу после нитрования толуола (Т) проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением этилбензола (Э) в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Взято		S _Т , мм ²	K	S _Э , мм ²	K
	m _Т , г	m _Э , г				
1	12,75	1,25	307	1,01	352	1,02
2	15,26	1,09	108	0,79	158	0,82
3	25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

Ответ: 1) 8,47; 2) 4,70; 3) 3,60.

15 При распределительной колоночной хроматографии отбирались фракции по 10,0 см³. Распределение вещества было следующим:

№ фракции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C, мг/см ³	0,1	0,2	3,0	0,2	0,18	0,2	0,3	1,7	5,0	1,7	0,3	0,2

Рассчитать содержание (в %) каждого компонента в веществе.

Ответ: 27,50; 72,50.

16 Цис-1,2-дихлорэтилен в винилиденхлориде определяли методом газовой хроматографии, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

$S_x/S_{\text{тол}}$	0,72	0,90	1,08	1,28
W, %	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитать массовую долю (в %) цис-1,2-дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного вещества (принять $K=1$):

Вариант	Пик 1,2-дихлорэтилена		Пик толуола	
	Основание	Высота	Основание	Высота
1	18	35	15	52
2	14	42	18	45
3	12	60	15	50

Ответ: 1) 0,75; 2) 0,55; 3) 1,15.

17 Для определения диоксиdifенилметана (ДМ) в пищевых продуктах использован метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация ДМ, мкг/0,02 см ³	5,0	10,0	15,0	35,0
Площадь пятна, мм ²	7,94	12,59	15,85	27,10

Для построения градуировочного графика использована зависимость $\lg S - \lg C$. Навеску овощей массой m г обработали V см³ спирта, который затем упарили до 5,0 см³. Затем 0,02 см³ его хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью S мм². Определить C (диоксиdifенилметана) в овощах (в мг/кг):

Вариант	1	2	3
m , г	250	100	3,8
S , мм ²	26,55	20,42	14,39

Ответ: 1) 34,4; 2) 36,5; 3) 16,48.

18 Соединение А прошло 7,6 см от линии старта на хроматографической пластинке, в то время как фронт растворителя прошел 16,2 см. 1) Рассчитайте R_f соединения А.

2) На идентичной пластинке фронт растворителя продвинулся на 14,3 см от линии старта; найдите положение соединения А на этой пластинке.

Ответ: 1) 0,47; 2) 6,47 см от исходного положения.

19 Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500,0 см³ раствора меди(II). Выходящие порции раствора по 50,0 см³ титровали йодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 и 10 порций израсходовано соответственно 5,0; 12,0; 17,6; 20,0; 26,2; 30,5; 39,2; и 39,22 см³ 0,02 н. раствора тиосульфата натрия. Построить график зависимости концентрации меди(II) от объема

элюата. Рассчитать полную динамическую емкость и динамическую емкость катиона (в ммоль экв/г). **Ответ: 0,47 мэкв/дм³; ПДО_ε = 0,801.**

20 При подготовке к определению никеля в ферритах методом бумажной хроматографии на бумаге, пропитанной диметилглиоксимом, с водой в качестве растворителя были получены следующие площади пятен в зависимости от концентрации никеля:

C, мг/0,2 см ³	0,12	0,45	0,90	1,20	1,65
S, мм ²	26	44	66,5	83	105

При анализе феррита навеску массой 500,0 мг растворили в кислотах и разбавили до 25,0 см³. Пипеткой на хроматографическую бумагу нанесли 0,2 см³ раствора и после хроматографического разделения определили площадь пятна, которая оказалась равной 52,5 мм². Определить содержание никеля в феррите (в %). **Ответ: 16,0.**

21 При определении адипиновой кислоты в продукте гидрокарбокислирования бутадиена методом бумажной хроматографии пятна, проявленные метиловым красным, вырезали, высушили и взвесили. Для искусственных смесей при различном содержании адипиновой кислоты получены данные:

Содержание кислоты, мкг	5	10	15	20	25
Масса бумаги с пятном, мг	78	123	154	172	194

Навеску анализируемого продукта массой 100,0 мг растворили в 10,0 см³ воды и три порции полученного раствора по 0,02 см³ хроматографировали. Масса полученных пятен была 105,98 и 109 мг. Определите среднее содержание адипиновой кислоты в анализируемом продукте (в %) и ошибку определения. **Ответ: (3,7 ± 0,4).**

22 Для определения диоксифенилметана (ДФМ) в пищевых продуктах используют метод тонкослойного хроматографического разделения и количественное определение по площади пятна S и интенсивности фототока отражения I. Для стандартных образцов были получены следующие данные:

C _{ДФМ} , мкг/0,02 см ³	1,25	2,56	6,40	18,2	33,1	77,3
S, мм ²	9	17	29	55	80	120
I, мА	2,3	2,8	3,4	4,3	5,1	7,2

Для построения калибровочного графика использовали зависимость lgS·I от lgC. Обработали 150 г овощей 100 см³ спирта, затем раствор упарили до 10 см³. От 0,02 см³ этого раствора при хроматографировании получено пятно площадью 35 мм² и интенсивностью

фототока отражения 2,5 мА. Определить содержание диоксифенилметана в овощах (мкг/кг).

Ответ: 18,0.

23 К V см³ 0,05 н. M(NO₃)₂ (f_{экв}=1/2) прибавили m г катионита в H⁺-форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до C моль/дм³. Определить статистическую обменную емкость катионита в ммоль/г, принимая молярную массу эквивалента M равную 1/2 M²⁺.

Вариант	V, см ³	M	m, г	C
1	50	Cd	3	0,003
2	75	Ni	5	0,008
3	100	Zn	10	0,006

Ответ: 1) 0,78; 2) 0,63; 3) 0,44.

24 Через колонку, заполненную катионитом массой 10,0 г, пропустили 250,0 см³ 0,08 М CuSO₄. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 см³ титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (f_{экв}=1) и получили следующие данные:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход Na ₂ S ₂ O ₃ на титрование, см ³	0	12,0	25,0	30,2	39,2

Вычислить динамическую емкость катионита по меди (ммоль/г), если молярная масса эквивалента составляет 1/2 M²⁺.

Ответ: 1,66 ммоль (1/2 Cu²⁺).

25 Какая масса кобальта (г/дм³) остается в растворе, если через колонку, заполненную m г катионита пропустили V см³ раствора CoSO₄ с концентрацией C_{нач.} моль/дм³. Полная динамическая емкость в условиях обмена равна 1,6 ммоль/г (молярная масса эквивалента 1/2 M²⁺):

Вариант	m	V	C _{нач.}	Ответ
1	5,0	200	0,05	0,29
2	10,0	250	0,05	2,53
3	10,0	500	0,10	2,00

26 Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 см³ 0,05 М ZnSO₄. Вытекающий из воронки раствор собирали порциями по 50,0 см³. В каждой порции определяли содержание цинка и получили следующие значения концентраций (моль/дм³): 1 – 0,008; 2 – 0,029; 3 – 0,038; 4 – 0,050; 5 – 0,050. Определить полную динамическую емкость катионита (ммоль-экв./г). **Ответ: 1,50 ммоль/г.**

27 Определить коэффициенты распределения и найти оптимальные условия хроматографического разделения цинка и кадмия,

если на комплексонометрическое титрование цинка(II) и кадмия(II) в элюате при разной концентрации соляной кислоты (C_{HCl} , н.) израсходованы указанные ниже объемы V_{Zn} и V_{Cd} см³ 0,05 н. раствора комплексона III:

C_{HCl} , н.	0,05	0,20	0,50	1,0
V_{Zn} , см ³	3,5	2,8	2,5	2,4
V_{Cd} , см ³	3,4	2,7	2,4	2,2
Ответ: D_{Zn}/D_{Cd}	0,572/0,956	0,458/0,759	0,408/0,759	0,392/0,618
$\alpha_{Cd^{2+}/Zn^{2+}}$	1,67	1,66	1,65	1,57

Исходные концентрации цинка и кадмия – 10 мг.

Ответ: оптимальная концентрация HCl – 0,05 н.

28 Навеску бериллиевой бронзы массой 1,095 г растворили и разбавили водой до 50,0 см³. Раствор пропустили через колонку, заполненную катионитом (50 г), обменная емкость которого равна 3,2 ммоль экв/г. В выходящем растворе обнаружили 3 мг меди. Определить степень разделения бериллия и меди на колонке (бронза содержит только медь и бериллий, который колонкой не задерживается).

Ответ: 99,4%.

29 Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500,0 см³ 0,05 н. раствора соли никеля. Полная динамическая емкость в данных условиях разделения равно 1,4 ммоль/г (ммоль экв/г). **Ответ: 0,323 г.**

30 Навеску смеси NaCl и NaBr массой 0,2567 г пропустили через колонку с катионитом в H⁺- форме. На титрование элюента израсходовали 34,56 см³ 0,1023 М раствора гидроксида натрия. Каков состав смеси (%) по массе? **Ответ: 61,67; 38,39.**

VI Анализ объектов окружающей среды

6.1 Задачи

Газы воздуха. Бытовые газы

1 Сколько карбоната образуется за одну неделю при комнатной температуре, если в закрытой литровой полиэтиленовой бутылки (толщина стенки 1 мм, площадь 500 см²) хранится 0,1 М раствор NaOH? Константа проницаемости CO₂ в полиэтилен составляет 1·10⁻⁹ мл·см/с·см² см.рт.ст., а содержание CO₂ в воздухе составляет 0,033%.

Ответ: 3·10⁻⁶ моль.

2 При пропускании через раствор, содержащий 50,0 см³ 0,01160 н. Ва(ОН)₂, 3,0 дм³ городского воздуха образовался ВаСО₃.

На титрование избытка основания в присутствии фенол-фталеина потребовалось $23,6 \text{ см}^3$ $0,01080 \text{ н.}$ раствора HCl . Рассчитайте содержание CO_2 в воздухе в объемных процентах, если плотность CO_2 равна $1,98 \text{ г/дм}^3$. **Ответ: 0,12%.**

3 Содержание CO в пробе воздуха объемом $3,21 \text{ дм}^3$ определили пропуская воздух над пентаоксидом йода, нагретым до 150°C : $\text{I}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} \rightleftharpoons 5\text{CO}_2 + \text{I}_2$. Выделившийся йод отогнали при этой температуре и поглотили раствором йодида. На титрование образовавшегося трийодида израсходовали $7,76 \text{ см}^3$ $0,002210 \text{ н.}$ раствора тиосульфата. Рассчитайте содержание CO в газе в процентах, полагая, что плотность воздуха равна $1,20 \cdot 10^3 \text{ г/см}^3$. **Ответ: $31,5 \cdot 10^{-5} \%$.**

4 Для определения содержания H_2S и SO_2 в газе его пропустили через три поглотителя, соединенных последовательно. В первом поглотителе содержался аммиачный раствор Cd^{2+} для осаждения сульфида в виде CdS , во втором – $10,0 \text{ см}^3$ $0,03960 \text{ н.}$ раствора I_2 для окисления SO_2 до SO_4^{2-} , в третьем – $2,0 \text{ см}^3$ $0,03450 \text{ н.}$ раствора тиосульфата для поглощения I_2 , вынесенного из второго поглотителя. Через установку пропустили $25,0 \text{ дм}^3$ газа и затем некоторое количество N_2 для вытеснения последних следов SO_2 из первого поглотителя во второй. К раствору из первого поглотителя после подкисления добавили $20,0 \text{ см}^3$ $0,03960 \text{ н.}$ раствора I_2 . На титрование избытка I_2 израсходовали $7,45 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия. Растворы из второго и третьего поглотителей объединили, и непрореагировавший йод оттитровали $2,44 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата. Рассчитайте, сколько миллиграммов H_2S и SO_2 содержится в литре анализируемого газа.

Ответ: $0,365 \text{ мг/дм}^3 \text{ H}_2\text{S}$ и $0,311 \text{ мг/дм}^3 \text{ SO}_2$.

5 Количество одоранта в бытовом газе можно определить, пропуская поток газа через раствор, содержащий избыток бромид-ионов. Электрогенерируемый бром быстро реагирует с меркаптановой группой одоранта:



С помощью системы электродов, которая сигнализирует о необходимости прибавления брома для окисления меркаптана, можно проводить непрерывный анализ. Обычно ток, необходимый для протекания реакции с одорантом, автоматически записывают как функцию времени. Рассчитайте среднюю концентрацию одоранта (процент $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) по следующим данным:

Средняя плотность газа	$0,00185 \text{ г/см}^3$
Скорость потока газа	$9,4 \text{ дм}^3/\text{мин.}$
Средний ток за период анализа $10,0 \text{ мин.}$	$1,35 \text{ мА}$

Ответ: $0,3 \cdot 10^{-3} \%$.

Почва

6 После высушивания в термостате было найдено, что образце почвы содержал 5,35% H_2O . Из навески массой 1,0400 г высушенного образца почвы после соответствующих операций получено 0,584 г SiO_2 и 1,97 г $CaCO_3$. Рассчитайте содержание (в %) кремния и кальция в высушенном и исходном невысушенном образце почвы. **Ответ: 26,2 и 75,8% в высушенном образце; 24,9 и 72,0% в исходном образце.**

7 Из навески почвы массой m г взбалтыванием с $50,0 \text{ см}^3$ разбавленного раствора HCl извлекли медь, из $25,0 \text{ см}^3$ фильтрата медь экстрагировали $10,0 \text{ см}^3$ раствора диэтилдитиокарбамата натрия в тетра-хлориде углерода и измерили оптическую плотность органической фазы A_x . Аналогично экстрагировали медь из четырех стандартных растворов, приготовленных смешением $V_{ст} \text{ см}^3$ рабочего раствора $CuSO_4$, содержащего $10,0 \text{ мкг}$ в $1,0 \text{ см}^3$, и $(25 - V_{ст}) \text{ см}^3$ раствора HCl , и вновь измерили оптические плотности органических фаз $A_{ст}$:

$V_{ст}, \text{ см}^3$	0,2	0,5	1,0	2,0
$A_{ст}$	0,025	0,065	0,120	0,245

Определить концентрацию меди в почве (в мкг/кг), если для исследуемых образцов почвы найдены значения A_x :

Вариант	1	2	3
$m, \text{ г}$	10,06	9,85	8,95
A_x	0,072	0,080	0,125
Ответ:	11,9	13,2	22,8

8 Молярный коэффициент светопоглощения комплекса $MoO(SCN)_5^{2-}$ при $\lambda = 475 \text{ нм}$ в изоамиловом спирте равен $1,50 \cdot 10^4$. Вычислить минимальную массовую долю (в %) молибдена в почве, которую можно определить этим методом, если из навески почвы массой $20,0 \text{ г}$ извлекают молибден в $200,0 \text{ см}^3$ оксалатного буферного раствора. Отбирают $150,0 \text{ см}^3$ фильтрата и после соответствующей обработки экстрагируют образующийся $MoO(SCN)_5^{2-}$ $15,0 \text{ см}^3$ изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете с $l=3,0 \text{ см}$. Минимальную оптическую плотность принимают $0,020$.

Ответ: $4,25 \cdot 10^{-6}$.

9 Ниже приведены значения молярных коэффициентов светопоглощения комплексов Ni и Co с 2,3-хиноксалиндитиолом при соответствующих максимумах поглощения:

Длина волны, нм	ϵ_{Co}	ϵ_{Ni}
510	36400	5520
656	1240	17500

Образец почвы массой 0,4250 г растворили и затем разбавили до 50,0 см³. Из аликвотной части 25,0 см³ удалили мешающие примеси; после добавления 2,3-хиноксалиндитиола объем довели до 50,0 см³. Оптическая плотность полученного раствора в кювете длиной 1 см равна 0,446 при 510 нм и 0,326 при 656 нм. Рассчитайте массовую долю (в %) кобальта и никеля в почве.

Ответ: 0,013 и 0,025, соответственно.

Руды

10 Воздушно-сухая навеска глины содержит 2,36% влаги. Сухая навеска глины при прокаливании уменьшилась в массе на 8,27%. Вычислить общую потерю в массе (%), которая произошла бы при прокаливании воздушно-сухой навески.

Ответ: 10,43.

11 Для определения полуторных оксидов железа, титана и Al₂O₃ воздушно-сухая навеска глины массой 0,7985 г после сплавления и отделения кремниевой кислоты переведена в раствор. Из раствора осаждены полуторные оксиды. Масса осадка полуторных оксидов после прокаливании составила 0,1788 г. Для определения титана и железа осадок полуторных оксидов растворен и переведен в мерную колбу емкостью 250,0 см³. Из полученного раствора взяты две пробы:

а) В 100,0 см³ раствора ионы Fe³⁺ восстановлены до Fe²⁺ и на титрование израсходовано 2,8 см³ 0,1 н. (K=0,7814) раствора KMnO₄;
б) В цилиндр для колориметрирования взято 50,0 см³ раствора. Для получения одинаковой интенсивности окраски в другой такой же цилиндр введено 7,2 см³ стандартного раствора титана (T_{Ti} = 0,1 мг/см³). Рассчитать содержание (в %) R₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ в образце в пересчете на сухую пробу, если аналитическая влага составляет 1,85%. **Ответ: 22,8% R₂O₃, 5,56% Fe₂O₃, 0,78% TiO₂, 16,47% Al₂O₃.**

12 Навеска известняка массой 0,8200 г растворена в 100,0 см³ 0,2 н. азотной кислоты. На обратное титрование кислоты израсходовано 26,0 мл 0,2 н. NaOH. Сколько процентов в известняке составляют нерастворимые в кислоте примеси? **Ответ: 9,75.**

13 Для определения содержания MgCO₃ CaCO₃ в доломите были проанализированы две просушенные навески: в одной определяют MgO и CaO, в другой – изменение массы при прокаливании (потери при прокаливании – п.п.п.), при этом нашли: MgO – 19,60%, CaO – 29,60%, п.п.п. – 44,10%. Принимая, что потеря в массе при прокаливании произошла за счет улетучивания CO₂ из карбонатов магния и кальция, вычислить, в какой мере сходятся результаты анализа обеих навесок.

Ответ: расхождение в 1,20%: по найденным MgO и CaO содержание CO₂ должно быть 44,62%, а найдено 44,10%. Вероятно, что часть кальция и магния связана с силикатом, а не с карбонатом.

14 Навеска известняка массой 0,1602 г растворена в соляной кислоте. Кальций осажден в виде CaC₂O₄, осадок отделен, промыт и растворен в разбавленной серной кислоте. Раствор оттитрован 20,75 см³ раствора KMnO₄, титр которого по CaCO₃ равен 0,006020. Сколько процентов составляет CaCO₃ в известняке? **Ответ: 78,40.**

15 В воздушно-сухой навеске гипса массой 0,9870 г (имеются индифферентные примеси) высушиванием было найдено 0,0114 г гигроскопической алвги, а последующим прокаливанием – еще 0,2036 г гидратной воды. Вычислить содержание (в %) CaSO₄·2H₂O в анализируемой навеске в пере-счете на сухое вещество. **Ответ: 99,72.**

16 Гипс, как легко подсчитать по формуле CaSO₄·2H₂O, содержит 20,93% гидратной воды. Сколько процентов воды (гидратной и гигроскопической) содержит проба гипса с гигроскопической влажностью 2,50%? **Ответ: 22,91.**

17 Из навески апатито-нефелиновой руды массой 0,1000 г (в основе руды лежит кристаллический апатит Ca₃(PO₄)₂·CaF₂) получили 0,9017 г осадка (NH₄)₃P(Mo₃O₁₀)₄. Вычислить массовую долю (в %) кристаллического апатита в руде. Пересчитать на содержание P₂O₅.

Ответ: 80,79 и 34,11 соответственно.

18 Для определения железа воздушно-сухая навеска глины массой 0,8644 г после соответствующей обработки переведена в раствор и помещена в мерную колбу емкостью 250,0 см³. В 100,0 см³ полученного раствора ионы Fe³⁺ восстановлены до Fe²⁺ и на титрование израсходовано 9,5 см³ 0,01 н. (K=1,1140) раствора KMnO₄. Рассчитать содержание (в %) Fe₂O₃ в сухой пробе, если аналитическая влага составляет 1,85%. **Ответ: 2,49.**

19 При определении общего содержания железа в колчедане навеску массой m г растворили и после отделения нерастворимого остатка фильтрат перенесли в мерную колбу емкостью V см³. В аликвоте V_{ал.} см³ железо восстановили до ионов Fe²⁺ и оттитровали стандартным раствором K₂Cr₂O₇. По расходу титранта V_T см³ рассчитайте содержание (в %) железа в руде:

Образец	m	V	V _{ал.}	V _T	C _{K₂Cr₂O₇}	Ответ
1	0,5570	250,0	50,0	6,06	0,1 н. (K=0,9780)	29,65
2	0,5998	500,0	100,0	12,4	T=0,002452 г/см ³	28,87

20 При определении железа в руде пробу растворяют в кислоте, железо восстанавливают до Fe^{2+} и оттитровывают стандартным раствором окислителя. По приведенным ниже данным рассчитайте содержание (в %) железа в руде:

Вариант	$m_{\text{навески}}, \text{ г}$	Титрант	$V_{\text{титранта}}, \text{ см}^3$	$C_{\text{титранта}}$	Ответ
1	0,2133	KMnO_4	17,20	0,1117 н.	50,40
2	0,2115	KMnO_4	24,18	$T_{\text{по O}_2} =$ 0,0008112	92,55 % Fe_2O_3
3	0,2584	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	21,30	0,1200 н.	55,24

21 Железо, содержащееся в 0,8540 г руды, предварительно восстановили до степени окисления +2, а затем количественно окислили на платиновом аноде при $-1,0 \text{ В}$ (относительно нас.к.э.). Количество электричества, потребовавшееся для завершения реакции, определяли химическим кулонометром, состоящим из платинового анода, погруженного в раствор, содержащий избыток йодид-ионов. На титрование йода, выделившегося при прохождении тока, потребовалось $26,3 \text{ см}^3$ 0,01970 н. раствора тиосульфата натрия. Каково содержание (в %) Fe_3O_4 в руде? **Ответ: 4,68 %.**

22 Руда была проанализирована на содержание золота в помощью амперометрического титрования гидрохиноном. Пробу массой 100,0 г разлагали концентрированной серной кислотой, выпаривали и прокаливали. Для растворения сухого остатка использовали царскую водку, повторяя выпаривания с хлороводородной кислотой для удаления азотной кислоты. Затем добавили $200,0 \text{ см}^3$ 1 М раствора серной кислоты к полученному раствору AuCl_4^- в HCl и раствор перенесли в ячейку для титрования: поместили вращающийся платиновый электрод и насыщенный каломельный электрод сравнения; потенциал первого установили $+1,0 \text{ В}$ относительно НКЭ и раствор титровали при 60°C 0,002500 М раствором гидрохинона 1 М по серной кислоте. При $+1,0 \text{ В}$ относительно НКЭ предельный ток вращающегося платинового анода был обусловлен окислением гидрохинона до хинона: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Уравнение реакции титрования может быть записано в следующем виде:



При различных вводимых объемах $V \text{ см}^3$ раствора гидрохинона получены следующие значения предельного тока I_{lim} .

V	$I_{\text{lim.}} (\text{мкА})$	V	$I_{\text{lim.}} (\text{мкА})$	V	$I_{\text{lim.}} (\text{мкА})$
1,0	2,1	5,0	2,2	7,0	10,1
2,0	2,1	5,5	2,1	7,5	18,4
3,0	2,0	6,0	2,1	8,0	27,1
4,0	2,1	6,5	4,4	9,0	43,6

Определить процентное содержание Au в руде. **Ответ: $21,47 \cdot 10^{-3}$.**

23 Для определения кобальта в руде навеску массой 2,00 г перевели в раствор и в мерной колбе емкостью 100,0 см³ довели до метки. Аликвоту объемом 10,0 см³ перенесли в цилиндр и, добавив раствор NH₄SCN, воды и ацетона, довели до 30,0 см³. Во второй цилиндр из микробюретки пришлось добавить 0,6 см³ стандартного раствора, содержащего 0,06 мг кобальта(II) в 1 см³. Вычислить содержание (в %) кобальта в руде. **Ответ: 0,018.**

24 При анализе медной руды, содержащей самородную медь и куприт Cu₂O 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 – 20,38 % меди. Сколько процентов самородной меди содержит анализируемая руда? **Ответ: 27,55.**

25 Из пробы медной руды массой 0,5635 г медь осадили в виде тиоцианата меди(I) CuSCN. Осадок обработали 4 М раствором HCl и затем оттитровали стандартным раствором йодата калия по реакции:



Рассчитать процентное содержание меди в руде, если стандартный раствор йодата калия содержит 100,71 г KIO₃ в 1 дм³ раствора, а для титрования потребовалось 39,57 см³ этого раствора.

Ответ: 12,76.

26 Для определения свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой 3,073 г растворили в смеси кислот, восстановили железо, добавили желатин и разбавили раствор до 200,0 см³. Аликвоту объемом 20,0 см³ поместили в электро-лизер и измерили высоту h полярографической волны при E = -0,45 В (НКЭ). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия не мешают определению свинца. Высота волны оказалась равной 28,5 мм. После добавления в электролизер 2,0 см³ стандартного раствора 0,0020 М Pb(NO₃)₂ получили высоту волны 32,5 мм. Рассчитать массовую долю (в %) свинца в цинковой руде.

Ответ: 2,65.

27 По приведенным ниже данным рассчитайте содержание (в %) нужного компонента (К) в анализируемом образце, подвергнутому электролитической обработке:

№	Образец	К	Масса навески, г	Масса катода, г		Масса анода, г	
				до эл-за	после эл-за	до эл-за	после эл-за
1	Руда	Pb	0,6280	-	-	11,8492	12,1086
2	Руда	PbS	1,4680	-	-	13,1412	13,3516
3	Бронза	Pb,Cu	0,6144	4,1862	4,2980	5,4154	5,6692

Ответ: 1) 35,73%; 2) 14,33%; 3) 18,19% Cu; 35,78% Pb.

28 Проанализированы две пробы свинцовой руды: в первой было найдено 1,56 % влаги и 24,02 % свинца; во второй – 0,56 % влаги и 24,26 % свинца. Какая из этих руд богаче свинцом? (Пересчитайте на сухое вещество). **Ответ: в обеих по 24,40 % Pb.**

29 Из 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 массой 0,3942 г. Вычислить содержание (в %) цинка и кадмия в руде.

Ответ: 63,99 и 1,71 соответственно.

30 Образец цинковой руды массой 3,1540 г растворили и раствор, перенеся в мерную колбу, довели до объема 250,0 см³. На титрование аликвоты 20,0 см³ израсходовали 4,9 см³ раствора $K_4Fe(CN)_6$ с титров по ZnO 0,01285. Вычислить содержание (в %) цинка в руде.

Ответ: 20,04.

31 Пробу цинковой руды массой 1,7000 г перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путем электролиза при силе тока 1,0 А в течение 20 минут. Рассчитать массу выделившегося цинка (г) и массовую долю (%) ZnO в руде (выход по току составляет 100 %).

Ответ: 0,4065 г, 29,76 %.

32 В пробе цинковой обманки $(Zn,Fe)S$ найдено 61,30 % цинка и 4,40 % железа. Сколько серы (в %) может быть найдено в той же пробе? (Примечание: формула $(Zn,Fe)S$ показывает, что в цинковой обманке часть цинка изоморфно замещена железом, т.е. обманка состоит как бы из смеси ZnS и FeS). **Ответ: 32,59.**

33 Какую навеску пирита следует взять для определения серы в виде $BaSO_4$, если содержание серы примерно 30 %, а масса гравиметрической формы составляет 0,3 г? **Ответ: 0,14 г.**

34 Навеску пирита массой 0,5560 г перевели в раствор и разбавили до 250,0 см³. Из 5,0 см³ этого раствора получили суспензию $BaSO_4$, оптическая плотность которой оказалась равной 0,45. Для построения калибровочного графика были использованы следующие данные:

$C(SO_3), \text{ мг/дм}^3$	0,05	0,10	0,16	0,22	0,22
Оптическая плотность	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Определить содержание (в %) серы в пирите. **Ответ: 53,10.**

35 Для определения Mn навеска пиролюзита массой 1,3040 г, помещена в тугоплавкую колбу и залита концентрированной HCl . Выделяющийся при нагревании колбы хлор поглощен в приемнике раствором KI . После прекращения реакции между MnO_2 и HCl содержимое приемника перенесено в мерную колбу емкостью 200,0 см³ и доведено до метки. Вычислить содержание (в %) марганца в пиро-

люзите, если на тит-рование $25,0 \text{ см}^3$ этого раствора израсходовано $18,5 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. **Ответ: 62,36.**

36 Для нефелометрического определения серы в каменном угле в качестве стандартного использовали $0,01000 \text{ M}$ H_2SO_4 , при этом $2,5 \text{ см}^3$ его разбавили до $1000,0 \text{ см}^3$. Из $V \text{ см}^3$ полученного раствора в колбе на $1000,0 \text{ см}^3$ приготовили суспензию BaSO_4 и после доведения до метки измерили оптическую плотность. По полученным данным построили градуировочный график:

V	20,0	15,0	12,0	8,0	4,0	2,0
$A_{\text{каж.}}$	0,210	0,330	0,420	0,600	0,800	0,920

Из навески каменного угля массой $m \text{ г}$ приготовили $100,0 \text{ см}^3$ раствора, $20,0 \text{ см}^3$ его поместили в мерную колбу емкостью $250,0 \text{ см}^3$, приготовили суспензию BaSO_4 и довели до метки. Определить массовую долю (в %) серы в каменном угле, если кажущаяся оптическая плотность составила:

Вариант	1	2	3
m	1,832	3,348	5,040
$A_{\text{каж.}}$	0,690	0,460	0,300
Ответ:	3,34	3,29	3,10

37 Навеску массой $0,200 \text{ г}$ руды, содержащей MnO_2 , обработали концентрированной HCl . Образовавшийся при реакции хлор отогнали и полностью поглотили раствором KI . Выделившийся I_2 оттитровали $42,5 \text{ см}^3$ $0,05200 \text{ н. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить содержание (в %) MnO_2 в руде.

Ответ: 48,03.

38 При определении марганца в пиролюзите навеску руды массой $m \text{ г}$ обрабатывают смесью серной и щавелевой кислот, причем количество щавелевой кислоты контролируется. Неизрасходованная на восстановление марганца избыточная щавелевая кислота оттитровывается раствором KMnO_4 . Определить содержание (в %) марганца в руде по данным:

Образец	m	Добавлено $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Расход KMnO_4 , см^3	$C(\text{KMnO}_4)$	$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
1	0,2000	$24,0 \text{ см}^3$	20,0	0,0200 н.	на $25 \text{ см}^3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ расходуется $45,0 \text{ см}^3 \text{KMnO}_4$
2	0,4000	0,6000 г	26,26	0,1000 н.	-

Ответ: 1) 6,87; 2) 58,0.

39 Навеску руды, содержащей марганец, массой $0,5000 \text{ г}$ растворили и раствор разбавили до $1000,0 \text{ см}^3$. В $50,0 \text{ см}^3$ фильтрата окислили марганец до перманганата и разбавили раствор до $250,0 \text{ см}^3$. Оптическую плотность полученного раствора измеряли относительно раствора, содержащего $12,5 \text{ мг}$ марганца в $250,0 \text{ см}^3$, и получили $A_{\text{отн.,x}} \approx 0,560$. Для

построения градуировочного графика в координатах $A_{\text{отн.}} - C_{\text{Mn}}$ в мерные колбы емкостью 250,0 см³ поместили 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; 15,0 см³ стандартного раствора, содержащего 1,25 мг/см³ марганца, и окислили марганец до перманганата. Оптическую плотность измеряли как при $A_{\text{отн.,x}}$:

$V_{\text{ст.}}, \text{ см}^3$	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
$A_{\text{отн.}}$	0,200	0,400	0,600	0,800	1,010

Вычислить массовую долю (в %) марганца в руде. **Ответ: 64,99.**

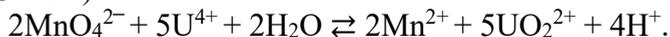
40 Навеску марганцевого концентрата массой 0,2792 г разложили действием концентрированной HCl, раствор нейтрализовали аммиаком и разбавили до 25,0 см³. С целью микрофотометрического определения железа к аликвоте объемом 5,0 см³ прибавили избыток йодида калия, оттитровали в ультрафиолете 0,0100 М Na₂S₂O₃ и получили данные:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ см}^3$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
Показания шкалы	1	3	11	18	22	23,5	24,0

Построить кривую титрования и определить массовую долю (в %) железа в концентрате, если единственным веществом, поглощающим при $\lambda=365$ мкм, является йод. **Ответ: 0,44.**

41 При определении циркония в руде по флуоресценции цирконий-моринового комплекса после сплавления 0,25 г руды с содой и выщелачивания плава водой к раствору добавили 6 н. HCl и довели объем до 25,0 см³. В мерную колбу емкостью 25,0 см³ отобрали 2,0 см³ анализируемого раствора, добавили тиогликолевую кислоту для восстановления Fe(III), HCl (конц.), спиртовый раствор морины и довели водой до метки. Таким же образом приготовили стандартный раствор с содержанием 2 мкг циркония в 25,0 см³. Измерили интенсивность флуоресценции этих растворов: $I_x=35$ и $I_{\text{ст}}=70$. В анализируемом и стандартном растворах растворили одинаковые навески ЭДТА – гасителя флуоресценции цирконий-моринового комплекса и вновь измерили интенсивность флуоресценции растворов: $I_x = 3,0$ и $I_{\text{ст.}} = 4,0$. Вычислить массовую долю (в %) циркония в руде. **Ответ: $4,85 \cdot 10^{-3}$.**

42 Навеску урановой руды массой 0,0800 г растворили, уран перевели в уран(IV) и оттитровали потенциметрически 0,01000 н. KMnO₄ ($f_{\text{экв}} = 1/5$):



Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и вычислить массовую долю (%) урана в руде по данным:

$V(\text{KMnO}_4), \text{ см}^3$	2,0	10,0	16,0	17,0	18,0	18,2	20,0
$E, \text{ мВ}$	301	330	359	389	1170	1480	1500

Ответ: 26,78.

43 Из силиката массой 0,8000 г получили осадок полоторных оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) массой 0,2566 г. Каково содержание (в %) Al_2O_3 в силикатной породе, если дополнительный анализ показал, что образец содержит 0,61 % Fe и 0,42 % Ti?

Ответ: 30,50.

44 Вычислить содержание (в %) оксидов Na_2O и K_2O в силикате по следующим данным:

1) из навески силиката массой 1,2860 г выделены KCl и NaCl общей массой 0,1204 г. В это смеси определили хлор – 0,0636 г;

2) из навески силиката массой 0,8064 г получена смесь (KCl + NaCl) общей массой 0,1113 г. В этой смеси затем отдельно определили калий, выделили его в виде K_2PtCl_6 (0,3055 г);

3) из навески силиката массой 0,8617 г выделена смесь хлоридов (KCl + NaCl) массой 0,2156 г. Из этой смеси затем осадили KClO_4 массой 0,3112 г.

Ответ: 1) $\Sigma = 5,53$ %; 2) 7,34 % K_2O и 1,29 % Na_2O ; 3) 12,28 % K_2O и 2,96 % Na_2O .

Топливо

Технический анализ угля включает определение влаги, летучих веществ, нелетучего остатка, серы, теплотворной способности.

Влага: различается внешняя, гигроскопическая и химически связанная. При определении влаги методом высушивания навеска угля предусматривает ее изменения при сушке ~ на 0,1 г.

Летучие вещества: выделяются при нагревании угля без доступа воздуха (8-50%).

Нелетучий остаток: образуется после удаления летучих веществ.

Зола: остается после прокаливания нелетучего остатка.

Кокс: разность между нелетучим остатком и золой (нелетучая угольная масса).

Влага, летучие вещества, нелетучий остаток и зола в сумме составляют 100 % массы навески.

45 Из навески угля массой 1,0150 г после соответствующей обработки получен осадок сульфата бария массой 0,1446 г. Из навески того же образца массой 1,8890 г после высушивания при 105°C получено 1,8689 г сухой пробы. Вычислить содержание (в %) серы в исходном образце и пересчитать его на сухое вещество.

Ответ: 1,96 и 1,98 соответственно.

46 Уральский уголь марки Б содержит до 29 % общей влаги и до 1,5 % серы (в пересчете на сухую пробу). Какую навеску пробы (г) следует взять для определения S методом сжигания в токе кислорода,

чтобы на титрование образовавшейся кислоты было израсходовано $\sim 15 \text{ см}^3 \text{ NaOH}$ ($T_{\text{NaOH/S}} = 0,0001603 \text{ г/см}^3$)?

Ответ: 0,2.

47 Для определения серы в угле взята навеска сухой пробы марки ПЖ Кузнецкого бассейна массой $0,2550 \text{ г}$ и сожжена в токе кислорода. Выделившийся SO_2 пропустили через раствор пероксида водорода. На титрование образовавшейся серной кислоты израсходовано $12,0 \text{ см}^3 0,01 \text{ н.}$ ($K=0,88700$) раствора едкого кали. Определить содержание (в %) серы в сухой и воздушно-сухой пробах, если влажность последней $8,0 \%$.

Ответ: 0,70 и 0,65 соответственно.

48 При определении колчеданной серы в угле его после соответствующей обработки переводят в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После обработки осадка избытком KI в HCl полученный раствор титруют тиосульфатом, по затраченному объему $V \text{ см}^3$ раствора определяют содержание серы. Рассчитайте массу моля эквивалента серы в этом определении и вычислите содержание колчеданной серы (в %) в образцах угля 1-3 с массой $m \text{ г}$:

№	m	$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	V	Ответ
1	0,4978	0,01 н., $K=0,8950$	12,60	1,45
2	0,6500	$T=0,001581 \text{ г/см}^3$	10,50	1,036
3	1,0250	$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{S}}=0,0004267 \text{ г/см}^3$	15,80	0,63

49 Определение суммарного содержания серы в угле производят методом сжигания. Выделяющиеся при сгорании газы, в т.ч. оксид серы(IV), поглощают раствором крахмала и оттитровывают $V \text{ см}^3$ раствора йода с концентрацией C . Определите массу моля эквивалента серы в этом определении и рассчитайте (%) содержание серы в трех образцах угля массой $m \text{ г}$:

№	M	V	C	Ответ
1	0,2500	15,6	$10,0 \text{ см}^3$ раствора I_2 эквивалентны $10,1 \text{ см}^3 0,01024 \text{ н. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,04
2	0,2180	14,5	0,01 н., $K = 1,002$	1,078
3	0,2430	18,0	$T = 0,001289 \text{ г/см}^3$	1,187

50 При определении летучих веществ в образце топлива общая потеря в массе при его прокаливании составила 12% . Рассчитать содержание летучих веществ (в %) в воздушно-сухом и в сухом топливе, если аналитическая влага составляет $3,75 \%$. **Ответ: 8,25 и 8,57.**

51 Для определения летучих веществ пробу угля массой $m \text{ г}$ прокалили. После охлаждения остаток (зола+кокс) имел массу $m_1 \text{ г}$. Вычислите содержание летучих веществ (в %) в воздушно-сухом

и сухом угле, если аналитическая влага определена предварительно и составляет ω %:

Образец	m	m ₁	ω	Ответ:
1	1,1500	0,9660	2,00	14,00 и 14,28
2	1,0250	0,7540	5,80	21,90 и 26,64

Образец 2 содержит 16,75 % золы. Вычислите содержание в нем летучих веществ (в %) в пересчете на горючую массу.

52 При определении серы в угле из навески массой 1,0150 г после соответствующей обработки (сжигание, окисление, осаждение) получен осадок сульфата бария массой 0,1446 г. Из навески того же образца массой 1,8890 г после высушивания получено 1,8680 г сухой пробы. Вычислить содержание (в %) серы в исходном образце и пересчитать его на сухое вещество.

Ответ: 1,96 и 1,98.

53 Для определения серы в угле методом осаждения взята проба массой 1,5560 г. После соответствующей обработки получено 0,4436 г осадка сульфата бария. Вычислить содержание (в %) серы во взятой воздушно-сухой пробе и в пересчете на сухое вещество, если аналитическая влага составляла 3,56 %.

Ответ: 3,92 и 4,07.

54 Проба каменного угля содержит 7,30 % внешней влаги. Аналитическая влага воздушно-сухой пробы составляет 3,20 %. Вычислить общее содержание (в %) влаги в образце и вывести формулу в общем виде для расчета. **Ответ: 10,27.**

55 Угли Подмосковного бассейна содержат до 30 % влаги. Рассчитать навеску угля для определения в нем влаги по методу Дина-Старка сбора воды, чтобы собрать не менее 15 см³ воды.

Ответ: ~50 г.

Угли Донбасса содержат 50-55 % общей влаги. Каким методом – высушивания или по методу Дина-Старка – лучше определить содержание влаги и какую навеску угля следует при этом брать?

Ответ: ~30 г.

56 Какую навеску угля следует взять для определения влаги методом высушивания, если уголь содержит примерно: а) 5 % влаги; б) 3 % влаги? **Ответ: а) 2 г; б) 3 г.**

57 При транспортировке топлива массой m тонн, содержащего ω % влаги, произошло частичное подсушивание топлива до влажности ω_1 %. Сколько тонн топлива поступит к месту назначения согласно приведенным ниже данным:

Топливо	m	ω	ω_1	Ответ:
Уголь	200	20	15	188
Торф	300	50	30	214

58 Два образца нефти – стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-адсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии ванадия для образца с известным содержанием ванадия $\omega_{ст.}$ составила $A_{ст.}$ и для образца с неиз-вестным содержанием A_x . Вычислить массовую долю (в %) ванадия в образцах 1-3:

Образец	$\omega_{ст.},$ %	Оптическая плотность		Ответ:
		$A_{ст.}$	A_x	
1	0,01	0,740	0,520	$7,0 \cdot 10^{-3}$
2	0,05	0,370	0,440	$5,9 \cdot 10^{-3}$
3	0,02	0,148	0,270	$3,6 \cdot 10^{-3}$

Бытовые материалы

59 Для того, чтобы определить содержание формальдегида в пестициде, поместили 2,87 г жидкой пробы в колбу, содержащую 50,0 см³ 0,9960 н. NaOH и 50,0 см³ 3 %-ного раствора пероксида водорода. При нагревании протекала реакция: $OH^- + HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$.

По охлаждению избыток щелочи оттитровали 23,3 см³ 1,0100 н. раствора H₂SO₄. Рассчитайте содержание CH₂O (в %) в пробе протравы для семян. **Ответ: 13,74.**

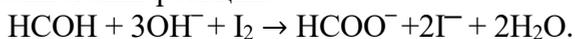
60 Формальдегид из 5,00 г протравы для семян отогнали с водяным паром и собрали в мерную колбу емкостью 500,0 см³. После разбавления водой до метки аликвотную часть объемом 25,0 см³ обработали 30,0 см³ 0,1210 М раствора KCN для превращения формальдегида в циангидрин калия:



Избыток KCN затем удалили добавлением 40,0 см³ 0,1000 н. раствора AgNO₃: $2CN^- + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2(CN)_2$ (тв).

На титрование избытка Ag⁺ в фильтрате и промывных водах потребовалось 16,1 см³ 0,1340 н. раствора NH₄SCN. Рассчитайте содержание (в %) CH₂O в пробе. **Ответ: 21,5.**

61 В основе йодометрического определения формальдегида в составе протравы для семян лежит реакции:



Навеску препарата массой 0,3126 г растворили в воде, добавили щелочь и 40,0 см³ 0,2206 н. раствора I₂. После подкисления на титрование избытка йода израсходовали 6,7 см³ 0,1862 н. раствора тиосульфата

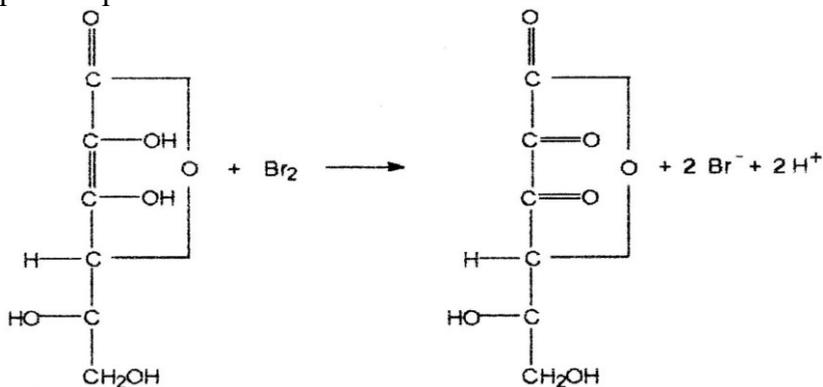
натрия. Вычислить массовую долю (в %) формальдегида в протраве для семян. **Ответ: 36,35.**

62 Протрава для семян под названием «формалин» поступает в продажу в виде раствора муравьиного альдегида в воде. Для определения содержания основного вещества навеску препарата массой 2,4482 г поместили в мерную колбу емкостью 200,0 см³ и довели до метки водой. К аликвоте объемом 25,0 см³ после подщелачивания добавили 50,0 см³ 0,1 н. (K=1,2142) раствора I₂. Происходит реакция: $\text{НСОН} + 3\text{ОН}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{НСОО}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O}$.

Избыток йода был оттитрован 15,6 см³ 0,1 н. (K=1,0824) раствором Na₂S₂O₃. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в «формалине».

Ответ: 21,48.

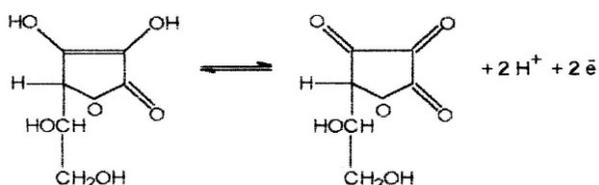
63 Аскорбиновая кислота (мол. Масса 176) окисляется бромом до дегидро-аскорбиновой кислоты:



Таблетку витамина С растворили в воде и довели объем раствора до 20,0 см³. Аликвотную часть объемом 10,0 см³ смешали с равным объемом 0,100 М раствора бромида калия. Рассчитайте, сколько граммов аскорбиновой кислоты содержится в таблетке, если бром, израсходованный на титрование, генерировали пропусканием тока 70,4 А в течение 6,51 мин.

Ответ: 0,502 г.

64 Аскорбиновую кислоту (витамин С) во фруктовом напитке определяли с помощью йода по редокс-методу. Пробу напитка объемом 100,0 см³ подкислили 20,0 см³ 6 М серной кислоты и добавили 50,0 см³ 0,005204 М раствора йода (трийодида). В течение 1 мин. продолжалась реакция окисления аскорбиновой кислоты до дегидро-аскорбиновой кислоты:



После этого добавили 3 см^3 0,5 %-ного водного раствора крахмала в качестве индикатора и избыток непрореагировавшего йода (трийодида) восстановили $50,0 \text{ см}^3$ 0,009744 М раствора тиосульфата. Наконец, избыток тиосульфата оттитровали $2,23 \text{ см}^3$ 0,005204 М раствора йода до первого устойчивого появления окраски соединения крахмала с йодом. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты (в мг) в $100,0 \text{ см}^3$ фруктового напитка. Сколько стаканов (200 см^3) напитка нужно выпить, чтобы удовлетворить дневную потребность человека (30 мг) в витамине С?

Ответ: 4,96 мг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в пособии задания для самостоятельной работы, задачи и вопросы по широкому кругу разделов дисциплины «Аналитическая химия», составлены в соответствии с требованиями ФГОС для студентов бакалавриата направления 04.03.01 «Химия», специалитета – 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и магистратуры – 04.04.01.02 «Химия. Химия окружающей среды, химическая экспертиза в экологическом мониторинге», отвечают требованиям дисциплин блока «Аналитическая химия» (Анализ объектов окружающей среды, Методы разделения и концентрирования, Анализ неводных растворителей и т.д.) и требованиям к преподаванию указанных дисциплин в высших учебных учреждениях.

При составлении пособия руководствовались компетентностно- и практико-ориентированными подходами, стремлением соответствовать современному научному уровню и актуальности. Материалы пособия опробированы в 2024 и 2025 году на кафедре Фундаментальной и прикладной химии.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, Р. И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа / Р. И. Алексеев, Ю. И. Корвин. – М.: Атомиздат, 1972. – 72 с.
2. Булатов, М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. – Л.: Химия, 1974. – 185 с.
3. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / В. П. Васильев, В. Е. Калинина, Л. А. Кочергина, А. Н. Куракин. – М.: Высш.шк., 1976. – 215 с.
4. Доерфель, К. Статистика в аналитической химии / К. Доерфель. – М.: Мир, 1994. – 267 с.
5. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: МГУ, 1999. – 189 с.
6. Жванко, Ю. Н. Аналитическая химия и технологический контроль в общественном питании / Ю. Н. Жванко, Г. В. Панкратова, З. И. Мамедова. – М.: Высш.шк., 1989. – 271 с.
7. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева. – М.: Высш.шк., 1999. – Кн. 1. – 351 с; Кн. 2. – 491 с.
8. Калинкина, С. П. Решение типовых задач в титриметрических методах анализа. Протолитометрия / С. П. Калинкина, П. Т. Суханов, Я. И. Коренман. – Воронеж: Технол. акад., 1997. – 24 с.
9. Киприянов, Н. А. Методика к решению задач и упражнений по аналитической химии / Н. А. Киприянов, Ю. Н. Жванко, И. С. Савицкая. – М.: Ин-т сов.торговли, 1976. – 95 с.
10. Клещев, Н. Ф. Задачник по аналитической химии / Н. Ф. Клещев, Е. А. Алферов, Н. В. Базалей. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
11. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии. Титриметрические методы анализа / Я. И. Коренман. – Воронеж: Гос.ун-т, 1986. – 244 с.
12. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
13. Трубачева, Л. В., Лоханина С. Ю., Валяева В. А. Справочник по аналитической химии / Л. В. Трубачева, С.Ю. Лоханина, В. А. Валяева. – 2-е изд., перераб. – Ижевск: Удмуртский университет, 2012. – 60 с.

Учебное издание

Трубачева Лариса Викторовна
Трубачев Алексей Владиславович
Лоханина Светлана Юрьевна

**ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Практикум

Авторская редакция

Подписано в печать 29.12.2025. Формат 70x100/16.

Усл. печ. л. 14,8. Уч. изд. л. 14,5.

Тираж 35 экз. Заказ № 131.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б, каб. 021
Тел. : + 7 (3412) 916-364, E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра
«Удмуртский университет»
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18