

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

Е. В. БАРКОВСКИЙ, С. В. ТКАЧЕВ

САМОКОНТРОЛЬ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие



Минск БГМУ 2013

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1 я73
Б25

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве учебно-методического пособия 03.10.2012 г., протокол № 1

Р е ц е н з е н т ы: проф. В. К. Кухта; доц. О. Н. Ринейская

Барковский, Е. В.

Б25 Самоконтроль при изучении общей химии : учеб.-метод. пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев. – Минск : БГМУ, 2013. – 170 с.

ISBN 978-985-528-739-2.

Содержит расчетные задачи и тестовые задания по общей химии. Приводятся эталоны решения задач и даются краткие теоретические пояснения. По качественному анализу разработаны ситуационные задачи, которые позволяют студентам лучше запомнить качественные реакции по обнаружению катионов и анионов. Задачи содержат примеры вычислений, необходимых при обработке результатов химического анализа.

Предназначено для студентов 1-го курса всех факультетов.

УДК 54 (075.8)
ББК 24.1 я73

ISBN 978-985-528-739-2

© Оформление. Белорусский государственный
медицинский университет, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие «Самоконтроль при изучении общей химии» по содержанию представляет задачник, в котором приведены расчетные задачи и другие виды самоконтроля, составленные в соответствии с типовыми учебными программами по общей и неорганической химии по медицинским и фармацевтическим специальностям.

Помимо традиционных по форме задач почти все главы задачника содержат тестовый самоконтроль, который дает возможность студентам проверить уровень усвоения ими соответствующей темы. Тесты сопровождаются вариантами ответов, из которых следует выбрать один или несколько правильных. На все тестовые самоконтроли в конце задачника приведены ответы. Несовпадение (или неполное совпадение) выбранных ответов потребует от студента повторения теории в данном разделе задачника или соответствующего материала в учебниках и учебных пособиях по общей химии.

Удобной формой закрепления и самоконтроля знаний является решение расчетных задач, которые способствуют осознанному и творческому усвоению теории. Почти в каждой главе приводятся эталоны решения задач, сопровождаемые краткими теоретическими пояснениями из области химии и математики. Задачи содержат примеры вычислений, встречающихся при оформлении результатов лабораторной работы.

Для качественного анализа разработаны ситуационные задачи по обнаружению тех катионов и анионов, с которыми студентам придется наиболее часто встречаться при изучении других медико-биологических дисциплин, а также в дальнейшей самостоятельной работе.

Мы будем признательны преподавателям и студентам за все замечания, направленные на дальнейшее совершенствование задачника.

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Глава 1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Количественный состав растворов выражается концентрацией. Концентрация раствора — это содержание растворенного вещества в определенном объеме или массе раствора. Массу вещества в растворе часто выражают в массовых долях. Массовая доля растворенного вещества — это отношение массы растворенного вещества X к общей массе раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m}, \quad (1)$$

где $\omega(X)$ — массовая доля растворенного вещества X , выраженная в долях единицы; $m(X)$ — масса растворенного вещества X , г; m — общая масса раствора, г.

Массовую долю можно выражать также в процентах (%):

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m} 100 \%. \quad (2)$$

Если массовая доля растворенного хлорида натрия в растворе равна 0,03, или 3 %, то это означает, что 100 г такого раствора содержит 3 г хлорида натрия и 97 г воды.

Объем раствора при данной температуре связан с массой раствора и его плотностью соотношением

$$m = \rho V, \quad (3)$$

где ρ — плотность раствора, г/мл; V — объем раствора, мл.

Количественный состав растворов может выражаться и молярной концентрацией.

Молярная концентрация $C(X)$ растворенного вещества X — количество этого вещества, которое содержится в 1 л раствора. Количество вещества — это физическая величина, пропорциональная числу структурных единиц (атомов, молекул, ионов), содержащихся в данной порции вещества. Единицей количества вещества в СИ (системе интернациональной) является моль. Моль n равен количеству вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг. Масса одного моля вещества называется молярной массой (мольной массой) данного вещества. Молярную массу $M(X)$ вычисляют как отношение массы вещества $m(X)$ к его количеству $n(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}. \quad (4)$$

Единицей молярной массы в СИ является кг/моль, но чаще используется г/моль. Например, $M(\text{Fe}) = 56$ г/моль, $M(\text{N}_2) = 28$ г/моль (прил. 1).

Молярная концентрация рассчитывается как отношение количества вещества $n(X)$, содержащегося в растворе, к объему этого раствора V :

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}, \quad (5)$$

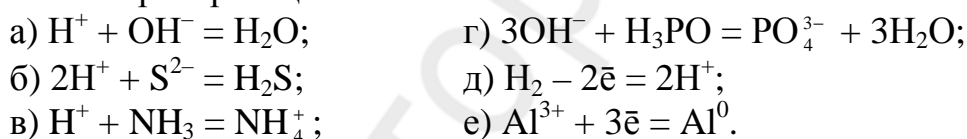
где $m(X)$ — масса растворенного вещества, г; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Единица молярной концентрации — моль/л. Если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то раствор называется одномолярным (1 М). Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль или 0,01 моль растворенного вещества, то раствор соответственно называется децимолярным (0,1 М) и сантимольным (0,01 М).

При расчетах в аналитической химии применяют закон эквивалентов: вещества вступают в реакции и образуются в результате реакций в эквивалентных количествах.

Химический эквивалент — реальная или условная частица вещества, которая эквивалентна (т. е. химически равноценна) одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Реальная частица — это молекула, атом или ион, условная частица — определенная часть (половина, треть и т. д.) молекулы, атома или иона.

Рассмотрим реакции:



В кислотно-основных реакциях (а–в) одному иону H^+ эквиваленты 1 ион OH^- , $\frac{1}{2}$ иона S^{2-} , 1 молекула NH_3 , $\frac{1}{3}$ молекулы H_3PO_4 . В окислительно-восстановительных реакциях (д, е) одному электрону эквивалентны $\frac{1}{2}$ молекулы H_2 , $\frac{1}{3}$ иона Al^{3+} . Перечисленные частицы рассматриваются как эквиваленты веществ, участвующих в этих реакциях.

В другой формулировке эквивалент — это реальная или условная частица, которая в реакции обмена или окисления-восстановления эквивалентна одному элементарному заряду.

Например, в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ эквивалент фосфорной кислоты соответствует одной частице H_3PO_4 , т. к. она реагирует с одним ионом OH^- . А в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- = \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ частица H_3PO_4 реагирует с двумя ионами OH^- , значит, здесь эквивалент фосфорной

кислоты соответствует $\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4$. Моль эквивалентов содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Соответственно, закон эквивалентов можно сформулировать следующим образом: моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества.

Молярная масса эквивалента $M_3(X)$ вещества X — это масса одного моля эквивалента этого вещества.

Между молярной массой вещества $M(X)$, его молярной массой эквивалента $M_3(X)$ и числом молей ионов водорода (в кислотно-основной реакции) или числом молей электронов (в окислительно-восстановительной реакции) имеется соотношение

$$M_3(X) = \frac{M(X)}{z}, \quad (6)$$

где z — число молей ионов водорода или число молей электронов. Число z часто приравнивают к числу ионов водорода или числу электронов. Величина $\frac{1}{z}$ называется фактором эквивалентности:

$$f_{\text{экв.}}(X) = \frac{1}{z}. \quad (7)$$

Величина z всегда целое положительное число, а фактор эквивалентности меньше или равен единице.

С введением фактора эквивалентности молярная масса эквивалента вещества X обозначается $M(\frac{1}{z}X)$, она равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X :

$$M(\frac{1}{z}X) = \frac{1}{z}M(X). \quad (8)$$

Единица молярной массы эквивалента вещества — кг/моль, г/моль. Чаще используется г/моль. Например, молярная масса эквивалента Na_2CO_3 в реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ равна: $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \cdot 106 = 106$ (г/моль). В реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ молярная масса эквивалента Na_2CO_3 равна: $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53$ (г/моль).

Количество вещества (в молях), в котором частицами являются эквиваленты, называется количеством вещества эквивалента $n(\frac{1}{z}X)$:

$$n(\frac{1}{z}X) = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X)}. \quad (9)$$

Фактор эквивалентности одного и того же вещества может иметь разные значения в разных реакциях, и при использовании терминов «эквивалент» и «фактор эквивалентности вещества» всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции они относятся.

На основе понятия химического эквивалента для выражения состава раствора используют молярную концентрацию эквивалента вещества (эквивалентную концентрацию).

Молярная концентрация эквивалента обозначается $C(\frac{1}{z}X)$, C_n или $C_3(X)$ и означает количество вещества эквивалента, которое содержится в 1 л раствора. Рассчитывается она как отношение количества вещества эквивалента $n(\frac{1}{z}X)$ в растворе к объему этого раствора:

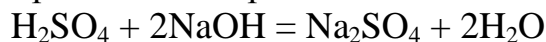
$$C(\frac{1}{z}X) = \frac{n(\frac{1}{z}X)}{V(\text{раствора})} = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X) \cdot V(\text{раствора})} = \frac{m(X)}{f_{\text{экв.}}(X) \cdot M(X) \cdot V(\text{раствора})}. \quad (10)$$

Единицы молярной концентрации эквивалента такие же, как и для молярной концентрации. Чаще всего применяется моль/л. При одинаковой молярной концентрации эквивалента равные объемы растворов различных веществ содержат одинаковое число эквивалентов этих веществ.

Количественная связь между молярной концентрацией вещества и его молярной концентрацией эквивалента выражается уравнением

$$f_{\text{экв.}}(X) = \frac{C(X)}{C(\frac{1}{z}X)}. \quad (11)$$

К реакциям, протекающим в стехиометрических отношениях, применим закон эквивалентов. Если реакция проведена до конца, число эквивалентов определяемого компонента равно числу эквивалентов реагента. Иными словами, моль эквивалентов любой кислоты способен нейтрализовать моль эквивалентов любого основания. Например, если реакция между серной кислотой и гидроксидом натрия идет до конца по уравнению



и концентрация реагирующих растворов выражается молярной концентрацией эквивалента, то для расчетов пользуются соотношением

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}), \quad (12)$$

где $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $V(\text{NaOH})$ — объемы растворов; $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$ и $C(\text{NaOH})$ — молярные концентрации эквивалентов растворов серной кислоты и гидроксида натрия. Последнее соотношение (12) представляет собой матема-

тическую запись закона эквивалентов и позволяет рассчитывать концентрации и объемы реагирующих веществ.

Одним из способов выражения состава раствора является титр. Титр $T(X)$ — это масса вещества (в граммах), которая содержится в 1 мл раствора. Титр рассчитывается как отношение массы вещества X к объему V его раствора (в миллилитрах):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}. \quad (13)$$

Связь между молярной концентрацией $C(X)$, молярной концентрацией эквивалента $C(\frac{1}{z}X)$ и титром $T(X)$ устанавливается с помощью уравнений

$$T(X) = \frac{C(X) \cdot M(X)}{1000}, \quad (14)$$

$$T(X) = \frac{C(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}. \quad (15)$$

Тестовый самоконтроль № 1 по теме «Способы выражения состава растворов»

1. Единицей количества вещества является:

- а) кг; б) молярная масса; в) см^3 ; г) моль.

2. В 100 мл крови человека содержится примерно 55,8 мг железа. Сколько это составляет атомов железа:

- а) $6 \cdot 10^{26}$; б) 1; в) $6 \cdot 10^{17}$; г) $6 \cdot 10^{20}$?

3. Чему равен фактор эквивалентности HNO_3 в кислотно-основных реакциях:

- а) $\frac{1}{2}$; б) $\frac{1}{5}$; в) 1; г) $\frac{1}{3}$?

4. Какое количество эквивалентов (моль) составляют 98 г фосфорной кислоты в реакции образования средней соли:

- а) 3; б) 2; в) $\frac{1}{2}$; г) 1?

5. Укажите, в какой реакции фактор эквивалентности серной кислоты равен $\frac{1}{8}$:

- а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HI} = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$.

6. Массовая доля NaCl в физиологическом растворе 0,85 %. Какую массу NaCl надо взять для приготовления 1 кг физиологического раствора:

- а) 85 г; б) 8,5 г; в) 0,85 г; г) 85 мг?

7. Чему равен титр 0,1 М раствора серной кислоты:

- а) 0,1 моль/л; в) 0,004900 г/мл;
б) 0,009800 г/л; г) 0,009800 г/мл?

8. Титр раствора KMnO_4 равен 0,001580 г/мл. Чему равна молярная концентрация эквивалента этого раствора (моль/л), если $f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$ и

$M(\text{KMnO}_4) = 158$ г/моль:

- а) 1; б) 0,1; в) 0,5; г) 0,05?

9. По какой формуле можно рассчитать массовую долю растворенного вещества:

- а) $m = V\rho$; б) $C = \frac{n}{V}$; в) $\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})}$;

г) $m(\text{вещества}) = m(\text{раствора}) - m(\text{воды})$?

10. Сколько молей растворенного вещества содержится в 500 мл децимолярного раствора:

- а) 0,1; б) 0,01; в) 0,05; г) 0,5?

11. В какой реакции фактор эквивалентности окислителя равен единице:

- а) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \dots$;
б) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$;
в) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \dots$;
г) $\text{Cl}_2 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl}$?

12. Чему равна молярная масса эквивалента (г/моль) фосфорной кислоты в реакции образования гидрофосфата натрия:

- а) 196; б) 198; в) 49; г) 24,5?

13. Титр показывает число:

- а) граммов растворенного вещества в одном литре раствора;
б) граммов растворенного вещества в одном миллилитре раствора;
в) молей растворенного вещества в одном миллилитре раствора;
г) молей растворенного вещества в одном литре раствора.

14. Какое количество эквивалентов (моль) составляют 49 г фосфорной кислоты в реакции образования дигидрофосфата натрия:

- а) 1; б) 0,5; в) 0,15; г) 0,2?

15. Какова массовая доля йода в растворе, содержащем 5 г I_2 и 45 г спирта:

- а) 10 %; б) 0,1; в) 11 %; г) 0,11?

Эталоны решения задач

Задача 1. Сколько граммов сахарозы и воды надо взять для приготовления 2 кг раствора с массовой долей сахарозы 20 %?

Решение. Определим массу сахарозы:

$$\omega(\text{сахарозы}) = \frac{m(\text{сахарозы})}{m(\text{раствора})}, \text{ откуда } m(\text{сахарозы}) = \frac{2000 \cdot 20}{100} = 400 \text{ (г)}.$$

Определим массу воды: $m(\text{раствора}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{сахарозы})$, откуда $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{сахарозы}) = 2000 - 400 = 1600 \text{ (г)}$.

Ответ: 400 г сахарозы; 1600 г воды.

Задача 2. В 500 г воды растворили 200 г пентагидрата сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вычислите массовую долю безводного сульфата меди в растворе.

Решение. Определим массу раствора:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 500 + 200 = 700 \text{ (г)}.$$

Определим массу безводного сульфата меди в 200 г пентагидрата сульфата меди. $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль}$; $M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$.

В 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 160 г CuSO_4 , в 200 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится x г CuSO_4 , откуда $m(\text{CuSO}_4) = \frac{160 \cdot 200}{250} = 128 \text{ (г)}$.

Вычислим массовую долю сульфата меди (II) в растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{m(\text{раствора})} = \frac{128}{700} = 0,18, \text{ или в \%: } \omega = \frac{128}{700} 100 = 18 \text{ (\%)}.$$

Ответ: 0,18, или 18 %.

Задача 3. К 200 г раствора соли с массовой долей 10 % прилили 100 мл воды. Вычислите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Определим массу соли в исходном растворе:

$$\omega_1 = \frac{m(\text{соли})}{m(\text{раствора})} 100 \text{ \%}, \text{ откуда}$$

$$m(\text{соли}) = \frac{m_1(\text{раствора}) \cdot \omega_1}{100 \text{ \%}} = \frac{200 \cdot 10}{100} = 20 \text{ (г)}.$$

Масса соли при приливании воды не изменяется. Определим массу раствора, полученного после приливания воды:

$$m_2(\text{раствора}) = m_1(\text{раствора}) + m(\text{H}_2\text{O}); m(\text{H}_2\text{O}) = V\rho = 100 \cdot 1 = 100 \text{ (г)}.$$

$$m_2(\text{раствора}) = 200 + 100 = 300 \text{ (г)}.$$

Определим $\omega_2(\text{соли})$:

$$\omega_2(\text{соли}) = \frac{m(\text{соли})}{m(\text{раствора})} 100 \text{ \%} = \frac{20}{300} 100 = 6,67 \text{ (\%)}.$$

Ответ: 6,67 %.

Задача 4. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 96 % ($\rho = 1,84$ г/мл) и какую массу воды надо взять для приготовления 200 мл раствора серной кислоты с массовой долей 15 % ($\rho = 1,1$ г/мл)?

Решение. Определим массу 200 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 15 %: $m(\text{раствора}) = V\rho = 200 \cdot 1,1 = 220$ (г).

Определим массу серной кислоты, которая содержится в 220 г раствора с массовой долей 15 %: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{раствора}) \cdot \omega$, где $\omega = 15$ %, или 0,15; $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 220 \cdot 0,15 = 33$ (г).

Определим массу раствора H_2SO_4 с массовой долей 96 %, в котором содержится 33 г серной кислоты:

$$\omega = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{раствора})}, \text{ где } \omega = 96 \%, \text{ или } 0,96; m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 33 \text{ г.}$$

Тогда масса раствора H_2SO_4 с массовой долей 96 % равна:

$$m(\text{раствора}) = \frac{33}{0,96} = 34,38 \text{ (г).}$$

Определим объем раствора H_2SO_4 с массовой долей 96 %:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{34,38}{1,84} = 18,68 \text{ (мл).}$$

Необходимая масса воды равна разности между массой раствора кислоты с массовой долей 15 % и массой раствора кислоты с массовой долей 96 %: $m(\text{H}_2\text{O}) = 220 - 34,38 = 185,62$ (г), или 185,62 (мл).

Ответ: 185,62 г воды; 18,68 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 96 %.

Примечание. Поскольку воду и кислоту отмеривают мерным цилиндром, то десятые доли миллилитра в расчет не принимают. Поэтому для приготовления 200 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 15 % надо взять 186 мл воды и 19 мл серной кислоты с массовой долей 96 %.

Задача 5. Раствор объемом 250 мл содержит гидроксид натрия массой 2,5 г. Определите молярную концентрацию этого раствора.

Решение. Определим число молей n в 2,5 г гидроксида натрия:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{2,5}{40} = 0,0625 \text{ (моль).}$$

Вычислим молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,0625}{0,25} = 0,25 \text{ (моль/л).}$$

Ответ: 0,25 моль/л.

Задача 6. Вычислите массу хлорида натрия, которая необходима для получения 500 мл 0,5 М раствора этой соли.

Решение. Определим число молей NaCl, которое содержится в растворе объемом 0,5 л: $C = \frac{n}{V}$; $n = CV = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ (моль).

Вычислим массу хлорида натрия:

$$m(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot n; M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}; m = 0,25 \cdot 58,5 = 14,63 \text{ (г)}.$$

Ответ: 14,63 г.

Задача 7. К 150 мл 3 М раствора нитрата калия прилили 200 мл воды. Найдите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Вычислим количество вещества $n(\text{KNO}_3)$ в 150 мл раствора с молярной концентрацией 3 моль/л: $n = CV = 3 \cdot 0,15 = 0,45$ (моль). Это же количество KNO_3 содержится в новом растворе.

Определим объем нового раствора:

$$V_2 = V(\text{раствора}) + V(\text{H}_2\text{O}) = 0,15 + 0,2 = 0,35 \text{ (л)}.$$

Вычислим молярную концентрацию нового раствора:

$$C(\text{раствора KNO}_3) = \frac{n(\text{KNO}_3)}{V_2} = \frac{0,45}{0,35} = 1,29 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: 1,29 моль/л.

Задача 8. Имеется раствор с массовой долей кислоты H_3PO_4 40 % ($\rho = 1,254$ г/мл). Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента этого раствора в реакции нейтрализации до гидрофосфата натрия.

Решение. Напишем уравнение реакции: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Найдем массу растворенного вещества $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$ в определенном объеме раствора $V(\text{раствора})$. Массовая доля H_3PO_4 в растворе равна 40 %. Это означает, что в 100 г раствора содержится 40 г H_3PO_4 . Зная плотность раствора ρ , можно найти объем 100 г раствора в литрах:

$$V(\text{раствора}) = \frac{100}{\rho \cdot 1000} = \frac{1}{\rho \cdot 10} = \frac{1}{10 \cdot 1,254} = 0,08 \text{ (л)}.$$

Молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора фосфорной кислоты можно вычислить по формулам (5, 10). Молярная концентрация равна: $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{40}{98 \cdot 0,08} = 5,1$ (моль/л); молярная

концентрация эквивалента раствора: $C\left(\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{40}{49 \cdot 0,08} = 10,2$ (моль/л),

или $C\left(\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = 2 \cdot 5,1 = 10,2$ (моль/л).

Ответ: 5,1 моль/л; 10,2 моль/л.

Задача 9. Сколько миллилитров раствора с массовой долей H_2SO_4 40 % ($\rho = 1,3$ г/мл) надо взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора?

$$f_{\text{эkv.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}.$$

Решение. Молярная концентрация эквивалента раствора H_2SO_4 равна:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)}{V(\text{раствора})} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{раствора})},$$

где $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40$ г, т. к. $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 40$ %.

Объем 100 г раствора H_2SO_4 с массовой долей 40 % равен: $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{100}{1,3} = 76,9$ (мл), или 0,0769 (л); $C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{40}{49 \cdot 0,0769} = 10,62$ (моль/л).

При разбавлении раствора масса растворенного вещества не изменяется согласно формуле (12). Пользуясь этой формулой, рассчитаем объем раствора, который надо взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора серной кислоты: $V(\text{раствора}) = \frac{0,1 \cdot 500}{10,62} = 4,71$ (мл).

Ответ: 4,71 мл.

Задачи

1. Определите массовую долю соли в растворе, полученном при растворении:

- а) 20 г соли в 80 г воды;
- б) 50 г соли в 250 г воды;
- в) 36 г соли в 264 г воды.

Ответ: а) 20 %; б) 16,67 %; в) 12 %.

2. Определите массу хлорида калия и объем воды, необходимый для приготовления:

- а) 200 г раствора с массовой долей 20 %;
- б) 80 г раствора с массовой долей 2 %.

Ответ: а) 40 г, 160 мл; б) 1,6 г, 78,4 мл.

3. Определите массу раствора сульфата натрия с массовой долей 10 %, в котором содержится 40 г этой соли. Ответ: 400 г.

4. Определите массу вещества:

- а) в 140 г раствора гидроксида натрия с его массовой долей 20 %;
 - б) в 200 мл раствора серной кислоты с ее массовой долей 50 % ($\rho = 1,39$ г/мл).
- Ответ: а) 28 г; б) 139 г.

5. К 250 мл раствора серной кислоты с ее массовой долей 20 % ($\rho = 1,14$ г/мл) прилили 50 мл воды. Определите массовую долю серной кислоты в полученном растворе. Ответ: 17 %.

6. К 300 г раствора нитрата бария с массовой долей 20 % прибавили 50 г этой соли. Определите массовую долю нитрата бария в растворе. Ответ: 31,43 %.

7. Определите массовую долю безводной соли в растворе, полученном при растворении в 100 г воды:

- а) 20 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- б) 10 г железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- в) 25 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: а) 10,67 %; б) 4,97 %; в) 8,3 %.

8. Какую массу медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять для приготовления раствора сульфата меди (II) массой 30 г с массовой долей безводной соли CuSO_4 3 %? Ответ: 1,41 г; 28,59 г.

9. Смешали 100 г раствора нитрата калия KNO_3 с массовой долей 20 % и 50 г раствора этой же соли с массовой долей 32 %. Какова массовая доля KNO_3 в полученном растворе? Ответ: 24 %.

10. Какие объемы раствора азотной кислоты с массовой долей 65 % ($\rho = 1,39$ г/мл) и воды потребуются для приготовления 200 мл раствора этой же кислоты с массовой долей 20 % ($\rho = 1,12$ г/мл).

Ответ: 49,58 мл; 155,08 мл.

11. Какой объем раствора серной кислоты с ее массовой долей 92 % ($\rho = 1,824$ г/мл) надо взять для приготовления 1 л кислоты с массовой долей 26 % ($\rho = 1,186$ г/мл)? Ответ: 183,76 мл.

12. Сколько миллилитров раствора азотной кислоты с массовой долей 15 % ($\rho = 1,085$ г/мл) можно приготовить из 700 г раствора с массовой долей 30 %? Ответ: 1474,65 мл.

13. Сколько граммов воды надо прилить к 500 г раствора соляной кислоты с массовой долей хлороводорода 30 %, чтобы получить раствор с массовой долей 10 %? Ответ: 1000 г.

14. Сколько миллилитров раствора азотной кислоты с массовой долей 10 % ($\rho = 1,055$ г/мл) надо взять для нейтрализации 20 г гидроксида натрия в растворе? Ответ: 298,58 мл.

15. Сколько граммов раствора сульфата натрия с массовой долей 5 % и раствора нитрата бария с массовой долей 6 % потребуется для получения 13,98 г сульфата бария?

Ответ: 170,4 г Na_2SO_4 ; 261 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

16. Сколько граммов хлорида натрия надо взять для приготовления:

- а) 100 мл 2 М раствора;
- б) 200 мл 0,1 М раствора;
- в) 300 мл 0,01 М раствора?

Ответ: а) 11,7 г; б) 1,17 г; в) 1,755 г.

17. Найдите молярную концентрацию раствора, если:

- а) в 200 мл раствора содержится 50 г серной кислоты;
- б) в 500 мл раствора содержится 150 г хлорида натрия.

Ответ: а) 2,55 моль; б) 5,13 моль.

18. Какую массу глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 100 мл 0,5 М раствора сульфата натрия?

Ответ: 16,1 г.

19. В 1 кг воды растворили 250 г NaOH ($\rho = 1,219$ г/мл). Вычислите:

- а) массовую долю NaOH;
- б) молярную концентрацию;
- в) молярную концентрацию эквивалента;
- г) титр раствора щелочи.

Ответ: а) 20 %; б) и в) 6,1 моль/л; г) 0,2438 г/мл.

20. Какой объем раствора с массовой долей H_2SO_4 80 % ($\rho = 1,75$ г/мл) надо взять для приготовления 300 мл 0,1 н раствора? $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$.

Ответ: 1,05 мл.

21. Из 1,59 г Na_2CO_3 приготовлено 500 мл раствора для проведения реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора.

Ответ: 0,03 моль/л.

22. В 600 мл раствора содержится 11,76 г ортофосфорной кислоты. Определите:

- а) молярную концентрацию;
- б) молярную концентрацию эквивалента с факторами эквивалентности для ортофосфорной кислоты $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ и 1.

Ответ: а) 0,2 моль/л; б) 0,4 моль/л; 0,6 моль/л; 0,2 моль/л.

23. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты с массовой долей 30 % ($\rho = 1,22$ г/мл) и $f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$.

Ответ: 7,47 моль/л.

24. Какова молярная концентрация раствора соляной кислоты с массовой долей 20 % ($\rho = 1,1$ г/мл)?

Ответ: 6,03 моль/л.

25. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей 10 % ($\rho = 1,07$ г/мл) потребуется для приготовления 2 л раствора с молярной концентрацией 0,5 моль/л? Ответ: 916 мл.

26. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей 60 % ($\rho = 1,5$ г/мл) необходимо взять для получения 1 л раствора с массовой долей кислоты 10 % ($\rho = 1,07$ г/мл)?

Ответ: 118,89 мл.

27. Сколько миллилитров раствора соляной кислоты с массовой долей 20 % ($\rho = 1,1$ г/мл) надо взять для приготовления 5 л раствора с массовой долей 5 % ($\rho = 1,025$ г/мл)?

Ответ: 1164,77 мл.

28. С какой массовой долей соляной кислоты образуется раствор при сливании 200 мл раствора кислоты с массовой долей 10 % ($\rho = 1,05$ г/мл) и 300 мл раствора кислоты с массовой долей 30 % ($\rho = 1,15$ г/мл)?

Ответ: 22,43 %.

29. Сколько миллилитров раствора азотной кислоты с массовой долей 16 % ($\rho = 1,09$ г/мл) надо взять для получения 1 л 0,5 М раствора?

Ответ: 180,62 мл.

30. Рассчитайте объем раствора соляной кислоты с массовой долей 30 % ($\rho = 1,15$ г/мл), необходимый для получения 2 л 0,1 М раствора?

Ответ: 21,16 мл.

31. Сколько миллилитров воды надо добавить к 250 мл раствора, содержащего 50 г NaOH, для получения раствора с молярной концентрацией 1 моль/л?

Ответ: 1000 мл.

32. Рассчитайте молярную концентрацию соляной кислоты при разбавлении водой 150 мл раствора этой кислоты с ее массовой долей 20 % ($\rho = 1,1$ г/мл) до 900 мл.

Ответ: 1 моль/л.

33. Рассчитайте титр раствора с молярной концентрацией гидроксида натрия 0,2 моль/л.

Ответ: 0,008000 г/мл.

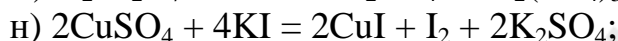
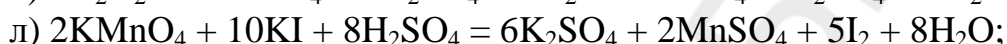
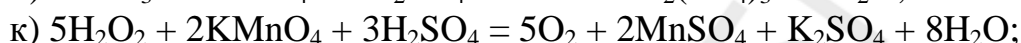
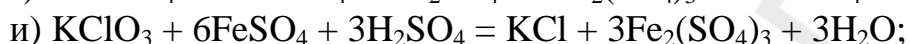
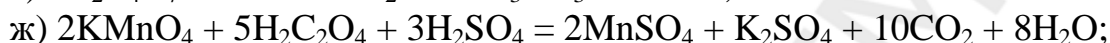
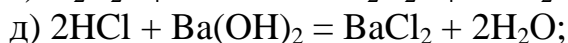
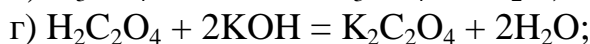
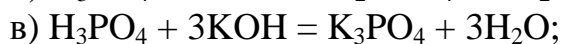
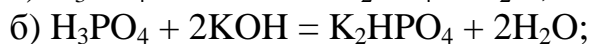
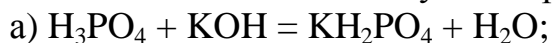
34. В 250 мл воды растворили 5,3 г безводного карбоната натрия. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента полученного раствора, если $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$.

Ответ: 0,02076 г/мл; 0,3916 моль/л.

35. Какой объем воды (в мл) надо прилить к 10 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,12 моль/л, чтобы получить раствор с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

Ответ: 1190 мл.

36. Рассчитайте эквивалент, фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента веществ в следующих реакциях:



Глава 2. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика — наука, изучающая скорости и механизмы протекания реакций.

Чтобы использовать ту или иную реакцию, необходимо иметь данные о скорости процесса, положенного в основу метода обнаружения или определения химического вещества. Это важно не только для определения возможности применения данной реакции в практике химика-аналитика, но и для оценки появления промежуточных продуктов и протекания побочных процессов.

Скорость химической реакции принято оценивать изменением количества одного из участвующих в реакции веществ (это может быть исходное вещество или продукт реакции) в единицу времени:

$$V = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t}, \quad (16)$$

где V — скорость реакции, моль/с; Δn — изменение количества вещества, моль; $\Delta t = t_2 - t_1$ — промежуток времени, в течение которого изменяется количество вещества, с.

Однако скорость химических реакций удобнее характеризовать изменением концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени. Если начальную концентрацию вещества A в реакции $A + B = C + D$ обозначить C_1 ко времени t_1 , а ко времени t_2 концентрацию обозначить C_2 , то средняя скорость реакции за промежуток времени $t_2 - t_1 = \Delta t$ равна:

$$V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (17)$$

Скорость химической реакции — величина положительная. Знак «минус» в правой части уравнения ставят потому, что концентрация вещества A уменьшается и разность $C_2 - C_1$ получает отрицательное значение. Если скорость реакции определяют по изменению концентрации продуктов реакции C и D , то в правой части уравнения ставят знак «плюс», т. к. концентрации этих веществ увеличиваются.

Единицами измерения скорости химических реакций являются моль/с, моль/(л · с) или моль/(л · мин).

Скорость химической реакции зависит от природы, концентрации реагирующих веществ, давления (для газов), температуры и наличия катализатора. На практике чаще всего приходится влиять на скорость, изменяя концентрации реагирующих веществ. Зависимость между скоростью химической реакции и концентрациями реагирующих веществ выражается законом действующих масс: скорость простой химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации математически описывается кинетическим уравнением. Поэтому согласно закону действующих масс для простой реакции $aA + bB = cC + dD$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k[A]^a[B]^b, \quad (18)$$

где V — скорость химической реакции, моль/(л · с); $[A]$ — концентрация вещества A , моль/л; $[B]$ — концентрация вещества B , моль/л; k — константа скорости реакции; a и b — коэффициенты в уравнении реакции.

Закон действующих масс справедлив только для простых гомогенных реакций. В кинетическом уравнении в этом случае показатели степени совпадают с коэффициентами в химическом уравнении, поэтому при решении задач, в которых используются кинетические уравнения, все процессы будем считать простыми.

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, но не зависит от концентрации веществ. Концентрации твердых веществ в кинетическое уравнение реакции не входят. Например, для реакции $\text{CaO(т)} + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{т})$ кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$V = k[\text{CO}_2]. \quad (19)$$

Скорость химических реакций могут изменять катализаторы. Катализаторы — это вещества, которые, участвуя в химической реакции, изменяют ее скорость, оставаясь к концу реакции неизменными.

Многие химические реакции не заканчиваются полностью, т. к. полученные в результате реакции продукты взаимодействуют между собой, образуя опять исходные вещества. Таким образом, наряду с прямой реакцией протекает обратная реакция, и при равенстве скоростей прямой и обратной реакций в системе устанавливается **химическое равновесие**.

Химическое равновесие является динамическим равновесием, т. к. ни прямая, ни обратная реакции в состоянии равновесия не прекращаются, а идут с одинаковыми скоростями. В состоянии химического равновесия концентрации реагирующих веществ в системе остаются постоянными при сохранении одинаковых внешних условий. Эти концентрации называются равновесными концентрациями.

При установившемся химическом равновесии отношение произведения равновесных концентраций образующихся веществ к произведению равновесных концентраций веществ, вступающих в реакцию, является величиной постоянной и называется константой химического равновесия ($K_{x.p.}$). Например, в реакции $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ константа химического равновесия выражается уравнением

$$K_{x.p.} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]} \quad (20)$$

Численное значение константы химического равновесия характеризует выход продуктов реакции. Чем больше значение $K_{x.p.}$, тем больше выход продуктов реакции, и наоборот.

Константа химического равновесия зависит от температуры, но не зависит от исходных концентраций реагирующих веществ и от присутствия катализатора. Катализатор одновременно в равной степени ускоряет прямую и обратную реакции и поэтому уменьшает время достижения равновесия, но не влияет на смещение равновесия.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе.

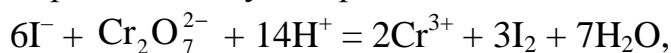
Константа равновесия может оказаться размерной или безразмерной величиной в зависимости от вида ее математического выражения.

При изменении внешних условий (температура, давление и концентрация) установившееся химическое равновесие нарушается и возникает новое состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется смещением или сдвигом равновесия.

Направление смещения равновесия определяется принципом французского ученого Ле-Шателье (1884 г.): если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие (изменить концен-

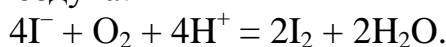
трацию, температуру, давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает это внешнее воздействие.

В химическом анализе особенно большое значение имеет изменение концентраций веществ. Так, при рассмотрении скорости реакций, используемых при анализе, необходимо учитывать концентрацию реагирующих веществ. В йодометрии используется реакция



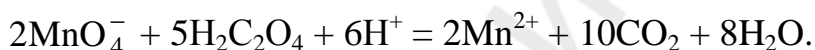
которая протекает медленно. Для увеличения ее скорости добавляют избыток йодида.

Скорость реакции необходимо учитывать и при хранении рабочих растворов. Например, при хранении растворов йодида происходит его окисление кислородом воздуха:



Для замедления процесса окисления йодидов в растворе снижают концентрацию ионов водорода.

Повышение температуры используют в химическом анализе для ускорения процесса, например, при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия:



При комнатной температуре эта реакция протекает со скоростью, недостаточной для определения ее компонентов. Скорость реакции возрастает при повышении температуры до 80–90 °С, чем и пользуются на практике.

В аналитической химии также учитывают влияние катализаторов на скорость химической реакции. В реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия катализатором служат ионы Mn^{2+} , являющиеся одним из продуктов реакции. Эта реакция относится к типу автокаталитических. Присутствие катализатора может играть и отрицательную роль. При хранении рабочих растворов KMnO_4 образуется соединение оксид марганца (IV) MnO_2 , которое является катализатором реакции разложения перманганата калия:



Для предотвращения изменения концентрации раствора KMnO_4 соединение MnO_2 надо удалить из сферы реакции.

Тестовый самоконтроль № 2 по теме «Элементы химической кинетики»

1. В каких единицах может выражаться скорость химической реакции:
- | | |
|---|---|
| а) моль · л ⁻¹ с ⁻¹ ; | в) моль · с ⁻¹ ; |
| б) моль · л ⁻¹ ; | г) моль · л ⁻¹ мин ⁻¹ ? |

2. Считая реакцию $2\text{Cr}(\text{т}) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{CrCl}_3(\text{т})$ простой, укажите кинетическое уравнение:

- а) $V = k[\text{Cr}]^2[\text{Cl}_2]^3$; в) $V = k[2\text{Cr}] [3\text{Cl}_2]$;
б) $V = k[3\text{Cl}_2]$; г) $V = k[\text{Cl}_2]^3$.

3. Для какой реакции зависимость скорости от концентрации описывается уравнением $V = k[\text{O}_2]$:

- а) $\text{C}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$;
б) $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г})$;
в) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$;
г) $4\text{Al}(\text{т}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$?

4. Во сколько раз увеличится скорость простой прямой реакции в системе $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$, если увеличить концентрацию исходных веществ в 2 раза:

- а) в 2; б) 4; в) 6; г) 8?

5. Как изменится скорость простой реакции $A(\text{т}) + B(\text{г}) = AB(\text{т})$ при увеличении давления в 4 раза:

- а) не изменится; в) возрастет в 16 раз;
б) возрастет в 8 раз; г) возрастет в 4 раза?

6. Какие факторы влияют на скорость химической реакции:

- а) природа реагирующих веществ;
б) концентрация реагирующих веществ;
в) температура;
г) присутствие катализатора?

7. Для гомогенной реакции $A + B \rightarrow C$, протекающей в объеме, равном 3 л, количество вещества A за 5 с изменилось с 5 до 2 моль. Укажите среднее значение скорости реакции по этому реагенту:

- а) $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$; в) $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$;
б) $0,2 \text{ л}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$; г) $12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$.

8. Простая гомогенная реакция между веществами A и B протекает по уравнению $A + 2B \rightarrow C$. Концентрация вещества A равна 1,5 моль/л, а B — 3 моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4. Укажите значение скорости химической реакции в начальный момент:

- а) $2,7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$; в) $1,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$;
б) $5,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$; г) $2,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$.

9. Растворение цинка в соляной кислоте будет замедляться:

- а) при увеличении концентрации кислоты;
б) раздроблении цинка;
в) повышении температуры;
г) разбавлении кислоты.

Задача 2. Определите, как изменится скорость простой реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$, если:

- а) увеличить давление в системе в 3 раза;
- б) уменьшить объем системы в 3 раза;
- в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

Решение. До изменения давления, объема системы и концентрации NO скорость реакции выражалась уравнением $V_0 = k[\text{NO}]_0^2[\text{O}_2]_0$. Вследствие увеличения давления в системе в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет тоже в 3 раза. Следовательно, теперь

$$V_1 = k(3[\text{NO}]_0)^2 3[\text{O}_2]_0 = k \cdot 27[\text{NO}_2]_0^2 [\text{O}_2]_0.$$

Сравнивая выражения для V_0 и V_1 , находим, что скорость реакции возрастает в 27 раз, т. е. $V_1 = 27V_0$.

Уменьшение объема системы в 3 раза эквивалентно увеличению давления в системе в 3 раза, следовательно, скорость реакции в этом случае тоже возрастет в 27 раз. При повышении концентрации NO в 3 раза скорость реакции станет равна: $V_2 = k(3[\text{NO}]_0)^2[\text{O}_2]_0 = k \cdot 9[\text{NO}]_0^2 [\text{O}_2]_0$.

Сравнивая скорости V_0 и V_2 , находим, что скорость реакции возрастет в 9 раз, т. е. $V_2 = 9V_0$.

Ответ: а) и б) возрастет в 27 раз; в) возрастет в 9 раз.

Задача 3. Константа химического равновесия реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ равна 9. Определите концентрации продуктов реакции C и D после установления равновесия, если концентрации исходных веществ были 1 моль/л.

Решение. Пусть к моменту установления равновесия образовалось X моль каждого из продуктов C и D . Из уравнения реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ видно, что из 1 моль вещества A или B может образоваться 1 моль продукта C или D . Если к моменту установления химического равновесия образовалось X моль каждого из продуктов, то равновесная концентрация исходных веществ станет равной $1 - X$ моль. Запишем $K_{\text{х.р.}}$ для этой реакции и подставим значения равновесных концентраций каждого из веществ:

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{X \cdot X}{(1-X)(1-X)} = \frac{X^2}{X^2 - 2X + 1} = 9.$$

После математических преобразований получаем следующее уравнение: $8X^2 - 18X + 9 = 0$. Оно представляет собой неприведенное полное квадратное уравнение $ax^2 + bx + c = 0$, которое решается по формуле

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Решая это уравнение, получаем два значения концентрации: $X_1 = 1,5$, $X_2 = 0,75$. Исходные концентрации веществ A и B равны 1 моль/л, поэтому

концентрации продуктов реакции не могут быть больше 1 моль/л. Следовательно, значение X_1 не удовлетворяет условию задачи, и действительным ответом является значение X_2 . Ответ: 0,75 моль/л.

Задача 4. Смешали 1 л 2 М раствора вещества A и 1 л 4 М раствора вещества B . Спустя некоторое время в растворе установилось равновесие и образовались новые вещества C и D согласно уравнению реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$. Найдите равновесные концентрации веществ C и D , если $K_{x.p.}$ равна 8,44.

Решение. После смешивания растворов их концентрация уменьшится в 2 раза и станет равной: $[A] = \frac{2 \cdot 1}{2} = 1$ (моль/л); $[B] = \frac{4 \cdot 1}{2} = 2$ (моль/л).

Пусть в момент равновесия образовалось X моль веществ C и D , тогда концентрация вещества A станет $1 - X$ моль, а концентрация вещества B — $2 - X$ моль. Запишем $K_{x.p.}$ для этой реакции и подставим значения равновесных концентраций каждого из веществ:

$$K_{x.p.} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{X \cdot X}{(1 - X)(2 - X)} = \frac{X^2}{X^2 - 3X + 2} = 8,44.$$

После математических преобразований получаем квадратное уравнение $7,44X^2 - 25,32X + 16,88 = 0$. Решая его, получаем: $X_1 = 2,49$, $X_2 = 0,91$. Так как по условию задачи имеем лишь 1 моль/л одного из исходных веществ, то ни при каких условиях нельзя получить больше 1 моль/л ни одного из продуктов реакции. В этом случае только значение X_2 будет удовлетворять условию задачи.

Ответ: 0,91 моль/л.

Задачи

1. Гомогенная простая реакция между веществами A и B выражается уравнением $A + 2B \rightarrow C$. Начальные концентрации реагентов составляют: $[A]_0 = 0,3$ моль/л; $[B]_0 = 0,5$ моль/л. Константа скорости равна 0,4. Найдите начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества A уменьшится на 0,1 моль/л.

Ответ: 0,03 и 0,0072 моль/(л · с).

2. Найдите значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при концентрациях веществ A и B , равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, скорость реакции составляет 0,005 моль/(л · с).

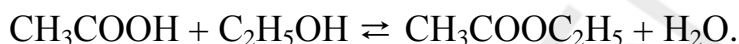
Ответ: 0,1 л/(моль · с).

3. Согласно уравнению $2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$ тиосульфат-ион окисляется йодом. Если тиосульфат-ион вступает в реакцию со скоростью

0,008 моль/(л · с), то какова скорость потребления йода? С какой скоростью образуются тетраионат-ионы $S_4O_6^{2-}$ и йодид-ионы в этом растворе? Объясните почему.

Ответ: 0,004 моль/(л · с); 0,004 моль/(л · с); 0,008 моль/л.

4. Для получения этилового эфира уксусной кислоты было взято 0,4 моль уксусной кислоты и 0,2 моль этилового спирта. Через 50 мин реакции в реакционной смеси осталось 0,316 моль кислоты, через 150 мин — 0,288 моль. Рассчитайте состав исходной смеси после 50 и 150 мин реакции, а также среднюю скорость реакции в промежутке времени 50–150 мин, если реакция протекает по уравнению



Ответ: 0,084 и 0,116 моль; 0,112 и 0,088 моль; $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/мин.

5. Начальные концентрации йодида калия и нитрата свинца равны соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Рассчитайте, как изменится скорость простой реакции $2KI + Pb(NO_3)_2 = PbI_2 \downarrow + 2KNO_3$, если уменьшить концентрацию исходных веществ в 2 раза?

Ответ: уменьшится в 8 раз.

6. Как изменится скорость простой реакции $2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 \downarrow + 2NaNO_3$, если концентрацию тиосульфата натрия уменьшить в 10 раз? Начальные концентрации растворов $AgNO_3$ и $Na_2S_2O_3$ равны соответственно 0,006 и 0,5 моль/л.

Ответ: уменьшится в 10 раз.

7. Равновесие реакции $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ при некоторых условиях устанавливается тогда, когда концентрации участвующих в ней веществ становятся равными (в моль/л): $[C_2H_5OH] = 0,5$; $[CH_3COOH] = 0,5$; $[CH_3COOC_2H_5] = 1,5$; $[H_2O] = 1,5$. Определите константу химического равновесия.

Ответ: 9.

8. В реакции $2C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O$ установилось равновесие, когда концентрация диэтилсульфата стала равной 30 % от исходной концентрации этилового спирта. Рассчитайте константу химического равновесия, если исходные концентрации этилового спирта и серной кислоты равны соответственно 1 и 0,5 моль/л.

Ответ: 3,375.

9. Определите равновесную концентрацию уксусной кислоты в реакции $CH_3OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$, если константа химического равновесия при некоторых условиях равна 4. Исходные концентрации метилового спирта и уксусной кислоты равны соответственно 2 и 2,8 моль/л.

Ответ: 1,275 моль/л.

Глава 3. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вода является растворителем для многих веществ. Это объясняется полярным характером молекул воды и способностью ее молекул образовывать химические связи с другими молекулами.

3.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Процесс распада электролитов на ионы под действием растворителя называется электролитической диссоциацией.

Различают сильные и слабые электролиты. В водных растворах сильные электролиты полностью распадаются на ионы, слабые — не полностью, поэтому в растворах сильных электролитов находятся только ионы, а растворы слабых электролитов содержат ионы и недиссоциированные молекулы. Величина, которая показывает, какая доля растворенных молекул распалась на ионы, называется степенью электролитической диссоциации. Степень электролитической диссоциации α равна отношению числа молекул n , которые распались на ионы, к общему числу растворенных молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N} 100 \%. \quad (21)$$

Степень диссоциации определяют в долях единицы или в процентах. Например, $\alpha = 0,9$, или 90 %. Если $\alpha = 90 \%$, то это означает, что из 100 растворенных молекул на ионы распадается 90. У сильных электролитов степень диссоциации равна 1 (100 %), у слабых электролитов она меньше 1 (или меньше 100 %).

Большинство растворимых солей являются сильными электролитами. К сильным электролитам относятся и соли, практически нерастворимые в воде (BaSO_4 , AgCl и др.). Их растворы всегда очень разбавлены, но молекул в них нет, а есть только свободные ионы, концентрация которых незначительна.

К сильным кислотам относятся HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI и др., к слабым — HNO_2 , H_2S , H_2CO_3 и почти все органические кислоты.

К сильным основаниям относятся основания щелочных металлов (NaOH , KOH) и некоторых щелочно-земельных металлов, такие как Ba(OH)_2 и Ca(OH)_2 . К слабым основаниям относятся NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и все органические основания.

Вода — очень слабый электролит, и в незначительной степени она диссоциирует на ионы: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации раствора, температуры, присутствия одноименного иона и других факторов.

Для характеристики слабых электролитов применяют константу диссоциации K_d (прил. 2), которая в отличие от степени диссоциации α не зависит от концентрации раствора, но зависит от температуры, природы растворителя и электролита. В растворах слабых электролитов, вследствие их неполной диссоциации, устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. К этому равновесию можно применить закон действующих масс и записать выражение константы химического равновесия. Например, для диссоциации уксусной кислоты



константа химического равновесия имеет вид

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (22)$$

Константа химического равновесия для диссоциации слабых электролитов называется константой диссоциации. Она характеризует способность данной кислоты или основания распадаться на ионы: чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее данный электролит. Вместо константы диссоциации K_d часто используют ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком: $\text{p}K_d = -\lg K_d$. Например, для уксусной кислоты $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$, соответственно $\text{p}K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$. Значение $\text{p}K_d$ называется показателем константы диссоциации.

Между константой и степенью диссоциации существует соотношение, которое называют законом разведения Оствальда (1888 г.):

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C(X), \quad (23)$$

где $C(X)$ — концентрация раствора электролита X , моль/л.

Для растворов слабых электролитов $\alpha \ll 1$, тогда величиной α в знаменателе пренебрегают, а уравнение (23) принимает вид:

$$K_d \approx \alpha^2 C(X), \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C(X)}} \quad (24)$$

Из уравнения (24) видно, что с увеличением концентрации α уменьшается, т. к. величина K_d при данной температуре остается постоянной величиной; при уменьшении концентрации электролита в растворе степень его диссоциации увеличивается.

Для растворов сильных электролитов вместо истинной концентрации введено понятие о кажущейся концентрации, которая называется активностью. Под активностью электролита X понимают концентрацию ионов в растворе данного электролита с учетом влияния взаимодействия ионов, гидратации ионов и других эффектов. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a(X) = f(X)C(X), \quad (25)$$

где $a(X)$ — активность иона, моль/л; $C(X)$ — истинная (аналитическая) концентрация раствора, моль/л; $f(X)$ — коэффициент активности (величина безразмерная).

Коэффициент активности $f(X)$ характеризует отклонение раствора с концентрацией $C(X)$ от поведения раствора при бесконечном разведении, т. е. в отсутствие межионных взаимодействий. При применении понятия активности степень диссоциации в случае сильных электролитов называется кажущейся, т. к. они диссоциируют на ионы практически полностью.

Закон действующих масс становится применимым к растворам сильных электролитов, если под действующими массами понимать именно активности ионов. Для уравнения реакции в общем виде $mA + nB = qC + pD$ закон действующих масс выражается формулой

$$K_{x.p.} = \frac{a^q(C) \cdot a^p(D)}{a^m(A) \cdot a^n(B)}. \quad (26)$$

Мерой электростатического взаимодействия всех присутствующих в растворе ионов служит ионная сила раствора I , которая равна:

$$I = 0,5(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots), \quad (27)$$

где C_1, C_2, \dots — концентрации каждого из присутствующих ионов, моль/л; а z_1, z_2, \dots — заряды ионов.

Коэффициент активности данного иона одинаков во всех растворах с равной ионной силой и приблизительно одинаков у всех ионов, имеющих одну и ту же величину заряда. В очень разбавленных растворах электролитов $f \approx 1$. В разбавленных растворах, ионная сила которых равна или меньше 0,01, коэффициент активности данного иона определяется из уравнения

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{I}. \quad (28)$$

Тестовый самоконтроль № 3 по теме «Электролитическая диссоциация»

1. В каком ряду содержатся два электролита и два неэлектролита:
 - а) ацетон, поваренная соль, диэтиловый эфир, этанол;
 - б) медный купорос, керосин, вода, ацетон;
 - в) хлорид калия, гидроксид меди, этанол, бензин;
 - г) белильная известь, гашеная известь, глицерин, песок?
2. Укажите формулы веществ, которые распадаются на ионы при растворении в воде:
 - а) $C_6H_{12}O_6$;
 - б) $FeSO_4$;
 - в) $NaHSO_4$;
 - г) C_6H_6 .
3. В каких группах веществ все три электролита являются сильными:
 - а) CH_3COOH , $MgCl_2$, KOH ;
 - б) H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 ;
 - в) $Ba(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, HI ;
 - г) $NaHCO_3$, $HClO_4$, $CsOH$?

4. Укажите формулы электролитов, образующих при диссоциации в качестве катионов только катионы металла:

- а) CH_3COOK ; б) KHCO_3 ; в) $\text{Ba}(\text{OH})\text{NO}_3$; г) NH_4Cl .

5. Какие электролиты при диссоциации в водном растворе образуют ионы водорода:

- а) гидроксид аммония; в) гидрокарбонат калия;
б) гидроксид алюминия; г) гидроксид цинка?

6. Определите степень диссоциации электролита, если из каждых 250 растворенных молекул электролита 100 распадаются на ионы:

- а) 2,5; б) 0,4; в) 40 %; г) 250 %.

7. Укажите формулы веществ, которые в водных растворах распадаются на ионы полностью или частично:

- а) CH_3COOH ; б) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$; в) H_2O ; г) KOH .

8. Укажите формулы веществ, которые в водном растворе диссоциируют ступенчато:

- а) K_2S ; б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; г) H_3PO_4 .

9. Концентрация каких ионов наибольшая в растворе ортофосфорной кислоты:

- а) PO_4^{3-} ; б) HPO_4^{2-} ; в) H^+ ; г) H_2PO_4^- ?

10. Какие факторы усилят диссоциацию уксусной кислоты:

- а) повышение температуры; в) разбавление раствора водой;
б) подкисление раствора; г) подщелачивание раствора?

11. Укажите факторы, смещающие равновесие реакции диссоциации $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ вправо:

- а) подкисление раствора; в) подщелачивание раствора;
б) повышение температуры; г) добавление в раствор ионов Ba^{2+} .

12. Концентрация какого из ионов, формулы которых приведены ниже, наименьшая в растворе ортофосфорной кислоты:

- а) HPO_4^{2-} ; б) PO_4^{3-} ; в) H^+ ; г) H_2PO_4^- ?

13. Концентрация какого иона наибольшая в растворе гидрокарбоната натрия:

- а) Na^+ ; б) HCO_3^- ; в) CO_3^{2-} ; г) H^+ ?

14. Концентрация каких частиц наибольшая в насыщенном растворе сероводорода:

- а) H_2S ; б) H^+ ; в) S^{2-} ; г) HS^- ?

15. Концентрация каких частиц максимальна в разбавленном растворе серной кислоты:

- а) H^+ ; б) SO_4^{2-} ; в) H_2SO_4 ; г) HSO_4^- ?

16. Как изменится константа диссоциации уксусной кислоты при разбавлении раствора в 4 раза:

- а) увеличится в 2 раза; в) не изменится;
б) уменьшится в 2 раза; г) уменьшится в 4 раза?

17. Как изменится степень диссоциации пропионовой кислоты при разбавлении раствора в 4 раза:

- а) увеличится в 2 раза; в) не изменится;
б) уменьшится в 2 раза; г) увеличится в 4 раза?

18. Степень диссоциации уксусной кислоты в растворе увеличивается:

- а) при добавлении ацетата натрия; в) добавлении HCl ;
б) нагревании раствора; г) разбавлении раствора.

19. Укажите величину, которая характеризует диссоциацию слабого электролита и не зависит от его концентрации:

- а) константа гидролиза;
б) степень диссоциации;
в) константа диссоциации;
г) отношение количества растворенного электролита к общей массе раствора.

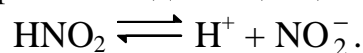
20. Какие факторы влияют на степень электролитической диссоциации:

- а) температура;
б) природа растворителя;
в) концентрация растворенного в воде вещества;
г) природа растворенного в воде вещества?

Эталоны решения задач

Задача 1. Определите степень диссоциации (в %) азотистой кислоты в растворе, содержащем 0,15 моль ионов NO_2^- и 1 моль молекул.

Решение. Запишем уравнения диссоциации азотистой кислоты:



Согласно уравнению диссоциации 1 моль азотистой кислоты дает при диссоциации 1 моль ионов NO_2^- , тогда 0,15 моль кислоты дадут 0,15 моль ионов NO_2^- и 0,15 моль ионов H^+ . Общее количество азотистой кислоты в растворе равно сумме количеств диссоциированных и недиссоциированных молекул кислоты:

$$N_{\text{общ.}}(\text{HNO}_2) = n_{\text{недис.}}(\text{HNO}_2) + n_{\text{дис.}}(\text{HNO}_2) = 1 + 0,15 = 1,15 \text{ (моль)}.$$

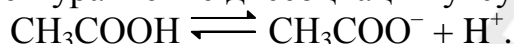
Рассчитаем степень диссоциации азотистой кислоты:

$$\alpha(\text{HNO}_2) = \frac{n_{\text{дис.}}(\text{HNO}_2)}{N_{\text{общ.}}(\text{HNO}_2)} 100 \% = \frac{0,15}{1,15} 100 = 13 (\%).$$

Ответ: 13 %.

Задача 2. Определите константу диссоциации уксусной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/л, если концентрация ионов H^+ и CH_3COO^- равна 0,00136 моль/л.

Решение. Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Из уравнения диссоциации уксусной кислоты видно, что при диссоциации 1 моль кислоты образуется 1 моль каждого из ионов, следовательно, продиссоциировало 0,00136 моль кислоты. Вычитая эту концентрацию из общей концентрации кислоты, узнаем концентрацию недиссоциированных молекул уксусной кислоты: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 0,00136 = 0,09864$ (моль/л). Подставляем известные величины в формулу (22):

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,00136 \cdot 0,00136}{0,09864} = 1,88 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $1,88 \cdot 10^{-5}$.

Задача 3. Определите константу диссоциации уксусной кислоты, если известно, что ее степень диссоциации в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/л равна 1,36 %.

Решение. Найдем концентрацию ионов H^+ и CH_3COO^- в данном растворе по формуле (21): $[\text{H}^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 \cdot 0,0136 = 0,00136$ (моль/л). Затем, как и в задаче 2, находим K_d по формуле (22).

Ответ: $1,88 \cdot 10^{-5}$.

Задача 4. Определите концентрацию ионов H^+ и H_2PO_4^- в растворе фосфорной кислоты с ее молярной концентрацией 0,1 моль/л, если константа диссоциации по первой ступени K_1 равна $7,1 \cdot 10^{-3}$.

Решение. Диссоциация фосфорной кислоты по первой ступени протекает согласно уравнению $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$. В этом случае константа диссоциации K_1 запишется:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}.$$

Обозначим концентрацию каждого из ионов через x , поскольку из одного моля фосфорной кислоты по первой ступени образуется одинаковая концентрация ионов H^+ и H_2PO_4^- . Вычислим концентрацию недиссоциированных молекул фосфорной кислоты по первой ступени. Она равна $0,1 - x$ моль. Подставим равновесные концентрации в выражение K_1 :

$$K_1 = \frac{x^2}{0,1 - x} = 7,1 \cdot 10^{-3}, \text{ или } x^2 + 7,1 \cdot 10^{-3}x - 0,71 \cdot 10^{-3} = 0.$$

Решая квадратное уравнение, получим:

$$x = [\text{H}^+] = -\frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(-7,1 \cdot 10^{-3})^2}{4} + 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Концентрация иона H_2PO_4^- практически определяется диссоциацией H_3PO_4 по I ступени. Следовательно, $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Ответ: $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Задача 5. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Определите степень диссоциации уксусной кислоты в ее растворе с молярной концентрацией 0,2 моль/л.

Решение. Между константой и степенью диссоциации слабого электролита существует соотношение (23). Так как уксусная кислота является слабым электролитом, то степень диссоциации $\alpha \ll 1$, и значением α в знаменателе соотношения (23) пренебрегают. В этом случае используют

выражение (24): $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = \sqrt{0,9 \cdot 10^{-4}} = 0,95 \cdot 10^{-2} = 0,0095,$

или $0,0095 \cdot 100 = 0,95$ (%).

Ответ: 0,95 %.

Задачи

1. Сколько молей ионов водорода и сколько ионов водорода образуется при полной диссоциации 2 моль серной кислоты?

Ответ: 4 моль; $2,4 \cdot 10^{24}$ ионов.

2. Сколько молей ионов натрия и хлора образуется при полной диссоциации 2 моль хлорида натрия?

Ответ: 2 моль Na^+ ; 2 моль Cl^- .

3. Сколько молей ионов бария и гидроксид-ионов образуется при полной диссоциации 2 моль гидроксида бария?

Ответ: 2 моль Ba^{2+} ; 4 моль OH^- .

4. Сколько молей ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} образуется при полной диссоциации 0,02 моль сульфата алюминия?

Ответ: 0,04 моль Al^{3+} ; 0,06 моль SO_4^{2-} .

5. Сколько молей ионов K^+ и PO_4^{3-} образуется при полной диссоциации 0,5 моль фосфата калия?

Ответ: 1,5 моль K^+ ; 0,5 моль PO_4^{3-} .

6. Определите количество ионов SO_4^{2-} в растворе, содержащем 17,4 г сульфата калия. Сульфат калия диссоциирует полностью.

Ответ: 0,1 моль.

7. Определите количество ионов Al^{3+} в растворе, содержащем 34,2 г сульфата алюминия. Сульфат алюминия диссоциирует полностью.

Ответ: 0,2 моль.

8. Степень диссоциации одноосновной кислоты HA равна 20 %. Определите количество анионов A^- в растворе, содержащем 0,4 моль кислоты HA .

Ответ: 0,08 моль.

9. Степень диссоциации двухосновной кислоты H_2A по первой ступени равна 70 %, по второй — 10 %. Определите количество анионов HA^- в растворе, содержащем 2 моль H_2A .

Ответ: 1,26 моль.

10. Степень диссоциации основания $\text{R}(\text{OH})_2$ по первой ступени равна 80 %, по второй — 20 %. Определите количество ионов ROH^+ в растворе, содержащем 4 моль основания.

Ответ: 2,56 моль.

11. Определите степень диссоциации (в %) одноосновной кислоты HA в растворе, содержащем 0,6 моль ионов и 0,8 моль молекул.

Ответ: 27 %.

12. Определите степень диссоциации уксусной кислоты, если после растворения 12 г кислоты в воде содержание ее частиц (недиссоциированных молекул уксусной кислоты, а также ионов H^+ и CH_3COO^-) составляет $1,219 \cdot 10^{23}$.

Ответ: 1,25 %.

13. Определите концентрацию ионов H^+ и CN^- в 0,2 М растворе циановодородной кислоты, если ее константа диссоциации равна $7,2 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

14. Вычислите степень диссоциации 0,2 М раствора циановодородной кислоты, если ее константа диссоциации равна $7,2 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: $6,0 \cdot 10^{-5}$.

15. Степень диссоциации 0,1 М раствора гидроксида аммония равна 1,33 %. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов и константу диссоциации.

Ответ: $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $1,76 \cdot 10^{-5}$.

16. Слабое основание ROH имеет степень диссоциации 2 % в 0,1 М растворе. Определите его степень диссоциации в 0,001 М растворе.

Ответ: 18 %.

17. Определите степень диссоциации азотистой кислоты HNO_2 в 0,12 М растворе, если ее константа диссоциации при 25 °С равна $5,1 \cdot 10^{-4}$. Значение $1 - \alpha$ принять за единицу.

Ответ: 6,5 %.

18. Определите константу диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе, если концентрация ионов водорода и ацетат-ионов равна 0,00132 моль/л. Ответ: $1,72 \cdot 10^{-5}$.

19. В 1,028 М водном растворе гидроксида аммония концентрация гидроксид-ионов равна 0,00425 моль/л. Вычислите степень и константу диссоциации гидроксида аммония. Значение $1 - \alpha$ принять за единицу. Ответ: 0,413 %; $1,75 \cdot 10^{-5}$.

20. Вычислите молярную концентрацию уксусной кислоты, если ее константа и степень диссоциации соответственно равны $1,75 \cdot 10^{-5}$ и 1,36 %. Ответ: 0,093 М.

21. Вычислите степень диссоциации йодноватой кислоты HIO_3 в 0,5 М растворе, если концентрация ионов водорода равна 0,03 моль/л. Ответ: 0,06.

22. Рассчитайте, как изменится степень диссоциации 0,2 М водного раствора азотистой кислоты HNO_2 при разбавлении водой в 2 раза. Константа диссоциации азотистой кислоты равна $4 \cdot 10^{-4}$. Ответ: увеличится в 1,4 раза.

23. Раствор уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,2 М разбавили водой в 10 раз. Как изменилась при этом степень диссоциации кислоты? Ответ: увеличилась в 3,2 раза.

24. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,6 М растворе бромноватистой кислоты HBrO , приняв константу диссоциации равной $2,1 \cdot 10^{-9}$. Ответ: $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

25. Раствор азотистой кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л имеет степень диссоциации 6,6 %. Рассчитайте константу диссоциации кислоты. Ответ: $4,66 \cdot 10^{-4}$.

26. Вычислите концентрацию ионов водорода и нитрит-ионов в растворе азотистой кислоты с ее молярной концентрацией 0,2 моль/л. Константа диссоциации кислоты равна $4,5 \cdot 10^{-4}$. Ответ: $9,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

27. Рассчитайте ионную силу раствора хлорида кальция с его молярной концентрацией 0,03 моль/л. Ответ: 0,09.

28. Рассчитайте ионную силу раствора, полученного при смешивании равных объемов 0,005 М сульфата меди и 0,01 М хлорида железа (III). Ответ: 0,08.

29. Рассчитайте ионную силу раствора, полученного при растворении 0,24 г металлического натрия в 100 мл воды. Ответ: 0,104.

30. Рассчитайте ионную силу раствора сульфата натрия с молярной концентрацией 0,4 моль/л после подкисления его серной кислотой с молярной концентрацией 0,01 моль/л.

Ответ: 1,23.

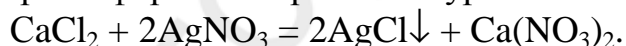
3.2. ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

В водных растворах электролитов все реакции протекают между ионами. Такие реакции называют ионными, а уравнения этих реакций — ионными уравнениями.

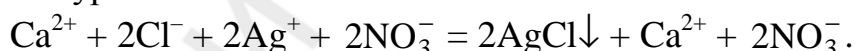
При составлении ионных уравнений в виде ионов записывают формулы сильных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HI и другие), сильных оснований (щелочи: NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 и другие), растворимых в воде солей (NaBr , KNO_3 , BaCl_2 и другие). В виде молекул записывают формулы воды, слабых кислот (H_2CO_3 , H_2SO_3 , CH_3COOH , HNO_2), слабых и малорастворимых оснований (NH_4OH , Cu(OH)_2 , Fe(OH)_3), практически нерастворимых солей (BaSO_4 , AgCl , CaCO_3 , FeS и другие) и амфотерных гидроксидов (Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cr(OH)_3). Формулы газов (NH_3 , SO_2 , CO_2 , H_2S), оксидов металлов и неметаллов (Na_2O , CaO , P_2O_5 , SiO_2) записывают тоже в виде молекул.

Реакции обмена в растворах электролитов идут до конца (необратимо) при следующих условиях:

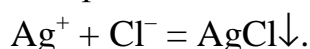
1. **Образование осадка.** Реакция между хлоридом кальция и нитратом серебра в молекулярной форме изображается уравнением



Если диссоциированные вещества написать в виде ионов, то получим полное ионное уравнение

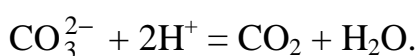
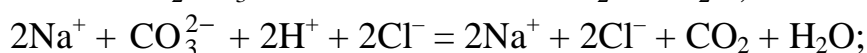


Сократив одинаковые ионы в обеих частях уравнения (ионы Ca^{2+} и нитрат-ионы NO_3^-), получим сокращенное ионное уравнение

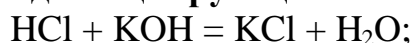


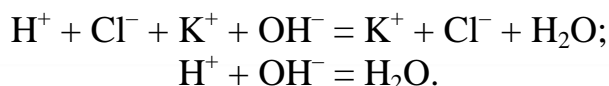
Из уравнения видно, что, если в растворе имеются ионы серебра Ag^+ и ионы хлора Cl^- , они не остаются свободными, а, соединяясь, образуют осадок AgCl . Таким образом, сокращенное ионное уравнение показывает, какие ионы участвуют в реакции.

2. **Выделение газа:**



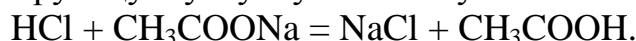
3. **Образование малодиссоциирующего вещества:**



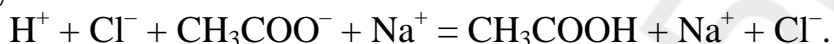


Ионное уравнение реакции нейтрализации при взаимодействии кислот и оснований — это реакция между ионами водорода и гидроксид-ионами с образованием воды.

При взаимодействии соляной кислоты с ацетатом натрия ионы водорода H^+ соляной кислоты соединяются с ацетат-ионами CH_3COO^- и образуют малодиссоциирующую уксусную кислоту:



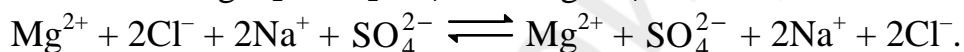
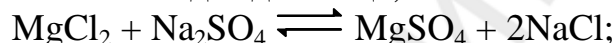
Сильные электролиты HCl , CH_3COONa и NaCl записывают в виде ионов, а уксусная кислота является слабым электролитом и существует в виде молекул:



Ионы натрия и хлора в реакции не участвуют, поэтому сокращенное ионное уравнение имеет вид:



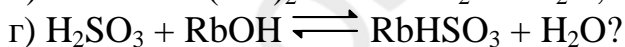
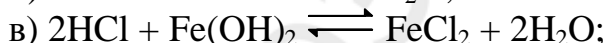
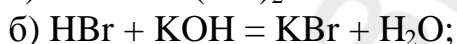
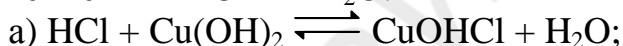
Если в растворе нет ионов, которые могут взаимодействовать между собой, то реакция обмена не идет до конца, т. е. является обратимой:



Уравнения таких реакций обмена не пишут.

Тестовый самоконтроль № 4 по теме «Ионные уравнения реакций»

1. Какая из следующих реакций выражается сокращенным ионным уравнением $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$:



2. Какие ионы электролитов не участвуют в реакции взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой:



3. Какие ионы могут находиться в растворе одновременно в значительных количествах:



4. Какие уравнения реакций описываются одинаковым сокращенным ионным уравнением:

- а) $\text{CuCl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KCl}$;
- б) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} (\text{газ}) \rightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{HCl}$;
- в) $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- г) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?

5. Укажите схемы неосуществимых в водном растворе реакций:

- а) хлорид калия + нитрат натрия \rightarrow ;
- б) хлорид меди (II) + гидроксид калия \rightarrow ;
- в) хлорид меди (II) + разбавленная серная кислота \rightarrow ;
- г) нитрат меди (II) + соляная кислота \rightarrow .

6. Укажите схемы реакций, которые в водном растворе протекают практически необратимо:

- а) $\text{KHS} + \text{HCl} \rightarrow$; в) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$;
- б) $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; г) $\text{KNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$.

7. Какая пара ионов участвует в образовании осадка при сливании растворов нитрата бария и сульфата калия:

- а) Ba^{2+} и NO_3^- ; в) K^+ и NO_3^- ;
- б) Ba^{2+} и SO_4^{2-} ; г) K^+ и SO_4^{2-} ?

8. Какие пары ионов можно использовать при составлении молекулярных уравнений, которым отвечает сокращенное ионное уравнение $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

- а) K^+ и S^- ; б) Na^+ и NO_3^- ; в) NH_4^+ и Cl^- ; г) Ca^{2+} и SO_4^{2-} ?

9. В какой паре оба иона не принимают участия в образовании осадка для реакции, протекающей по схеме $\text{FeCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{KCl}$:

- а) Cl^- и Fe^{2+} ; б) Cl^- и OH^- ; в) Fe^{2+} и OH^- ; г) Cl^- и K^+ ?

10. Какие пары ионов можно использовать при составлении молекулярного уравнения, которому отвечает сокращенное ионное уравнение $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$:

- а) SO_4^{2-} и K^+ ; б) K^+ и Br^- ; в) NH_4^+ и Cl^- ; г) NO_3^- и Ba^{2+} ?

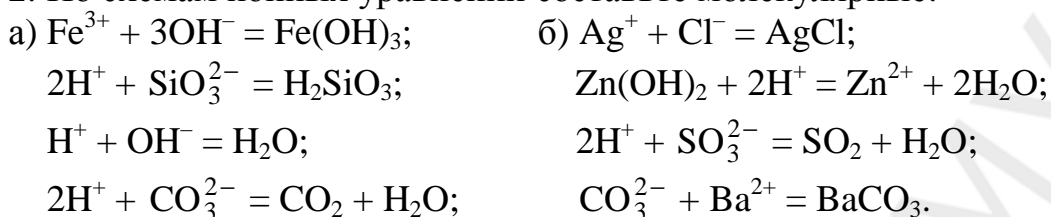
Задачи

1. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами:

- а) хлорида магния и нитрата серебра;
- б) гидроксида натрия и сульфата железа (III);
- в) нитрата бария и сульфата калия;

- г) гидроксида калия и серной кислоты;
 д) карбоната натрия и азотной кислоты.

2. По схемам ионных уравнений составьте молекулярные:



3.3. Диссоциация воды. Водородный показатель pH

Вода является слабым амфотерным электролитом, и в очень незначительной степени она диссоциирует по схеме $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Этот процесс характеризуется константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}. \quad (29)$$

Запишем это выражение по-другому:

$$K_d[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (30)$$

Концентрация молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ может рассматриваться как практически постоянная величина, т. к. вода существует почти исключительно в виде недиссоциированных молекул. Обозначив $K_d[\text{H}_2\text{O}]$ через новую постоянную $K_{\text{H}_2\text{O}}$, получим: $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. (31)

Произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ в воде и водных растворах является постоянной величиной при постоянной температуре. Эта величина называется ионным произведением воды. При 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$, т. е.

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (32)$$

Растворы веществ, в которых $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, называются нейтральными. В кислых растворах концентрация H^+ будет больше 10^{-7} моль/л, в щелочных — меньше 10^{-7} моль/л. Пользуясь выражением (32), можно вычислить концентрацию H^+ , если известна концентрация OH^- , и наоборот. С увеличением температуры ионное произведение воды возрастает.

Концентрацию водородных ионов и гидроксид-ионов удобнее выражать через их отрицательные логарифмы и обозначать соответственно pH и pOH. Величину pH называют водородным показателем, pOH — гидроксильным: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Прологарифмируем выражение (32) и после соответствующих преобразований получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (33)$$

Тогда в нейтральных растворах $\text{pH} = \text{pOH} = 7$, в кислых растворах $\text{pH} < 7$, а в щелочных растворах $\text{pH} > 7$.

Качественно реакцию среды и рН водных растворов электролитов определяют с помощью индикаторов.

Индикаторы — это вещества, которые обратимо изменяют свой цвет в зависимости от среды растворов, т. е. от рН раствора.

На практике чаще всего применяют индикаторы лакмус, фенолфталеин и метиловый оранжевый (метиловый оранжевый). Они изменяют свою окраску в малом интервале значений рН: лакмус — в интервале рН от 5,0 до 8,0; фенолфталеин — от 8,2 до 10,0; метиловый оранжевый — от 3,1 до 4,4. Применяют также универсальную индикаторную бумагу, с помощью которой определяют рН в широком интервале от 0 до 14.

Тестовый самоконтроль № 5 по теме «Ионное произведение воды. Водородный показатель»

1. Какова среда раствора, если концентрация ионов водорода равна 10^{-3} моль/л:

- а) кислая; б) нейтральная; в) щелочная?

2. Укажите концентрацию ионов водорода в водном растворе (моль/л), если концентрация гидроксид-ионов равна 10^{-12} моль/л:

- а) 10^{-6} ; б) 2; в) 10^{-2} ; г) 10^2 .

3. Укажите концентрацию гидроксид-ионов в водном растворе (моль/л), если концентрация ионов водорода равна 10^{-6} моль/л:

- а) 8; б) 10^{-8} ; в) 10^8 ; г) 10^{-6} .

4. Как изменится концентрация гидроксид-ионов при добавлении в воду немного соляной кислоты:

- а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится?

5. Выберите правильные утверждения: при разбавлении раствора гидроксида аммония в 4 раза

- а) степень диссоциации основания увеличится;
б) константа диссоциации основания не изменится;
в) рН раствора уменьшится;
г) концентрация раствора уменьшится в 4 раза.

6. Какова окраска индикатора фенолфталеина в растворе, рН которого меньше 7:

- а) малиновая; б) оранжевая; в) желтая; г) бесцветная?

7. Укажите значение ионного произведения воды при 25 °С:

- а) 10^{-9} ; б) 10^{-14} ; в) 10^{-10} ; г) 10^{-12} .

8. При каких значениях рН метиловый оранжевый окрашивается в желтый цвет:

- а) 3; б) 7; в) 8; г) 10?

9. Молярная концентрация азотной кислоты в растворе равна 0,01 моль/л. Какие значения имеют рН и рОН этого раствора (коэффициенты активности равны 1):

- а) рН = 2 и рОН = 12; в) рН = 1 и рОН = 13;
б) рН = 12 и рОН = 2; г) рН = 13 и рОН = 1?

10. рОН желудочного сока равен 13. Чему равна концентрация ионов водорода в этой жидкости (моль/л):

- а) 1; б) 0,1; в) 0,01; г) 10^{-13} ?

Эталоны решения задач

Задача 1. Определите концентрацию гидроксид-ионов при 22 °С, если концентрация ионов водорода равна $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ионное произведение воды при этой температуре — $0,81 \cdot 10^{-14}$.

Решение. $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

$$\text{Отсюда } [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{0,81 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,32 \cdot 10^{-11} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/л).}$$

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Задача 2. Концентрация ионов водорода H^+ в растворе равна $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите рН и рОН раствора.

Решение. Вычисляем рН раствора:

$$\text{рН} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(4 \cdot 10^{-5}) = -(\lg 4 - 5\lg 10) = -0,6 + 5 = 4,4.$$

рОН раствора вычисляем по формуле (33): $\text{рОН} = 14 - 4,4 = 9,6$.

Ответ: рН = 4,4; рОН = 9,6.

Задача 3. Вычислите рН раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,003 моль/л.

Решение. Запишем уравнение диссоциации азотной кислоты: $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$. Азотная кислота диссоциирует полностью, и концентрация ионов водорода равна 0,003 моль/л. Вычисляем рН:

$$\text{рН} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(3 \cdot 10^{-3}) = -(\lg 3 + \lg 10^{-3}) = -0,48 + 3 = 2,52.$$

Ответ: 2,52.

Задача 4. Вычислите концентрацию ионов водорода, если рН раствора равен 6,72.

Решение. $\text{рН} = -\lg[\text{H}^+]$, тогда запишем: $\lg[\text{H}^+] = -\text{рН} = -6,72 = \overline{7,28}$.

Потенцируем выражение $\overline{7,28}$, т. е. находим по таблице антилогарифмов то число, от которого был взят логарифм:

$\lg[\text{H}^+] = -7 + 0,28; [\text{H}^+] = 1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л,
где 1,9 — число, найденное по таблице антилогарифмов.

Ответ: $1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Задача 5. Вычислите pH раствора муравьиной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л, если ее степень диссоциации равна 0,03.

Решение. Находим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = C \cdot \alpha = 0,03 \cdot 0,01 = 0,0003 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Определяем pH раствора:

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] &= -\lg(3 \cdot 10^{-4}) = -(\lg 3 + \lg 10^{-4}) = -(\lg 3 - 4 \lg 10) = \\ &= -0,48 + 4 = 3,52. \end{aligned}$$

Ответ: 3,52.

Задача 6. Какую массу гидроксида натрия следует взять для получения 500 мл его водного раствора с pH = 12?

Решение. Вычислим концентрацию гидроксид-ионов в растворе с pH = 12. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, или $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH} = -12$. Тогда $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ моль/л, т. к. основание десятичных логарифмов равно 10. Из ионного произведения воды (32) определяем концентрацию гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Из схемы диссоциации гидроксида натрия $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ видно, что при образовании 10^{-2} моль/л гидроксид-ионов будет диссоциировать такое же число молей гидроксида натрия. Вычислим число молей гидроксида натрия в 500 мл его раствора с известной концентрацией OH^- -ионов, равной 10^{-2} моль/л: $n(\text{NaOH}) = 0,5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-3}$ (моль).

Масса требуемого гидроксида натрия равна:

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 0,2 \text{ (г)}.$$

Ответ: 0,2 г.

Задача 7. Вычислите значение pH раствора, полученного путем разбавления водой 50 мл 1 М раствора гидроксида калия до 1 л.

Решение. При разбавлении водой 50 мл 1 М раствора KOH до 1 л концентрация раствора уменьшится в 20 раз (100 : 50) и станет равной $\frac{1}{20} = 0,05$ М. При диссоциации 1 моль сильного электролита KOH образуется 1 моль гидроксид-ионов: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$. Следовательно, концентрация гидроксид-ионов тоже будет равна 0,05 моль/л. Известно, что $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, т. е. $\text{pOH} = -\lg 0,05 = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 2 - 0,7 = 1,3$. Тогда pH раствора равен: $14 - 1,3 = 12,7$.

Ответ: 12,7.

Задачи

Примечание. При решении задач считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К.

1. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 4,32. Ответ: $4,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, если рН равен 4,5. Ответ: $3,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови больше, чем в спинномозговой жидкости, если рН крови равен 7,36, а рН спинномозговой жидкости — 7,53. Ответ: приблизительно в 1,5 раза.

4. Вычислите рН и рОН раствора серной кислоты, если в 1 л раствора содержится 0,049 г H_2SO_4 (фактор эквивалентности H_2SO_4 равен $\frac{1}{2}$).
Ответ: рН = 3; рОН = 11.

5. Вычислите рН раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,001 моль/л и степенью диссоциации 0,134.
Ответ: 3,87.

6. Вычислите рН раствора гидроксида аммония с молярной концентрацией 0,01 моль/л и степенью диссоциации 0,042.
Ответ: 10,62.

7. Какое значение рН имеет раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 0,00275 моль/л? Ответ: 2,56.

8. Вычислите рН и рОН раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,0035 моль/л. Ответ: рН = 2,46; рОН = 11,54.

9. Как изменится рН раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л при разбавлении этого раствора в 10 раз?
Ответ: увеличится от 2 до 3.

10. Вычислите молярную концентрацию раствора азотной кислоты, если рН этого раствора равен 3,26.
Ответ: $5,49 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

11. Концентрация свободных ионов водорода желудочного сока равна 0,047 моль/л. Вычислите рН желудочного сока.
Ответ: 1,33.

12. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л объемом 10 мл разбавили водой до 1 л. Как изменилось значение рН раствора? Ответ: изменилось от 0 до 2.

13. Как изменится рН 1 л воды при добавлении к ней 0,001 моль гидроксида натрия? Изменением объема пренебречь.

Ответ: изменится от 7 до 11.

14. Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л объемом 1 мл разбавили водой до 100 мл. Как изменилось значение рН раствора кислоты?

Ответ: увеличилось от 1 до 3.

15. Как изменится рН воды, если к ее 1 л прилить 0,049 г серной кислоты. Фактор эквивалентности серной кислоты равен $\frac{1}{2}$.

Ответ: уменьшится от 7 до 3.

16. Как изменится рН среды при добавлении 30 мл раствора гидроксида натрия с его молярной концентрацией 0,2 моль/л к 300 мл воды?

Ответ: увеличится на 5,26 единиц рН.

17. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе соляной кислоты с молярной концентрацией 0,003 моль/л и рН раствора.

Ответ: 0,003 моль/л; рН = 2,52.

18. Вычислите степень диссоциации молочной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л, концентрацию ионов водорода и рН раствора кислоты, если ее константа диссоциации K_d равна $1,38 \cdot 10^{-4}$.

Ответ: $\alpha = 0,037$; $[H^+] = 0,0037$ моль/л; рН = 2,43.

19. Смешали 10 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л и 40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,005 моль/л. Вычислите рН образовавшегося раствора после окончания реакции.

Ответ: 11,3.

20. Рассчитайте концентрацию и рН раствора, полученного при смешивании 500 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,001 моль/л и 500 мл раствора гидроксида кальция с молярной концентрацией 0,0005 моль/л.

Ответ: 10^{-3} моль/л; рН = 11.

21. К 10 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/л прилили 40 мл воды. Рассчитайте концентрацию гидроксид-ионов в полученном растворе и его рН.

Ответ: $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН = 11,3.

22. Раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/л объемом 10 мл разбавили водой до 50 мл. К полученному раствору прилили 5 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л. Вычислите рН раствора после добавления кислоты.

Ответ: 7.

23. Определите рН раствора, в 1 л которого содержится 0,74 г гидроксида кальция $Ca(OH)_2$.

Ответ: 12,3.

24. Вычислите pH раствора, полученного при сливании 10 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л и 10 мл раствора H₂SO₄ с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Ответ: 12,7.

25. Какие объемы двух растворов с pH = 1 и pH = 2 необходимо смешать для получения 500 мл раствора с pH = 1,3.

Ответ: 222,22 и 277,78 мл.

Глава 4. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

В аналитической химии очень часто используют буферные растворы. Буферными называют растворы, pH которых практически не изменяется при их разбавлении или при добавлении к ним небольших количеств кислот и оснований.

Буферные растворы могут быть четырех типов:

1. Слабая кислота и ее соль. Например, ацетатный буферный раствор CH₃COOH + CH₃COONa.

2. Слабое основание и его соль. Например, аммиачный буферный раствор NH₄OH + NH₄Cl.

3. Раствор двух кислых солей. Например, фосфатный буферный раствор NaH₂PO₄ + Na₂HPO₄. В этом случае соль NaH₂PO₄ играет роль слабой кислоты.

4. Аминокислотные и белковые буферные растворы.

pH и pOH буферных растворов зависят от величины константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения концентраций компонентов. Эта зависимость выражается уравнениями

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}} - \lg \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})} \quad (34)$$

или
$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{о}} - \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}, \quad (35)$$

где $\text{p}K_{\text{к}}$ и $\text{p}K_{\text{о}}$ — показатели константы диссоциации соответствующей кислоты и основания; $C(\text{кислоты})$ — концентрация кислоты; $C(\text{основания})$ — концентрация основания; $C(\text{соли})$ — концентрация соли.

При приготовлении буферного раствора с одинаковой концентрацией кислоты (основания) и соли pH или pOH такого раствора численно равняется $\text{p}K_{\text{к}}$ или $\text{p}K_{\text{о}}$, т. к. $\frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})} = 1$ или $\frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} = 1$. Изменяя соотношение между концентрациями кислоты (основания) и соли, можно получить серию растворов с различной концентрацией ионов водорода, т. е. с различными значениями pH.

Способность буферных растворов поддерживать рН практически постоянным является ограниченной. Любой буферный раствор практически сохраняет постоянство рН только до прибавления некоторого определенного количества кислоты или щелочи. Способность буферного раствора противодействовать смещению рН измеряется буферной емкостью. Эта величина характеризуется количеством молей H^+ или OH^- соответственно сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить величину его рН на единицу.

Буферные растворы широко применяются в качественном и количественном анализе для создания и поддержания определенного значения рН среды при проведении реакций. Так, ионы Ba^{2+} отделяют от ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} осаждением дихромат-ионами $Cr_2O_7^{2-}$ в присутствии ацетатного буферного раствора. При определении многих катионов металлов с помощью трилона Б методом комплексонометрии используют аммиачный буферный раствор ($NH_4OH + NH_4Cl$).

Тестовый самоконтроль № 6 по теме «Буферные растворы»

1. При сливании каких водных растворов с 300 мл 0,1 М раствора CH_3COOH будут образовываться буферные системы (обратите внимание на продукты реакций):

- а) 250 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 ;
- б) 250 мл 0,4 М раствора CH_3COOK ;
- в) 100 мл 0,2 М раствора $NaOH$;
- г) 250 мл 0,2 М раствора $NaOH$?

2. При сливании каких водных растворов с 250 мл 0,2 М раствора NaH_2PO_4 будут образовываться буферные системы (обратите внимание на продукты реакций):

- а) 250 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 ;
- б) 250 мл 0,4 М раствора CH_3COOK ;
- в) 100 мл 0,2 М раствора $NaOH$;
- г) 250 мл 0,2 М раствора $NaOH$?

3. Какие факторы определяют рН фосфатной буферной системы:

- а) соотношение количеств гидро-и дигидрофосфатов натрия в растворе;
- б) способность к диссоциации фосфорной кислоты по II ступени (K_2);
- в) способность к диссоциации фосфорной кислоты по I ступени (K_1);
- г) температура?

4. Даны два формиатных буферных раствора. В первом концентрации обоих компонентов равны 0,1 моль/л; во втором концентрации обоих компонентов равны 1 моль/л. Выберите правильные утверждения для этих растворов:

- а) концентрация ионов H^+ в первом растворе в 10 раз меньше, чем во втором растворе;
- б) первый раствор менее эффективно поддерживает постоянство рН среды по сравнению со вторым раствором;
- в) второй раствор менее эффективно поддерживает постоянство рН среды по сравнению с первым раствором;
- г) рН первого раствора приблизительно равен рН второго раствора.

5. Чему равен рН буферного раствора, в 10 л которого содержится 0,3 моль HCOONa и 0,03 моль HCOOH , если $\text{p}K(\text{HCOOH}) = 3,75$ (здесь и в последующих тестах считать коэффициенты активности ионов равными единице, а температуру равной 298 К):

- а) 4,75; б) 3,75; в) 2,75; г) 5,75?

6. К 1 л буферного раствора, содержащего по 1 моль Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , добавили 0,07 моль NaOH . Чему равен рН раствора после добавления щелочи ($\text{p}K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$):

- а) 8,76; б) 6,74; в) 5,66; г) 7,55?

7. Укажите буферные растворы, которые способны эффективно поддерживать постоянство рН среды для раствора, рН которого равен 4:

- а) фосфатный буфер, $\text{p}K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$;
- б) бензоатный буфер, $\text{p}K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,2$;
- в) формиатный буфер, $\text{p}K(\text{HCOOH}) = 3,75$;
- г) аммиачный буфер, $\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$.

8. Какие факторы влияют на величину рН буферной смеси:

- а) добавление глюкозы;
- б) константа диссоциации кислоты (основания);
- в) температура;
- г) соотношение концентраций компонентов?

9. Какие буферные системы поддерживают постоянство рН плазмы крови:

- а) белковая; в) гидрокарбонатная;
- б) гемоглобиновая и оксигемоглобиновая; г) фосфатная?

10. Какие буферные системы поддерживают постоянство рН среды в эритроцитах:

- а) ацетатная; в) гидрокарбонатная;
- б) фосфатная; г) гемоглобиновая и оксигемоглобиновая?

Эталонные решения задач

Задача 1. К 2 л раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л добавили 49,2 г ацетата натрия. Вычислите pH полученного буферного раствора.

Решение. Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты и ее соли: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$; $\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$.

Вычисляем концентрацию ацетата натрия в растворе:

$$C_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COONa})}{M(\text{CH}_3\text{COONa}) \cdot V} = \frac{50}{82 \cdot 2} = 0,3 \text{ (моль/л)}.$$

Пользуясь уравнением (34), вычисляем pH ацетатного буферного раствора: $\text{pH} = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{0,1}{0,3} = 4,75 + 0,48 = 5,23$.

Ответ: 5,23.

Задача 2. Чему равен pH буферного раствора, содержащего в 1 л по 0,1 моль гидроксида аммония и хлорида аммония? Как изменится pH при разбавлении раствора водой в 10 раз?

Решение. Согласно уравнению (35) вычисляем pOH аммиачного буферного раствора: $\text{pOH} = 4,74 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,74$.

Поскольку $\text{pOH} + \text{pH} = 14$, то pH раствора равен:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,74 = 9,26.$$

При разбавлении раствора в 10 раз концентрации соли и основания уменьшаются также в 10 раз:

$$\text{pOH} = 4,74 - \lg \frac{0,01}{0,01} = 4,74; \text{pH} = 14 - 4,74 = 9,26.$$

Ответ: 9,26; pH не изменится.

Примечание. В действительности величина pH при разбавлении несколько меняется (в нашем случае возрастает приблизительно на 0,07 единицы, что зависит от изменения коэффициентов активности ионов в связи с уменьшением ионной силы раствора при разбавлении).

Задача 3. К 16 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 прилили 40 мл 0,04 М раствора NaH_2PO_4 . Вычислите pH полученного буферного раствора, если $K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,2 \cdot 10^{-8}$. Как изменится pH этого раствора при приливании к нему 6 мл 0,1 М раствора HCl?

Решение. В фосфатном буферном растворе роль кислоты выполняет ион H_2PO_4^- , диссоциирующий по схеме $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$.

Так как константа диссоциации этого процесса мала, можно считать, что концентрация H_2PO_4^- равна концентрации NaH_2PO_4 , а концентрация HPO_4^{2-} — концентрации Na_2HPO_4 . Согласно уравнению (34) pH этой буферной системы запишется:

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) - \lg \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}, \text{ или } \text{pH} = -\lg K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

После смешивания растворов исходные концентрации изменяются. Тогда новые концентрации NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 соответственно равны:

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = \frac{C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{раствора } \text{NaH}_2\text{PO}_4)}{V(\text{буферного раствора})},$$

$$[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = \frac{C_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{раствора } \text{Na}_2\text{HPO}_4)}{V(\text{буферного раствора})},$$

$$C_{\text{M}}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{раствора } \text{NaH}_2\text{PO}_4) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,04 \cdot 0,4 = 0,0016;$$

$$C_{\text{M}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)_{\text{исх.}} \cdot V(\text{раствора } \text{Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,016 \cdot 0,1 = 0,0016.$$

$$\text{Тогда } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) \cdot V(\text{буферного раствора})}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) \cdot V(\text{буферного раствора})} = \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}.$$

Отсюда

$$\text{pH} = -\lg(6,2 \cdot 10^{-8}) + \lg \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 7,21 + \lg \frac{0,0016}{0,0016} = 7,21 + \lg 1 = 7,21.$$

При добавлении 6 мл 0,1 М раствора HCl (что составляет 0,0006 моль) добавленная кислота прореагирует с 0,0006 моль Na_2HPO_4 с образованием 0,0006 моль NaH_2PO_4 : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HCl} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$.

В результате этого количество Na_2HPO_4 уменьшится на 0,0006 моль: $n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,0016 - 0,0006 = 0,0010$ (моль), а количество NaH_2PO_4 увеличится на 0,0006 моль: $n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,0016 + 0,0006 = 0,0022$ (моль).

Значение pH раствора после приливания соляной кислоты равно:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg(6,2 \cdot 10^{-8}) + \lg \frac{n(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}{n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)} = 7,21 + \lg \frac{0,0010}{0,0022} = \\ &= 7,21 + \lg 0,45 = 7,21 - 0,35 = 6,86. \end{aligned}$$

$$\Delta \text{pH} = 7,21 - 6,86 = 0,35.$$

Ответ: 7,21; pH уменьшится на 0,35 единиц pH.

Задача 4. Сколько миллилитров 0,5 М раствора хлорида аммония NH_4Cl надо прилить к 100 мл 0,5 М раствора гидроксида аммония, чтобы получить буферный раствор, pH которого равен 9,26?

Решение. Находим pOH аммиачного буферного раствора:

$$\text{pOH} = 14 - 9,26 = 4,74.$$

Из формулы (35) определяем величину $\lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})}$:

$$\lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} = pK_o - pOH = 4,74 - 4,74 = 0.$$

Если $\lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} = 0$, то $\frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} = 1$.

Вычисляем число молей гидроксида аммония в данной буферной смеси:

в 1000 мл — 0,5 моль NH_4OH ;

в 100 мл — x моль NH_4OH ;

$$x_{\text{осн.}} = \frac{100 \cdot 0,5}{1000} = 0,05 \text{ (моль } \text{NH}_4\text{OH в 100 мл раствора)}.$$

Определяем число молей соли в системе:

$$\frac{C(\text{основания})}{C(\text{соли})} = 1; C(\text{соли}) = \frac{C(\text{основания})}{1} = \frac{0,05}{1} = 0,05 \text{ (моль)}.$$

Определяем объем 0,5 М раствора хлорида аммония:

в 1000 мл — 0,5 моль NH_4Cl ;

в x мл — 0,05 моль NH_4Cl ;

$$x_{\text{осн.}} = \frac{1000 \cdot 0,05}{0,5} = 100 \text{ (мл)}.$$

Ответ: 100 мл.

Задачи

Примечание. При решении задач считать коэффициенты активности ионов в растворе равными единице, а температуру равной 298 К.

1. Наибольшее значение рН у буферного раствора, для приготовления которого взяты (ответ подтвердите расчетами):

а) 5 мл 0,01 М раствора CH_3COOH и 5 мл 0,01 М раствора CH_3COONa ;

б) 5 мл 0,05 М раствора CH_3COOH и 5 мл 0,05 М раствора CH_3COONa ;

в) 5 мл 0,1 М раствора CH_3COOH и 10 мл 0,1 М раствора CH_3COONa .

Ответ: у третьего буферного раствора.

2. Наибольшее значение рН у буферного раствора, для приготовления которого взяты (ответ подтвердите расчетами):

а) 9,1 мл 0,2 М раствора NH_4OH и 0,9 мл 0,2 М раствора NH_4Cl ;

б) 5,0 мл 0,2 М раствора NH_4OH и 5 мл 0,2 М раствора NH_4Cl ;

в) 0,9 мл 0,2 М раствора NH_4OH и 9,1 мл 0,2 М раствора NH_4Cl .

Ответ: у первого буферного раствора.

3. Раствор содержит 0,01 моль NH_4OH и 0,1 моль NH_4Cl . Чему равен pH этого раствора и как он изменится при добавлении к его 1 л 0,001 моль NaOH ?
Ответ: $\text{pH} = 8,26$; $\Delta\text{pH} = 0,05$.

4. При каком соотношении концентраций уксусной кислоты и ее натриевой соли можно получить буферный раствор с $\text{pH} = 6,76$?

Ответ: при соотношении концентраций соли и кислоты 100 : 1.

5. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 3,6 мл 0,2 М NH_4Cl и 2,4 мл 0,1 М раствора NH_4OH .
Ответ: 8,78.

6. Какие из перечисленных ниже веществ и в каких сочетаниях можно использовать для приготовления буферных растворов: NH_4OH , NaOH , CH_3COOH , HCl , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ?

7. Буферный раствор приготовили из 10 мл 0,1 М раствора NH_4OH и 2 мл 0,05 М раствора NH_4Cl . Рассчитайте pH полученного буферного раствора.
Ответ: 10,26.

8. Как изменится pH фосфатного буферного раствора, содержащего 100 мл 0,1 М раствора NaH_2PO_4 и 100 мл 0,3 М раствора Na_2HPO_4 , при добавлении 10 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия?

Ответ: $\Delta\text{pH} = 0,31$.

9. Каково будет соотношение концентраций растворов уксусной кислоты и ее натриевой соли, если pH такого раствора равен 3,76?

Ответ: соотношение концентраций соли и кислоты равно 1 : 10.

10. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 10 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты и 20 мл 0,2 М раствора ацетата калия. Как изменится pH буферного раствора при разбавлении его в два раза? Ответ подтвердите расчетами.
Ответ: 5,36; pH не изменится.

11. Как изменится pH буферного раствора, содержащего 0,2 ммоль NH_4OH и 0,02 ммоль NH_4Cl , при добавлении 9 мл 0,01 М раствора соляной кислоты?
Ответ: $\Delta\text{pH} = 1$.

12. Рассчитайте pH фосфатного буферного раствора, содержащего 100 мл 0,1 М раствора NaH_2PO_4 и 300 мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 .
Ответ: 7,69.

13. При каком соотношении концентраций соли и основания можно получить аммиачный буферный раствор с $\text{pH} = 8,26$?

Ответ: при соотношении концентраций соли и основания 10 : 1.

14. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего в 1 л 18,4 г муравьиной кислоты и 68 г формиата натрия. Как изменится pH раствора при его разбавлении водой в 20 раз?

Ответ: 4,15; pH практически не изменится.

15. Рассчитайте рН ацетатного буферного раствора, приготовленного из 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты и 200 мл 0,2 М раствора ацетата натрия. Как изменится рН этого буферного раствора при добавлении к нему 30 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия?

Ответ: 5,36; рН увеличится на 0,46 единиц рН.

16. Сколько миллилитров 0,25 М раствора ацетата калия следует прилить к 50 мл 1 М раствора уксусной кислоты для получения буферного раствора с рН = 3,0? Ответ: 3,6 мл.

17. Буферный раствор, состоящий из дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , приготовлен при соотношении солей 16 : 1 в молях. Рассчитайте рН приготовленного раствора.

Ответ: 6,0.

18. Сколько граммов безводного ацетата натрия следует добавить к 0,5 л 1 М раствора уксусной кислоты, чтобы рН раствора стал равным 4? Степень диссоциации соли равна 1. Ответ: 7,175 г.

19. Сколько граммов формиата натрия надо добавить к 200 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты НСООН для получения буферного раствора с рН = 3,32? Ответ: 1 г.

20. Рассчитайте рН раствора, содержащего в 0,5 л 3 г уксусной кислоты и 4,1 г ацетата натрия. Ответ: 4,76.

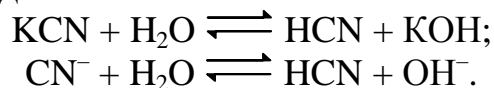
Глава 5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

В общем случае под гидролизом понимают реакцию разложения вещества водой (от греч. «гидро» — вода, «лизис» — разложение). Гидролизу могут подвергаться белки, жиры, углеводы, эфиры и другие вещества. В неорганической химии чаще всего встречаются с гидролизом солей.

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с молекулами воды, которое приводит к образованию слабых электролитов. В результате гидролиза солей их водные растворы показывают кислую, щелочную или нейтральную реакцию среды. Как известно, реакция среды зависит от концентрации ионов водорода H^+ или гидроксид-ионов OH^- .

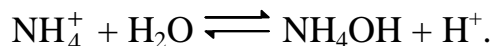
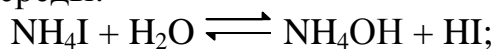
Гидролиз соли — это реакция, обратная реакции нейтрализации, поэтому каждую соль можно представить как соединение, образованное основанием и кислотой.

Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то в результате гидролиза в растворе образуются гидроксид-ионы и возникает щелочная реакция среды:

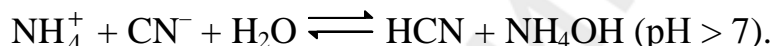
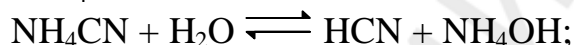
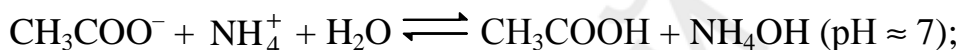
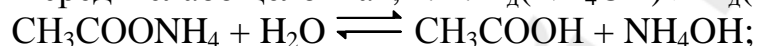


В этом случае гидролиз идет по аниону слабой кислоты.

При гидролизе соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, гидролиз идет по катиону слабого основания, и раствор приобретает кислую реакцию среды:

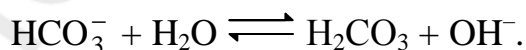
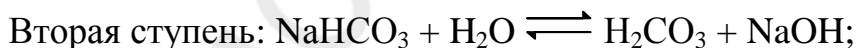
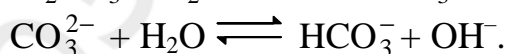


В случае солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз идет одновременно и по катиону, и по аниону. В зависимости от константы диссоциации продуктов гидролиза (кислоты и основания) реакция среды растворов таких солей может быть слабокислой, слабощелочной или нейтральной. Например, реакция среды в случае гидролиза ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ нейтральная, т. к. константы диссоциации CH_3COOH и NH_4OH равны. В случае же гидролиза соли цианида аммония NH_4CN реакция среды слабощелочная, т. к. $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) > K_d(\text{HCN})$.



Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Катионы и анионы этих солей не связываются с ионами H^+ и OH^- воды и в растворе не образуются молекулы слабых электролитов. Реакция среды растворов этих солей (например, NaCl) остается нейтральной.

Гидролиз соли может протекать ступенчато, если соль образована слабой многоосновной кислотой или слабым многокислотным основанием. Ступенчато гидролизуются соли K_2SiO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , Na_3PO_4 и другие. Например, гидролиз Na_2CO_3 может быть изображен в виде уравнений:



Продуктами первой ступени гидролиза является кислая соль гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и гидроксид натрия NaOH .

По второй ступени идет гидролиз кислой соли, которая образовалась по первой ступени. Продуктами второй ступени гидролиза карбоната натрия Na_2CO_3 являются гидроксид натрия и слабая угольная кислота H_2CO_3 . Гидролиз по второй ступени протекает в значительно меньшей степени, чем по первой ступени. Среда раствора соли карбоната натрия Na_2CO_3 щелочная ($\text{pH} > 7$), т. к. в растворе увеличивается концентрация гидроксид-ионов OH^- .

Для большинства солей процесс гидролиза обратим. В состоянии равновесия только часть растворенной соли гидролизуется. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза h , которую выражают в долях единицы или в %.

Степень гидролиза h измеряется отношением количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества:

$$h = \frac{n_{\text{г}}}{n_{\text{о}}}, \quad (36)$$

где $n_{\text{г}}$ — количество гидролизованной соли, моль; $n_{\text{о}}$ — общее количество растворенной соли, моль.

Например, если из каждых 3 моль соли, растворенной в воде, 0,015 моль подвергается гидролизу, то степень гидролиза равна:

$$0,015/3 = 0,005, \text{ или } 0,005 \cdot 100 = 0,5 (\%).$$

При гидролизе солей устанавливается динамическое химическое равновесие, которое подчиняется закону действующих масс, поэтому, изменяя концентрацию одного из реагирующих веществ, можно смещать равновесие влево или вправо.

Степень гидролиза соли зависит от природы соли, концентрации ее раствора и температуры. Повышение температуры раствора усиливает гидролиз соли, и равновесие смещается вправо. Понижение температуры ведет к ослаблению гидролиза. Влияние различных факторов на смещение равновесия гидролиза используется в аналитической химии для обнаружения отдельных ионов, регулирования кислотности и щелочности анализируемых растворов, разделения ионов при систематическом качественном анализе. Процесс гидролиза солей оказывает влияние на проведение количественного анализа, что используется при определении слабых кислот с помощью сильных оснований.

Необратимый гидролиз наблюдается в том случае, когда в результате гидролиза образуются малорастворимые или газообразные продукты, удаляющиеся из сферы реакции. Например, при гидролизе сульфида алюминия Al_2S_3 выделяется газ H_2S и образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. В результате соль Al_2S_3 в водных растворах существовать не может:



Тестовый самоконтроль № 7 по теме «Гидролиз солей»

1. В водных растворах каких солей реакция среды щелочная:
а) хлорида натрия; в) карбоната калия;
б) ацетата натрия; г) нитрата цинка?
2. В растворе какой соли самая высокая концентрация ионов водорода:
а) сульфата натрия; в) карбоната натрия;
б) хлорида натрия; г) хлорида цинка?

3. Растворы каких солей имеют нейтральную реакцию среды:
- а) хлорида аммония; в) ацетата аммония;
 б) ацетата натрия; г) хлорида калия?
4. Укажите, в растворах каких солей гидролиз не происходит:
- а) карбоната кальция; в) нитрата кальция;
 б) сульфида алюминия; г) хлорида калия.
5. При гидролизе каких солей образуются основные соли:
- а) хлорида аммония; в) нитрата цинка;
 б) ацетата кальция; г) хлорида железа (III)?
6. Какое ионное уравнение соответствует молекулярному уравнению реакции гидролиза $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3$:
- а) $\text{HCO}_3^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$;
 б) $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_4\text{OH}$;
 в) $\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$;
 г) $\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$?
7. Гидролиз какой соли описывается сокращенным ионным уравнением $\text{Fe}^{3+} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$:
- а) ацетата железа (III); в) гидрокарбоната железа (III);
 б) сульфида железа (III); г) хлорида железа (III)?
8. Какое молекулярное уравнение соответствует ионно-молекулярному уравнению реакции гидролиза $\text{HCO}_3^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$:
- а) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$;
 б) $\text{NaHCO}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$;
 в) $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{HOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3$;
 г) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$?
9. В растворах каких солей гидролиз происходит только по катиону:
- а) хлорида аммония; в) нитрата алюминия;
 б) сульфата натрия; г) карбоната калия?
10. В растворах каких солей гидролиз происходит только по аниону:
- а) ацетата натрия; в) хлорида алюминия;
 б) карбоната натрия; г) нитрата меди?
11. Какие соли в водном растворе гидролизуются и по катиону, и по аниону:
- а) нитрат аммония; в) ацетат аммония;
 б) гидросульфид аммония; г) фторид серебра?
12. В водных растворах каких солей среда щелочная:
- а) гидрокарбоната натрия; в) сульфида натрия;
 б) ацетата аммония; г) нитрата бария?

13. Какую окраску имеет лакмус в растворе нитрата меди (II):
 а) красную; б) фиолетовую; в) малиновую; г) синюю?
14. В водных растворах каких солей фенолфталеин малиновый:
 а) хлорида аммония; в) нитрата калия;
 б) карбоната натрия; г) сульфида калия?
15. Какова реакция среды в растворе сульфида натрия:
 а) кислая; б) щелочная; в) нейтральная?
16. Какие факторы смещают вправо равновесие реакции гидролиза
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$:
 а) добавление воды; в) подщелачивание раствора;
 б) охлаждение раствора; г) подкисление раствора?
17. Добавление каких веществ усилит гидролиз хлорида алюминия:
 а) воды; в) хлорида цинка;
 б) карбоната калия; г) сульфида натрия?
18. Укажите, как можно уменьшить гидролиз хлорида железа (III) в растворе:
 а) нагреванием раствора;
 б) охлаждением раствора;
 в) добавлением раствора соляной кислоты;
 г) добавлением хлорида железа (III).
19. Укажите названия солей, для которых подкисление раствора ослабляет гидролиз:
 а) хлорид меди (II); в) сульфит натрия;
 б) гидрокарбонат калия; г) нитрат аммония.
20. Какие факторы усиливают гидролиз как хлорида железа (III), так и хлорида аммония:
 а) подкисление раствора; в) нагревание раствора;
 б) добавление воды; г) подщелачивание раствора?

Задачи

1. Напишите по стадиям молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза следующих солей: FeCl_3 , CuSO_4 , AlCl_3 , Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_3PO_4 .
2. Известно, что при хранении растворов солей AlCl_3 и FeCl_3 наблюдается образование основных солей. Каким образом можно предотвратить этот процесс? Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей.

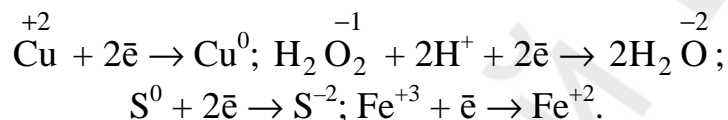
3. Приведите уравнения реакций гидролиза солей, которые используются для качественного обнаружения ионов.

Глава 6. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Реакции, при которых происходит частичный или полный переход электронов от одних атомов или ионов к другим, что сопровождается изменением степени окисления элементов в составе реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

Согласно электронной теории окислительно-восстановительных реакций (ОВ-реакций) процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом называется окислением: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{S}^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$.

Восстановление — это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом:



Окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление — окислением.

Вещества, атомы, молекулы или ионы которых отдают электроны, называются восстановителями. Восстановители имеют в своем составе элементы в низшей степени окисления и в процессе реакции окисляются. К ним относятся металлы, сероводород, хлороводород, йодоводород, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и другие.

Вещества, атомы, молекулы или ионы которых присоединяют электроны, называются окислителями. Окислители имеют в своем составе элементы в высшей степени окисления и в процессе реакции восстанавливаются. К ним относятся азотная кислота, серная кислота, перманганат калия KMnO_4 , оксид марганца (IV), дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, йодат натрия NaIO_3 , бромат натрия NaBrO_3 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорат калия KClO_3 , висмутат натрия NaBiO_3 и другие.

Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем.

Кроме окислителей и восстановителей имеются вещества, которые в зависимости от условий реакции могут присоединять или отдавать электроны и соответственно являются или окислителями, или восстановителями. Такие вещества содержат атомы элементов в промежуточной степени окисления.

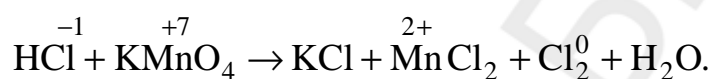
Окислительно-восстановительной двойственностью обладают: пероксид водорода $\overset{+1}{\text{H}_2}\overset{-1}{\text{O}_2}$, оксид серы (IV) $\overset{+4}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}_2}$, нитрит натрия $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{+3-2}{\text{NO}_2}$, сера S^0 .

Для составления уравнений ОВ-реакций чаще всего применяют метод электронного баланса и электронно-ионный метод (метод полуреакций).

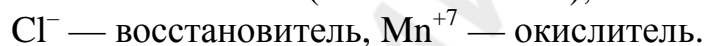
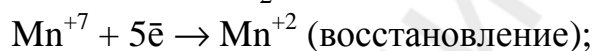
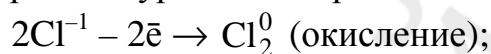
Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Для составления уравнения надо знать формулы исходных веществ и продуктов реакции. Продукты реакции определяются либо на основе эксперимента, либо на основе известных свойств элементов.

Рассмотрим применение этого метода на конкретных примерах.

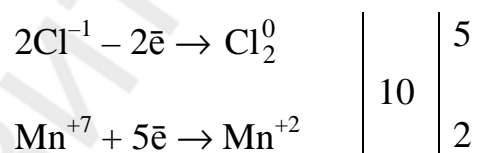
Пример 1: $\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Определим, атомы каких элементов изменили степени окисления. Указываем степени окисления над символами элементов:



Составляем электронные уравнения процессов окисления-восстановления:



В электронных уравнениях подбираем такие коэффициенты, чтобы число электронов, которое отдает восстановитель, было равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Находим наименьшее общее кратное между числом отданных и присоединенных электронов. Это число в данной реакции равно 10, его делят на число отданных и присоединенных электронов. Числа 2 и 5 являются коэффициентами для окислителя и восстановителя:

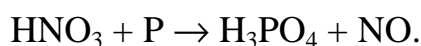


Подбираем коэффициенты перед формулами других веществ реакции:

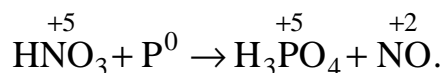


Правильность составления уравнения обычно проверяют по числу атомов кислорода в левой и правой частях уравнения.

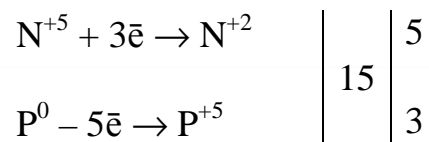
Пример 2. Составим схему реакции окисления фосфора разбавленной азотной кислотой:



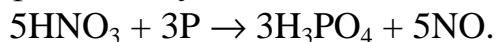
Определяем степень окисления окислителя и восстановителя:



Записываем электронные уравнения и находим наименьшее общее кратное для присоединенных и отданных электронов:



Расставляем коэффициенты у окислителя и восстановителя:



Подсчитываем число атомов водорода и кислорода в левой и правой частях уравнения. Находим, что в левой части 5 атомов водорода и 15 атомов кислорода, в правой части — 9 атомов водорода и 17 атомов кислорода. Следовательно, в реакции должны участвовать две молекулы воды. Пишем две молекулы воды в левой части уравнения:



Метод электронного баланса рекомендуется для уравнивания ОВ-реакций, протекающих в газовой или твердой фазах.

Для составления ОВ-реакций, протекающих в водных растворах, применяется электронно-ионный метод.

В электронно-ионном методе составляют две полуреакции. Одна из них — это окисление восстановителя, другая — восстановление окислителя. Эти две полуреакции складывают в общее уравнение. В этом методе степени окисления элементов в составе соединений не определяют. Электронно-ионный метод характеризует процессы, которые происходят в условиях протекания реакции. В растворе нет ионов S^{4+} , S^{6+} , Mn^{7+} , но есть ионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , MnO_4^- . Слабые электролиты, газы и практически нерастворимые вещества записывают в молекулярном виде.

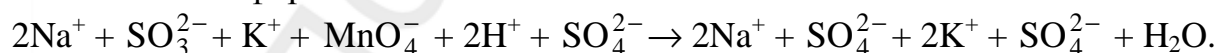
При протекании реакции в кислой среде в полуреакции могут быть только молекулы воды и H^+ -ионы, в щелочной среде — только молекулы воды и OH^- -ионы и в нейтральной — только молекулы воды.

Рассмотрим несколько примеров составления уравнений ОВ-реакций с помощью электронно-ионного метода.

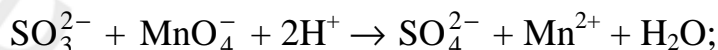
Пример 1 (кислая среда):



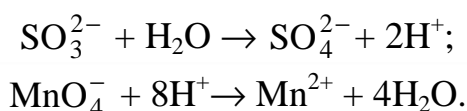
В ионной форме:



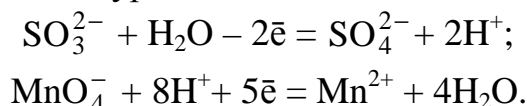
Из схемы реакции видно, что в окислении-восстановлении участвуют ионы:



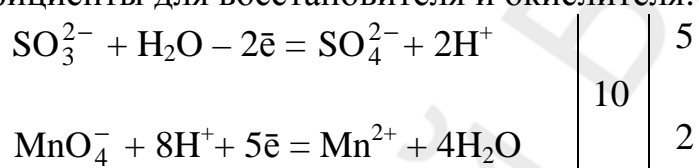
Составим ионные уравнения для каждой полуреакции, учитывая число атомов кислорода и водорода. Число атомов элементов в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым:



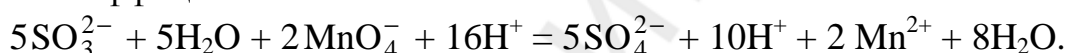
Составим электронные уравнения для каждой полуреакции, учитывая, что суммарный заряд в левой части уравнения должен быть равен суммарному заряду в правой части уравнения:



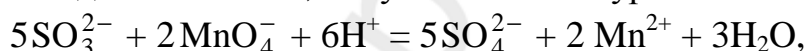
Общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем. Находим наименьшее общее кратное, на которое делятся 2 и 5. Это общее кратное равно 10. Находим коэффициенты для восстановителя и окислителя:



Суммируем электронно-ионные уравнения, предварительно умноженные на коэффициенты:



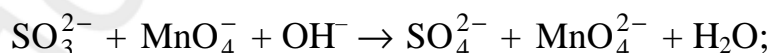
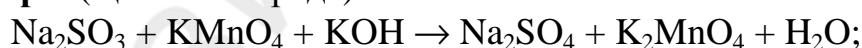
Сократив подобные члены, получают ионное уравнение:



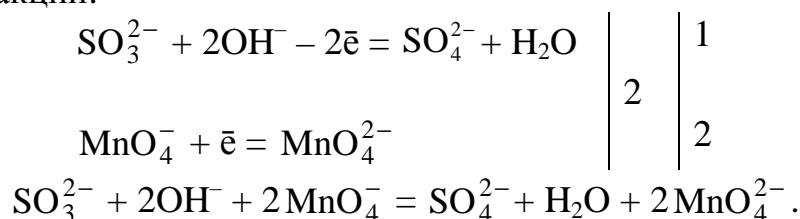
по которому составляют молекулярное уравнение реакции. Для этого к каждому аниону приписывают соответствующий катион, а к каждому катиону — соответствующий анион:



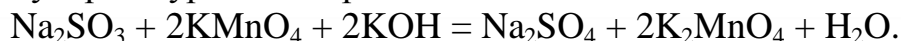
Пример 2 (щелочная среда):



Полуреакции:



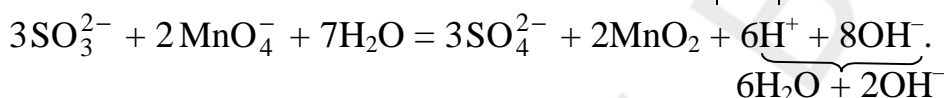
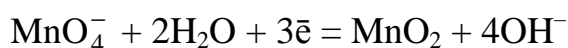
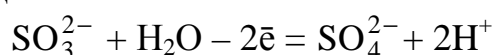
Молекулярное уравнение реакции:



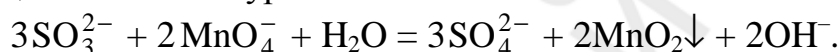
Пример 3 (нейтральная среда):



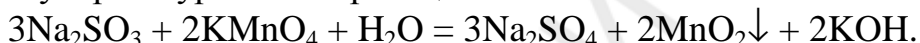
Полуреакции:



Сокращенное ионное уравнение:

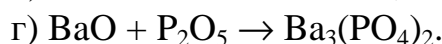
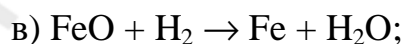
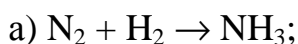


Молекулярное уравнение реакции:

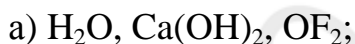


Тестовый самоконтроль № 8 **по теме «Реакции окисления-восстановления»**

1. Укажите схемы реакций соединения, в которых степени окисления элементов не изменяются:



2. В каком ряду степень окисления кислорода во всех соединениях равна -2 :



3. Что представляет превращение $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$:

а) окисление;

б) восстановление;

в) превращение без изменения степени окисления;

г) процесс образования катиона аммония?

4. Укажите степень окисления элемента серы в продуктах реакции окисления меди концентрированной серной кислотой:

а) $+6$ и $+2$;

б) $+4$ и $+8$;

в) $+6$ и $+4$;

г) $+6$ и 0 .

5. Вычислите значения степеней окисления атомов восстановителей до и после ОВ-реакции, протекающей по схеме $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:

- а) +5 до и +4 после; в) -3 и +2 до и +5 и +6 после;
б) +3 и -2 до и +5 и +6 после; г) +5 и -6 до и +3 и -2 после.

6. Какие соединения в реакциях с другими веществами проявляют только окислительные свойства:

- а) перманганат калия; в) йодоводород;
б) дихромат натрия; г) азотная кислота?

7. В каких процессах окислитель принимает 5 электронов:

- а) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
б) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; г) $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^{-1} + 3\text{H}_2\text{O}$?

8. Анион какой кислоты обладает только окислительными свойствами:

- а) азотистой; в) азотной;
б) йодоводородной; г) бромоводородной?

9. В каких из приведенных схем пероксид водорода ведет себя как восстановитель:

- а) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$;
б) $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$; г) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?

10. В каких парах оба вещества проявляют двойственные окислительно-восстановительные свойства:

- а) KMnO_4 и SO_3 ; в) SO_2 и N_2O_3 ;
б) S и HNO_2 ; г) H_2O_2 и HCl ?

11. Какие соединения проявляют двойственные окислительно-восстановительные свойства:

- а) азотная кислота; в) оксид серы (IV);
б) оксид серы (VI); г) азотистая кислота?

12. В каких процессах атомы хлора являются и окислителями, и восстановителями:

- а) $\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2$;
б) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$;
г) $\text{Cl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ca(OCl)}_2 + \text{H}_2\text{O}$?

13. Укажите процессы окисления:

- а) $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$; в) $2\text{O}^- \rightarrow \text{O}_2$;
б) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$; г) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$.

14. Что представляет процесс $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$:

- а) окисление; в) процесс без изменения степени окисления;
б) восстановление; г) процесс отдачи электронов?

15. Выберите процессы окисления:

- а) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$;
г) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

16. Как изменяется степень окисления элемента при окислении:

- а) повышается; б) понижается; в) остается без изменения?

17. Укажите схемы процессов восстановления:

- а) $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$;
б) $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$; г) $\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$.

18. Как изменяется степень окисления элемента при восстановлении:

- а) понижается; б) повышается; в) не изменяется?

19. Укажите схемы ОВ-реакций:

- а) $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; в) $\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$;
б) $\text{FeO} + \text{P} \rightarrow \text{Fe} + \text{P}_2\text{O}_5$; г) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$.

20. Между какими веществами не может протекать ОВ-реакция:

- а) сероводородом и йодоводородом;
б) сероводородом и оксидом серы (IV);
в) азотной и серной кислотами;
г) азотной кислотой и серой?

21. Какие процессы не являются окислительно-восстановительными:

- а) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}(\text{OH})_2$;
в) $\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2$;
г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$?

22. Чему равна сумма коэффициентов в левой части ОВ-реакции, протекающей по схеме $\text{NaCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$:

- а) 12; б) 10; в) 11; г) 13?

23. Наименьшее общее кратное число отданных и принятых электронов для ОВ-реакции, протекающей по схеме $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$, равно:

- а) 8; б) 24; в) 28; г) 4.

24. В какой реакции степень окисления изменяет один и тот же элемент:

- а) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; в) $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$;
б) $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$; г) $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$?

25. Отметьте схемы реакций, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в составе одного и того же вещества:

- а) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$;
б) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{KCl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KF}$.

Задачи

1. Составьте электронные схемы и укажите, в каких случаях атомы приобретают электроны, а в каких случаях отдают:

- а) $\text{P}^0 \rightarrow \text{P}^{-3}$; в) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$; д) $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$;
б) $\text{P}^0 \rightarrow \text{P}^{+5}$; г) $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^0$; е) $2\text{Cr}^{+3} \rightarrow 2\text{Cr}^{+6}$.

2. Пользуясь методом электронного баланса, закончите уравнения ОВ-реакций:

- а) $\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$;
б) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \dots$;
в) $\text{Na}_2\text{S} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{S} + \text{NaBr}$;
г) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \dots$;
д) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
е) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \dots$;
ж) $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Составьте полуреакции и укажите, в каких случаях атомы или ионы являются окислителями, а в каких — восстановителями:

- а) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ в кислой среде;
б) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ в кислой среде;
в) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ в нейтральной среде;
г) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ в кислой среде;
д) $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$ в кислой среде;
е) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ в щелочной среде.

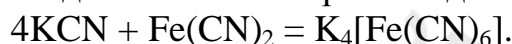
4. Пользуясь электронно-ионным методом (методом полуреакций), закончите уравнения ОВ-реакций:

- а) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \dots$;

- б) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \dots$;
 в) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
 г) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$;
 д) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 е) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 ж) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 з) $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

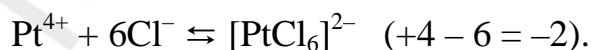
Глава 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название комплексных, или координационных, соединений. Такие соединения образуются в результате взаимодействия некоторых соединений друг с другом:



В молекуле комплексного соединения один из атомов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем, или центральным атомом. Комплексообразователями чаще всего являются катионы металлов. Наибольшую склонность к комплексообразованию проявляют ионы *d*-элементов: Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и другие. Вокруг центрального атома находятся (или координируются) противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, которые называются лигандами, или аддендами. Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу, которая при записи заключается в квадратные скобки. Число лигандов, которые связываются с комплексообразователем, называется координационным числом. В качестве лигандов выступают нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO) и ионы (NO_2^- , Cl^- , Br^- , OH^- и другие).

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона комплексообразователя и лигандов:



Ионы, не вошедшие во внутреннюю координационную сферу, образуют внешнюю координационную сферу. Такими ионами часто являются ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, ионы аммония и анионы.

Диссоциация комплексных соединений протекает в две стадии. На первой стадии диссоциация идет по типу сильных электролитов, на второй стадии диссоциация на лиганды и комплексообразователь — по типу слабых электролитов: ступенчато, обратимо и частично. Так, диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ изображается в виде следующих схем:

Первая стадия: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \xrightarrow{\alpha=1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$.

Вторая стадия: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \xrightleftharpoons{\alpha \ll 1} \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$.

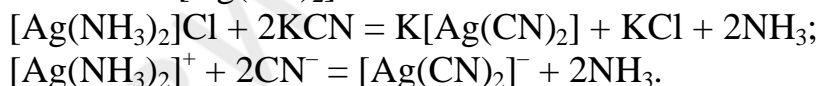
Вторая стадия характеризуется равновесием между комплексным ионом, комплексообразователем и лигандами. Диссоциация ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ подчиняется закону действующих масс, поэтому константа химического равновесия при диссоциации комплексного иона выражается уравнением

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}. \quad (37)$$

Константа равновесия $K_{\text{х.р.}}$ в случае диссоциации комплексного иона называется константой нестойкости $K_{\text{н}}$, она характеризует устойчивость внутренней сферы комплексного соединения (прил. 3).

Из уравнения (37) видно, что, чем больше концентрация продуктов диссоциации, тем больше константы нестойкости и меньше устойчивость комплексного соединения. Наиболее устойчивые в растворах комплексные ионы имеют наименьшие значения констант нестойкости. Например, $K_{\text{н}}$ для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $6,8 \cdot 10^{-8}$, а $K_{\text{н}}$ для иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна $1,0 \cdot 10^{-21}$. Из этого следует, что более устойчивым комплексным ионом является $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, т. к. он имеет меньшее значение константы нестойкости.

Смещение диссоциации вправо комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ по типу слабых электролитов ведет к разрушению комплексного иона и образованию нового, характеризующегося меньшей константой нестойкости. Поэтому при добавлении цианид-ионов CN^- к раствору комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ последний разрушается с образованием более устойчивого комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



Тестовый самоконтроль № 9 по теме «Комплексные соединения»

- Какие частицы обычно выступают в роли типичных лигандов:
а) катионы; б) анионы; в) молекулы?
- Как обычно изменяется координационное число при увеличении степени окисления комплексообразователя:
а) увеличивается; б) уменьшается; в) не изменяется?
- Какое значение координационного числа чаще всего имеют ионы Fe^{3+} , выступая в качестве комплексообразователя:
а) 4; б) 2; в) 3; г) 6?

концентрация ионов йода Γ^- будет равна $4x$. Подставляем все значения в выражение для константы нестойкости:

$$K_H = \frac{x(4x)^4}{0,1} = 1,5 \cdot 10^{-30}, \text{ откуда } 256x^5 = 1,5 \cdot 10^{-30} \cdot 0,1.$$

Перед извлечением корня следует преобразовать подкоренное выражение так, чтобы оно представляло собой произведение целого числа (или смешанной десятичной дроби) на 10 в степени, кратной показателю корня. Извлечение корня в степенях больше трех можно выполнять логарифмически, исходя из того, что $\lg \sqrt[n]{a} = \frac{\lg a}{n}$.

$$\begin{aligned} x &= \sqrt[5]{\frac{1,5}{256} \cdot 10^{-30} \cdot 0,1} = 10^{-6} \sqrt[5]{\frac{1,5}{256} \cdot 0,1} = 10^{-6} \sqrt[5]{0,0005859} = \\ &= 10^{-6} \sqrt[5]{58,59 \cdot 10^{-5}} = 10^{-7} \sqrt[5]{58,59}. \end{aligned}$$

Запишем выражение $\lg \sqrt[5]{58,59}$ в виде $\frac{\lg 58,59}{5}$. Взяв логарифм и разделив на 5, получим: $\frac{\lg 58,59}{5} = \frac{1,7679}{5} = 0,35358$.

Потенцируем число 0,35358, т. е. по таблице десятичных антилогарифмов находим то число, от которого был взят логарифм. Оно равно 2,257, или 2,26.

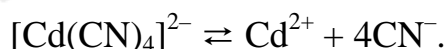
В конечном итоге x равен $2,26 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Это и есть концентрация ионов ртути Hg^{2+} . Концентрация ионов йода Γ^- будет в 4 раза больше:

$$[\Gamma^-] = 2,26 \cdot 10^{-7} \cdot 4 = 9,04 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $[\text{Hg}^{2+}] = 2,26 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $[\Gamma^-] = 9,04 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Задача 2. Рассчитайте концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, если в этом растворе содержится 0,1 моль/л KCN.

Решение. Диссоциация внутренней сферы протекает по уравнению



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образующихся при диссоциации внутренней сферы, можно пренебречь. Тогда $[\text{CN}^-] = C(\text{KCN}) = 0,1$ моль/л. По этой же причине равновесная концентрация ионов $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ может быть приравнена к общей концентрации комплексной соли (0,1 моль/л).

Запишем выражение константы нестойкости для $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$:

$$K_H = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 7,8 \cdot 10^{-18}.$$

Отсюда выражаем концентрацию ионов кадмия:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,1}{(0,1)^4} = 7,8 \cdot 10^{-15} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $7,8 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

Задачи

1. Напишите химические формулы комплексных соединений:

- дицианоаргентата калия;
- гексацианоферрата (II) цинка;
- хлорида дихлоротетрааква хрома (III);
- гексахлороплатината (IV) калия;
- бромид гексаамминкобальта (III).

2. Составьте формулы комплексных соединений:

- комплексообразователь Co^{3+} , координационное число 6, лиганды — молекулы воды, во внешней координационной сфере находятся нитрат-ионы;
- комплексообразователь Pt^{2+} , координационное число 4, лиганды — Cl^- -ионы, во внешней сфере находятся ионы калия;
- комплексообразователь Cr^{3+} , координационное число 6, лиганды — три молекулы аммиака и три Cl^- -иона, внешней координационной сферы нет.

3. Из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде хлорида серебра, а из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ — только $\frac{1}{4}$ часть входящего в ее состав хлора. Напишите формулы этих солей, определите координационное число платины в каждой из них.

4. Составьте формулы комплексных соединений для аммиакатов кобальта, учитывая, что координационное число кобальта равно 6:

- $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$;
- $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$;
- $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$;
- $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

5. Две соли кобальта отвечают одной и той же эмпирической формуле $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. Различие между ними проявляется в том, что раствор одной соли дает осадок с хлоридом бария, но не дает осадка с нитратом серебра; раствор же другой соли, наоборот, дает осадок с нитратом серебра, но не дает осадка с хлоридом бария. Напишите формулы обоих солей и уравнения их диссоциации на ионы.

6. Напишите математическое выражение константы нестойкости комплексных ионов:

- $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

7. Где (при одинаковых концентрациях и объемах) больше ионов Ag^+ : в растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ или в растворе $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$? Во сколько раз?

Ответ: в растворе $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ больше в 10^8 раз.

8. Определите (используя значения K_n комплексных ионов), в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами указанных электролитов. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах:

- | | |
|--|--|
| а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$; | д) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{KCN} \rightarrow$; |
| б) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$; | е) $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KBr} \rightarrow$; |
| в) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NH}_3 \rightarrow$; | ж) $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KCN} \rightarrow$; |
| г) $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2] + \text{NH}_3 \rightarrow$; | з) $\text{K}_2[\text{HgBr}_4] + \text{KI} \rightarrow$. |

9. Рассчитайте концентрацию ионов ртути Hg^{2+} и хлора Cl^- в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$.

Ответ: $[\text{Hg}^{2+}] = 1,19 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Cl}^-] = 4,76 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

10. Рассчитайте концентрацию ионов Co^{3+} в 0,3 М растворе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, содержащем 0,2 моль аммиака.

Ответ: $2,9 \cdot 10^{-32}$ моль/л.

Глава 8. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ

В аналитической химии встречается ряд гетерогенных процессов, которые сопровождаются выпадением или растворением осадков. Знание общих закономерностей установления и смещения гетерогенного равновесия в системе осадок \rightleftharpoons раствор позволяет управлять процессами разделения, растворения и определения веществ.

В гетерогенной системе, состоящей из малорастворимого осадка сильного электролита и насыщенного раствора над ним, с течением времени устанавливается динамическое химическое равновесие, т. е. скорость осаждения равна скорости растворения осадка. Насыщенный раствор малорастворимого сильного электролита характеризуется термодинамической константой растворимости K_s^0 (прил. 4). Эта величина является постоянной при данной температуре. Для гетерогенной системы



термодинамическая константа растворимости K_s^0 записывается следующим образом:

$$K_s^0 = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}). \quad (38)$$

Эту величину часто называют произведением растворимости и обозначают ПР (устаревшее обозначение).

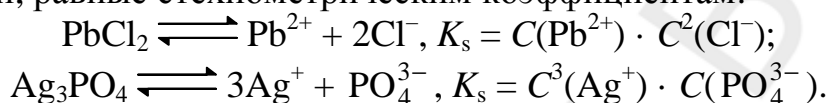
Раствор, находящийся в равновесии с осадком BaSO_4 , — насыщенный, но сильно разбавленный. В разбавленных растворах сильных элек-

тролитов коэффициент активности $f_a \approx 1$, а активность ионов в таком случае можно заменить их концентрациями, т. к. $a(X) = f_a(X) \cdot C(X)$. Термодинамическая константа растворимости K_s^0 перейдет в концентрационную константу растворимости K_s :

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}), \quad (39)$$

где $C(\text{Ba}^{2+})$ и $C(\text{SO}_4^{2-})$ — равновесные концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита сульфата бария, моль/л.

Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражение K_s (или K_s^0) входят соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам:



Величины констант растворимости обычно приводятся в безразмерном виде. Однако надо помнить, что они всегда определяются по концентрациям ионов, выраженным только в моль/л. Константы растворимости нельзя путать с произведением концентраций ионов, т. е. с произведением ионных концентраций, которые могут существовать в ненасыщенном растворе. Значение константы растворимости есть произведение равновесных концентраций ионов.

Растворимость различных веществ выражается количественно концентрацией насыщенных растворов. Растворимость данного вещества S (моль/л) равна его молярной концентрации в насыщенном растворе (молярная растворимость вещества). Растворимость часто выражают в граммах растворенного вещества на 100 г или на 1000 г растворителя.

Связь между величиной K_s и растворимостью зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый сильный электролит в растворе.

По величине K_s можно найти растворимость S . Например, для бинарного электролита AgCl ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$) растворимость равна:

$$S(\text{AgCl}) = C(\text{Ag}^+) = C(\text{Cl}^-).$$

Выразим величину K_s соли через значение ее растворимости:

$$K_s(\text{AgCl}) = S^2(\text{AgCl}),$$

следовательно $S(\text{AgCl}) = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. Если произведение концентрации ионов, образующих малорастворимый сильный электролит, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше K_s , то произойдет образование твердой фазы, т. е. осадка.

Действительно, для процесса $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ произойдет образование осадка, если $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) > K_s$, т. к. раствор станет пересыщенным. Если же $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) < K_s$, то раствор является ненасыщенным и осадок не образуется. Когда $C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$ становится равным $K_s(\text{BaSO}_4)$, то раствор является насыщенным и выпадение осадка BaSO_4 прекращается.

Для двух и более малорастворимых сильных электролитов, которые дают при диссоциации разное число ионов, последовательность их осаждения не может определяться их величинами K_s . В этом случае руководствуются равновесными концентрациями ионов над осадком, которые вычисляются из K_s . В первую очередь образуется осадок того малорастворимого сильного электролита, для которого концентрация одноименного иона меньше.

В качестве примера рассмотрим последовательность осаждения фторида и оксалата кальция. $K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$, $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9}$.

Если брать за основу K_s^0 , то в первую очередь должен образоваться осадок CaF_2 , т. к. $K_s(\text{CaF}_2) < K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)$.

Проверим это, рассчитав концентрацию ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$.

При растворении каждого моля CaC_2O_4 в раствор переходит 1 моль ионов Ca^{2+} и 1 моль ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = S^2$, где S — растворимость соли, моль/л. $C(\text{Ca}^{2+}) = S = \sqrt{K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

При растворении каждого моля CaF_2 в раствор переходит 1 моль ионов Ca^{2+} и 2 моль ионов F^- : $K_s(\text{CaF}_2) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C^2(\text{F}^-) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$;

$$C(\text{Ca}^{2+}) = S = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{CaF}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{40 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Для CaC_2O_4 в его насыщенном растворе концентрация ионов Ca^{2+} меньше, чем для CaF_2 , поэтому в первую очередь образуется осадок CaC_2O_4 .

Сравнивать между собой значения констант растворимости K_s имеет смысл только в том случае, если рассматриваемые электролиты при диссоциации дают одинаковое число ионов. Например: а) AgI , AgCl , CaSO_4 , BaSO_4 ; б) Ag_2CrO_4 , PbCl_2 , PbI_2 , Ag_2CO_3 ; в) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Присутствие в биологических жидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно может образовываться несколько малорастворимых электролитов. В общем случае катион M^+ может образовывать два малорастворимых электролита с анионами A^- и B^- : MA и MB .

При $K_s^0(MA) = K_s^0(MB)$ и равных исходных концентрациях A^- и B^- будет происходить одновременное образование MA и MB в равных количествах.

При $K_s^0(MA) > K_s^0(MB)$ и сопоставимых концентрациях анионов происходит преимущественное образование MB . Отсюда следует, что, чем меньше K_s^0 , тем раньше (т. е. при меньшей концентрации) начнет выпадать осадок. Таким образом, конкуренцию за общий катион выигрывает тот анион, который с этим катионом образует менее растворимое соединение (MB). Аналогично идут конкурирующие процессы за общий анион.

На процесс образования осадков также оказывали влияние концентрация исходных растворов и температура. В насыщенном растворе гетерогенной системы



растворение осадка, или сдвиг равновесия вправо, может быть осуществлено с помощью любого метода уменьшения концентрации свободных ионов M^+ и A^- :

- 1) связыванием этих ионов в другой, менее растворимый осадок;
- 2) связыванием ионов металлов в комплексное соединение;
- 3) связыванием аниона в малодиссоциированную кислоту;
- 4) окислением или восстановлением катиона или аниона.

Многие реакции, сопровождающиеся образованием осадка или его растворением, применяются в аналитической химии для разделения катионов и анионов на аналитические группы и определения отдельных ионов.

Тестовый самоконтроль № 10 по теме «Гетерогенные равновесия и процессы»

1. В каких единицах может выражаться растворимость малорастворимого сильного электролита:

- а) моль/дм³; б) моль/л; в) дм³/л; г) г/л?

2. Для насыщенных водных растворов каких солей можно использовать K_s^0 :

- а) хлорида серебра; в) сульфата серебра;
б) нитрата серебра; г) бромида натрия?

3. Дано уравнение $K_{x.p.} = \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)}{a(\text{AgI})_{\text{тв}}}$. Какие выражения верны при

расчете K_s^0 по этому уравнению:

- а) $a(\text{AgI})_{\text{тв}} = 1$; в) $a(\text{AgI})_{\text{тв}} = K$;
б) $K_s^0 = K \cdot a(\text{AgI})_{\text{тв}}$; г) $K_s^0 = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{I}^-)$?

4. Для малорастворимого сильного электролита Ag_2CrO_4 величина термодинамической константы растворимости K_s^0 выражается:

- а) $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-})$; в) $a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$;
б) $2a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$; г) $a^2(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{CrO}_4^{2-})$.

5. Соотношение между K_s^0 и произведением активностей ионов в ненасыщенном растворе малорастворимого электролита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ определяется:

- а) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) = K_s^0$; в) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) > K_s^0$;
б) $3a(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2a(\text{PO}_4^{3-}) < K_s^0$; г) $a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-}) < K_s^0$.

6. Для каких рядов солей по значению K_s^0 (без дополнительных расчетов) можно определить последовательность выпадения осадков из их насыщенных водных растворов:

- а) BaSO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_2CO_3 ; в) MgCl_2 , Na_2SO_4 , FeCl_2 ;
б) AgCl , CaCO_3 , SrSO_4 ; г) PbS , PbSO_3 , PbSO_4 ?

7. К раствору, содержащему по 0,01 моль Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, постепенно прибавляли раствор CaCl_2 . Укажите последовательность осаждения анионов из раствора, если $K_s^0(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $K_s^0(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$:

- а) CaCO_3 , CaC_2O_4 , CaSO_4 ; в) CaC_2O_4 , CaSO_4 , CaCO_3 ;
б) CaC_2O_4 , CaCO_3 , CaSO_4 ; г) CaSO_4 , CaC_2O_4 , CaCO_3 .

8. Укажите формулу соли с наименьшей растворимостью в воде при 25 °С:

- а) Ag_2SO_4 ($K_s^0 = 7,7 \cdot 10^{-5}$); в) PbI_2 ($K_s^0 = 8,7 \cdot 10^{-9}$);
б) PbCl_2 ($K_s^0 = 1,7 \cdot 10^{-5}$); г) PbF_2 ($K_s^0 = 3,7 \cdot 10^{-8}$).

9. Чтобы растворить осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, необходимо:

- а) увеличить в растворе концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^- ;
б) уменьшить в растворе концентрацию ионов Mg^{2+} или OH^- ;
в) добавить HCl ;
г) добавить NaOH .

10. В процессах конкурирующих равновесий параллельно с гетерогенными могут протекать равновесия:

- а) кислотно-основные;
б) окислительно-восстановительные;
в) с образованием комплексных соединений;
г) нет правильного ответа.

Эталоны решения задач

Задача 1. После осаждения BaSO_4 , который использовали при рентгеноскопии, осталось 1,5 л насыщенного раствора при $t = 25^\circ\text{C}$. Рассчитайте массу BaSO_4 в этом растворе.

Решение. В насыщенном растворе устанавливается равновесие:



Обозначим через x концентрацию ионов Ba^{2+} :

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{SO}_4^{2-}) = x \text{ моль/л.}$$

Так как соль малорастворима, то концентрация ионов мала и $I \approx 0$, $f \approx 1$, $K_s^0 \approx K_s$:

$$K_s = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = x^2;$$

$$C(\text{Ba}^{2+}) = C(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{K_s(\text{BaSO}_4)}.$$

Из прил. 4 находим, что $K_s^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Количество вещества BaSO_4 определяется по формуле

$$n(\text{BaSO}_4) = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot V(\text{раствора}),$$

а масса

$$m(\text{BaSO}_4) = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot V(\text{раствора}) \cdot M(\text{BaSO}_4).$$

Подставив значения, получим:

$$m = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} \cdot 1,5 \cdot 233 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}.$$

Ответ: $3,7 \cdot 10^{-3}$ г.

Задача 2. Осаждают $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из 0,001 М раствора соли Ca^{2+} . Рассчитайте минимальную концентрацию ионов PO_4^{3-} в растворе, необходимую для получения этого осадка.

Решение. Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет вид: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$.

Константа растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ равна:

$$K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2,$$

откуда
$$[\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]^3}}.$$

Из прил. 4 находим, что $K_s^0(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$.

Так как концентрация ионов в растворе мала, то принимаем $K_s^0 = K_s$.

Тогда

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{(0,001)^3}} = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: осадок образуется при $[\text{PO}_4^{3-}] > 1,41 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Задача 3. Образуется ли осадок CaC_2O_4 , если к насыщенному раствору CaSO_4 добавить такой же объем раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л?

Решение. Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком CaSO_4 имеет вид: $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Обозначим через x концентрацию каждого из ионов: $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$ моль/л, тогда

$$K_s(\text{CaSO}_4) = x^2; [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s(\text{CaSO}_4)}.$$

Поскольку при смешивании исходных растворов общий объем раствора возрастает вдвое, то концентрации ионов уменьшаются в 2 раза. Найдем произведение концентраций ионов Ca^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и сравним его с константой растворимости оксалата кальция. Условием образования осадка CaC_2O_4 является: $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > K_s$.

Из прил. 4 найдем $K_s^0(\text{CaSO}_4)$ и $K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4)$:

$$K_s^0(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}; K_s^0(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

В разбавленных растворах $K_s^0 = K_s$.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}}}{2}; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{2}; [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-10}.$$

Ответ: осадок не образуется, т. к. $1,25 \cdot 10^{-10} < 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Задача 4. Растворимость PbI_2 при 25°C равна $0,581$ г/л. Рассчитайте $K_s(\text{PbI}_2)$ при 25°C . $M(\text{PbI}_2) = 461$ г/моль.

Решение. Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком PbI_2 имеет вид: $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$. Константа растворимости PbI_2 равна:

$$K_s(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

Установим связь между K_s и растворимостью PbI_2 (S). Из первого уравнения видно, что при растворении 1 моль PbI_2 в раствор переходит 1 моль Pb^{2+} и 2 моль I^- . Следовательно, если растворяется S моль/л PbI_2 , то в насыщенном растворе

$$[\text{Pb}^{2+}] = S; [\text{I}^-] = 2S.$$

Тогда $K_s(\text{PbI}_2)$ запишется:

$$K_s(\text{PbI}_2) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3.$$

Выразим растворимость PbI_2 в моль/л. Поскольку молярная масса PbI_2 равна 461 г/моль, то растворимость PbI_2 , выраженная в моль/л, равна:

$$S = \frac{0,581}{461} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Найдем $K_s(\text{PbI}_2)$: $K_s(\text{PbI}_2) = 4(1,26 \cdot 10^{-3})^3 = 8 \cdot 10^{-9}$.

Ответ: $8 \cdot 10^{-9}$.

Задача 5. Константа растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна $5,4 \cdot 10^{-31}$ при 20°C . Вычислите растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (в моль/л и в г/л) при 20°C . $M(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 103$ г/моль.

Решение. Схема равновесия в насыщенном растворе над осадком $\text{Cr}(\text{OH})_3$ имеет вид: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$. Константа растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна: $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$.

Установим связь между K_s и растворимостью $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (S). Из первого уравнения видно, что при растворении 1 моль $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в раствор переходят 1 моль Cr^{3+} и 3 моль OH^- . Следовательно, если растворяется S моль/л $\text{Cr}(\text{OH})_3$, то в насыщенном растворе $[\text{Cr}^{3+}] = S$; $[\text{OH}^-] = 3S$.

Тогда $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3)$ запишется: $K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3) = S \cdot (3S)^3 = 27S^4$, откуда

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{27}} = \sqrt[4]{\frac{5,4 \cdot 10^{-31}}{27}} = \sqrt[4]{2 \cdot 10^{-32}} = 1,19 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}.$$

Поскольку молярная масса $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равна 103 г/моль, то растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выраженная в г/л, составит:

$$S = 1,19 \cdot 10^{-8} \cdot 103 = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ (г/л)}.$$

Ответ: $1,19 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $1,22 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Задача 6. Растворимость PbI_2 в чистой воде равна 922 мг/л при некоторой температуре. Рассчитайте его растворимость (в моль/л) в 0,2 М раствора KI . $M(\text{PbI}_2) = 461$ г/моль.

Решение. Запишем диссоциацию йодида свинца PbI_2 :



Константа растворимости PbI_2 равна: $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$. В чистой воде растворимость PbI_2 определяется равновесной концентрацией ионов Pb^{2+} . Если обозначим $[\text{Pb}^{2+}] = S$, а $[\text{I}^-] = 2S$, то $K_s(\text{PbI}_2)$ запишется:

$$K_s(\text{PbI}_2) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3.$$

Концентрация Pb^{2+} равна: $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{922 \cdot 10^{-3}}{461} = 2 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Концентрация I^- равна: $[\text{I}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 4 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Константа растворимости $K_s(\text{PbI}_2)$ будет иметь значение:

$$K_s(\text{PbI}_2) = 2 \cdot 10^{-3} (4 \cdot 10^{-3})^2 = 32 \cdot 10^{-9}.$$

Это значение позволяет рассчитать растворимость PbI_2 в растворе KI :

$$S^1 = \frac{K_s}{[\text{I}^-]^2} = \frac{32 \cdot 10^{-9}}{(0,2)^2} = \frac{32 \cdot 10^{-9}}{0,04} = 800 \cdot 10^{-9} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Задача 7. Константа растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна 10^{-32} . При каком значении pH образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе, если концентрация ионов алюминия Al^{3+} равна 10^{-2} моль/л.

Решение. Запишем выражение для константы растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-32}.$$

В растворе концентрация Al^{3+} равна 10^{-2} моль/л, и осаждение начинается, когда концентрация OH^- -ионов превышает значение

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]} = \frac{10^{-32}}{10^{-2}} = 10^{-30} \text{ и } [\text{OH}^-] = 10^{-10}.$$

С другой стороны, ионное произведение воды K_n позволяет рассчитать концентрацию ионов водорода H^+ :

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ (моль/л); } \text{pH} = -\lg(10^{-4}) = 4.$$

Следовательно, осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ начинается тогда, когда pH раствора выше 4.

Ответ: $\text{pH} > 4$.

Задача 8. 10 мл раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,01 М смешали с 10 мл 2 М раствора соляной кислоты. Зная, что нитрат свинца очень хорошо растворим в воде, а константа растворимости PbCl_2 равна $1,7 \cdot 10^{-5}$, рассчитайте концентрацию ионов свинца Pb^{2+} в растворе и pH смеси.

Решение. При смешивании растворов образуется раствор объемом 20 мл. Найдем в нем концентрацию ионов Pb^{2+} : $K_s(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$.

Концентрация Cl^- в два раза уменьшится и станет равной:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10 \cdot 2}{20} = 1 \text{ (моль/л)}.$$

Концентрация Pb^{2+} равна:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s(\text{PbCl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{1} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Концентрация ионов свинца Pb^{2+} очень мала по сравнению с их концентрацией в первоначальном растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (10^{-2}), поэтому ионы свинца Pb^{2+} осаждаются в виде PbCl_2 .

В смеси концентрация H^+ -ионов равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{10 \cdot 2}{20} = 1 \text{ (моль/л); } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1 = 0.$$

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\text{pH} = 0$.

Задача 9. Смешали 50 мл 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с 50 мл 0,1 М раствора HCl . Выпал осадок PbCl_2 . Какой минимальный объем воды надо прилить к полученному раствору, чтобы выпавший осадок растворился? $K_s(\text{PbCl}_2) = 2,7 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Чтобы произошло растворение осадка, необходимо, чтобы произведение концентраций $[Pb^{2+}][Cl^-]^2$ было равно или меньше константы растворимости $K_s(PbCl_2)$. Сначала рассчитаем концентрации ионов Pb^{2+} и Cl^- в полученном растворе. После смешивания растворов концентрация каждого из ионов станет в 2 раза меньше первоначальной:

$$[Pb^{2+}] = \frac{50 \cdot 0,1}{100} = 0,05 \text{ (моль/л)}; [Cl^-] = \frac{50 \cdot 0,1}{100} = 0,05 \text{ (моль/л)}.$$

После добавления воды изменяются концентрации обоих ионов, но соотношение концентраций остается прежним. Обозначим буквой C концентрации Pb^{2+} и Cl^- после добавления определенного объема воды к 100 мл смеси. Согласно диссоциации $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$ константа растворимости равна: $K_s(PbCl_2) = C(Pb^{2+}) \cdot C^2(Cl^-)$; $C(Pb^{2+}) = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-5}} = 3 \cdot 10^{-2}$.

Сохранение числа моль-ионов Pb^{2+} в растворе приведет к следующему соотношению: $C(100 + V) = 0,05 \cdot 100$, где V — объем воды. Решая это уравнение, определим, что минимальный объем воды, который надо для растворения осадка $PbCl_2$, равен 66,6 мл.

Ответ: 66,6 мл.

Задача 10. При определенной температуре константа растворимости $AgCl$ равна $2,25 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость $AgCl$ (в мг) в чистой воде и при добавлении 100 мл 0,5 М раствора HCl к 400 мл насыщенного раствора $AgCl$. $M(AgCl) = 143,5$ г/моль.

Решение. $K_s(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 2,25 \cdot 10^{-10}$.

Отсюда $[Ag^+] = \sqrt{K_s(AgCl)} = \sqrt{2,25 \cdot 10^{-10}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

Растворимость $AgCl$ в чистой воде (в мг) равна:

$$S(AgCl) = 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 143,5 = 215,25 \cdot 10^{-5} \text{ (г/л)}, \text{ или } 2,15 \text{ (мг/л)}.$$

Поскольку хлорид-ионы Cl^- вносились в насыщенный раствор $AgCl$, заметное осаждение наблюдается благодаря общему ионному эффекту. Для расчета растворимости воспользуемся соотношением

$$S = [Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]},$$

где $[Cl^-]$ — общее содержание хлорид-ионов в растворе после добавления соляной кислоты. Общее содержание Cl^- -ионов складывается из добавленных Cl^- -ионов ($Cl^-_{доб.}$) и исходных Cl^- -ионов ($Cl^-_{исх.}$) за вычетом тех Cl^- -ионов, которые вошли в осадок $AgCl$ ($Cl^-_{ос.}$):

$$\begin{aligned} [Cl^-]_{общ.} &= [Cl^-]_{доб.} + [Cl^-]_{исх.} - [Cl^-]_{ос.} = \frac{0,5 \cdot 100}{400 + 100} + \frac{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 400}{400 + 100} - [Cl^-]_{ос.} = \\ &= 0,1 + 1,2 \cdot 10^{-5} - [Cl^-]_{ос.} \approx 0,1 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

При расчете общего содержания Cl^- -ионов мы пренебрегаем концентрациями Cl^- -ионов в осадке и в исходном насыщенном растворе AgCl , т. к. они очень малы по сравнению с концентрацией Cl^- -ионов в добавленном растворе соляной кислоты.

В конечном итоге мы имеем: $[\text{Ag}^{2+}] = \frac{2,25 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 2,25 \cdot 10^{-9}$ (моль/л),
или $2,25 \cdot 10^{-9} \cdot 143,5 = 3,22 \cdot 10^{-7}$ (г/л), или $3,22 \cdot 10^{-4}$ (мг/л).
Ответ: $3,22 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Задача 11. 0,85 г нитрата серебра добавлено к 100 мл раствора хлорида натрия с его молярной концентрацией 0,01 моль/л. Рассчитайте концентрацию Cl^- -ионов в полученном растворе, если $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Количество AgNO_3 массой 0,85 г составляет:

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{0,85}{170} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$

Диссоциация AgNO_3 протекает по схеме $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$.

Из схемы видно, что из 1 моль AgNO_3 образуется 1 моль ионов Ag^+ , тогда $n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgNO}_3) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль.

После добавления 0,85 г AgNO_3 к 100 мл раствора NaCl концентрация Ag^+ -ионов станет равной: $[\text{Ag}^+] = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1000} = 5 \cdot 10^{-2}$ (моль/л).

Осадок AgCl будет образовываться до тех пор, пока все Cl^- -ионы не прореагируют с ионами серебра Ag^+ . После образования осадка AgCl концентрация Ag^+ станет равной: $[\text{Ag}^+]_{\text{остав.}} = [\text{Ag}^+]_{\text{доб.}} - [\text{Ag}^+]_{\text{ос.}}$.

Концентрация Ag^+ -ионов, вступивших в реакцию, будет равна исходной концентрации Cl^- -ионов, т. е. 10^{-2} моль/л. Тогда концентрация Ag^+ -ионов, оставшихся в растворе, станет равной: $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-2}$ (моль/л).

Рассчитаем концентрацию Cl^- -ионов в растворе:

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-],$$

откуда $[\text{Cl}^-] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{4 \cdot 10^{-2}} = 4,45 \cdot 10^{-9}$ (моль/л).

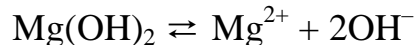
Ответ: $4,45 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Примечание. Рассчитанная концентрация Cl^- -ионов очень мала. Мы должны были ожидать этот результат, поскольку полное осаждение означает практически отсутствие Cl^- -ионов в растворе. Однако, когда мы говорим о полном осаждении, то имеем в действительности квазиосаждение, т. е. мнимое полное осаждение. В данном случае оставшаяся концентрация Cl^- -ионов равна $4,45 \cdot 10^{-9}$ моль/л, в то время как полное выпадение осадка AgCl имеет место. Поэтому не надо забывать, что даже при полном осаждении AgCl в растворе остаются ионы хлора.

Задача 12. рН насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равен 10,3. Рассчитайте константу растворимости гидроксида.

Решение. $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; $\text{pOH} = 14 - 10,3 = 3,7$; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Воспользуемся таблицей антилогарифмов и найдем концентрацию OH^- -ионов. Она равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Из уравнения диссоциации



видно, что $[\text{Mg}^{2+}] = 2[\text{OH}^-]$, т. е. $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2} = 10^{-4}$ (моль/л).

Тогда $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-4} (2 \cdot 10^{-4})^2 = 4 \cdot 10^{-12}$.

Ответ: $4 \cdot 10^{-12}$.

Задача 13. Для нейтрализации 50 мл насыщенного раствора гидроксида кальция требуется 20 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Рассчитайте рН насыщенного раствора гидроксида кальция, его константу растворимости и растворимость в воде (в г/л). $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74$ г/моль.

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида кальция по формуле

$$C_n(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты}) = C_n(\text{основания}) \cdot V(\text{основания}).$$

$$C_n(\text{основания}) = \frac{C_n(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты})}{V(\text{основания})} = \frac{0,1 \cdot 20}{50} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(4 \cdot 10^{-2}) = 1,4; \text{pH} = 14 - 1,4 = 12,6.$$

Константа растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выражается формулой

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Поскольку при диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 1 моль гидроксида кальция дает 2 моль иона OH^- , мы можем написать:

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ и } [\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-2} (4 \cdot 10^{-2})^2 = 3,2 \cdot 10^{-5}.$$

Растворимость гидроксида кальция в воде представляет собой количество гидроксида кальция, которое переходит в раствор в виде ионов. Поскольку 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дает 1 моль ионов Ca^{2+} , то растворимость может быть представлена концентрацией ионов кальция Ca^{2+} :

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)},$$

$$\text{или в г/л: } S = 2 \cdot 10^{-2} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 74 = 1,48 \text{ (г/л)}.$$

Ответ: 12,6; $3,2 \cdot 10^{-5}$; 1,48 г/л.

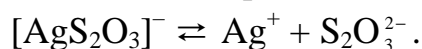
Задача 14. Произойдет ли разрушение комплекса, если к 10 мл 0,01 М раствора соли $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ прилить 20 мл 0,1 М раствора бромиды калия?

Решение. При смешивании исходных растворов их концентрация меняется:

$$[\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]] = \frac{0,01 \cdot 10}{30} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)};$$

$$[\text{KBr}] = \frac{0,1 \cdot 20}{30} = 6,66 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

Диссоциация комплексного иона протекает по схеме



Его константа нестойкости $K_{\text{н}}$ равна:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-} = 1,51 \cdot 10^{-9}.$$

Пусть концентрация ионов серебра Ag^+ будет x моль/л, тогда концентрация тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ тоже равна x моль/л, а концентрация комплексного иона — $0,0033 - x$ моль/л. Подставляем принятые обозначения в выражение для $K_{\text{н}}$ комплексного иона:

$$K_{\text{н}} = \frac{x \cdot x}{0,0033 - x} = \frac{x^2}{0,0033 - x} \approx \frac{x^2}{0,0033} = 1,51 \cdot 10^{-9};$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt{4,98 \cdot 10^{-9}} = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

Бромид калия — сильный электролит, он диссоциирует полностью. Поскольку при диссоциации 1 моль KBr образуется 1 моль-ион бромид-иона Br^- , то концентрация бромид-ионов в растворе равна $6,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Рассчитываем произведение ионов серебра и бромид-иона:

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot 6,66 \cdot 10^{-2} = 14,85 \cdot 10^{-8} = 1,49 \cdot 10^{-7}.$$

Константа растворимости AgBr равна $5,3 \cdot 10^{-13}$. Так как $1,49 \cdot 10^{-7} > 5,3 \cdot 10^{-13}$, то в этих условиях комплексный ион разрушается и выпадает осадок бромид серебра AgBr .

Ответ: комплексный ион разрушается.

Примечание. Таким образом, с помощью константы растворимости решается вопрос о разрушении комплексного иона при добавлении реактива, который образует с комплексообразователем труднорастворимое соединение.

Задачи

1. Рассчитайте растворимость PbI_2 (в мг/л) в чистой воде, если константа растворимости этого соединения при некоторой температуре равна $3,2 \cdot 10^{-8}$. $M(\text{PbI}_2) = 461$ г/моль. Ответ: 922 мг/л.

2. Рассчитайте константу растворимости фторида кальция, если его растворимость в чистой воде равна 15,6 мг/л. $M(\text{CaF}_2) = 78$ г/моль. Рассчитайте растворимость CaF_2 (в моль/л) в 0,5 М растворе хлорида кальция.

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-11}$; $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

3. Рассчитайте растворимость сульфата кальция CaSO_4 в 0,1 М растворе K_2SO_4 , если константа растворимости CaSO_4 равна $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

4. Константа растворимости гидроксида кальция равна $8 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в 0,1 М растворе гидроксида калия.

Ответ: $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Имеется 1 л насыщенного водного раствора CuBr , константа растворимости которого равна $4,9 \cdot 10^{-9}$. К этому раствору прилили 1 л 0,002 М раствора CuNO_3 . Рассчитайте растворимость CuBr в чистой воде и в полученном растворе после добавления CuNO_3 .

Ответ: $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $4,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

6. Образуется ли осадок при сливании 50 мл 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 50 мл 0,1 М раствора HCl , если константа растворимости PbCl_2 при температуре сливания растворов равна $2,7 \cdot 10^{-5}$?

Ответ: образуется.

7. Рассчитайте растворимость сульфата бария (в моль/л) в чистой воде и в 0,1 М растворе серной кислоты, если константа растворимости сульфата бария равна $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Ответ: 10^{-5} моль/л; 10^{-9} моль/л.

8. Образуется ли осадок при смешивании равных объемов 0,02 М раствора CaCl_2 и 0,02 М раствора NaF , если константа растворимости CaF_2 равна $4,0 \cdot 10^{-11}$.

Ответ: образуется.

9. При упаривании 10 л насыщенного раствора AgCl получено 14,35 мг соли. Рассчитайте константу растворимости AgCl , выразив концентрацию ионов Ag^+ и Cl^- в моль/л.

Ответ: 10^{-10} .

10. При некоторой температуре в 1 л насыщенного раствора находится 0,74 г гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Рассчитайте константу растворимости этого гидроксида.

Ответ: $4 \cdot 10^{-6}$.

11. Рассчитайте концентрацию ионов Ba^{2+} и OH^- , если константа растворимости $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равна $4 \cdot 10^{-3}$. При каком значении pH гидроксид бария начинает выпадать в осадок?

Ответ: 10^{-1} моль/л; $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л; pH = 13,3.

12. Константа растворимости $\text{Mn}(\text{OH})_2$ равна $3,2 \cdot 10^{-14}$ при некоторой температуре. Рассчитайте растворимость $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (в моль/л) в чистой воде и концентрацию гидроксид-ионов в его насыщенном водном растворе. Определите pH этого раствора.

Ответ: $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH = 9,6.

13. При сильном встряхивании при некоторой температуре 15 мг гидроксида марганца $Mn(OH)_2$ добавили в 5 л чистой воды. Растворится ли полностью добавленное количество $Mn(OH)_2$, если его константа растворимости при некоторой температуре равна $3,2 \cdot 10^{-14}$?

Ответ: нет.

14. Укажите последовательность, в которой будут выпадать осадки сульфатов бария, стронция и кальция при добавлении по каплям 1 М раствора серной кислоты к 1 л растворов солей, содержащих 0,005 моль Ba^{2+} , 0,02 моль Sr^{2+} и 0,2 моль Ca^{2+} . Константы растворимости солей сульфатов кальция, стронция и бария при некоторой температуре равны $2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-10}$ соответственно. Проведите необходимые расчеты.

Ответ: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.

15. Рассчитайте массу хлорида серебра в 2 л насыщенного раствора этой соли.

Ответ: $3,84 \cdot 10^{-3}$ г.

16. Растворимость $Mg(OH)_2$ при некоторой температуре равна 0,012 г/л. Определите константу растворимости $Mg(OH)_2$.

Ответ: $3,4 \cdot 10^{-11}$.

17. В 1 л насыщенного при комнатной температуре раствора йодата серебра содержится 0,044 г соли. Рассчитайте константу растворимости этой соли.

Ответ: $2,4 \cdot 10^{-8}$.

18. Образуется ли осадок $CaCO_3$ при смешивании равных объемов 0,02 М растворов хлористого кальция и углекислого натрия?

Ответ: образуется.

19. Константа растворимости йодида серебра равна $1,5 \cdot 10^{-16}$ при 30 °С. Рассчитайте растворимость AgI (в моль/л и в г/л). $M(AgI) = 235$ г/моль.

Ответ: $1,22 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $2,86 \cdot 10^{-6}$ г/л.

20. Образуется ли осадок, если к 0,02 М раствору нитрата серебра прилить равный объем 1 М раствора серной кислоты? $K_s(Ag_2SO_4) = 7,7 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: образуется.

21. Рассчитайте константу растворимости фосфата свинца (II), если в 1 л насыщенного раствора при 18 °С содержится $1,4 \cdot 10^{-4}$ г растворенной соли. $M(Pb_3(PO_4)_2) = 811$ г/моль.

Ответ: $1,53 \cdot 10^{-32}$.

22. Рассчитайте массу карбоната кальция в 1,2 л насыщенного раствора этой соли.

Ответ: $8,48 \cdot 10^{-3}$ г.

23. В 1 л насыщенного раствора хромата серебра содержится при некоторой температуре 0,025 г соли. Рассчитайте константу растворимости соли.

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-12}$.

24. Выпадет ли осадок, если смешать равные объемы 0,2 М растворов хлорида кальция и сульфата натрия? Ответ: образуется.

25. Константа растворимости фосфата серебра равна $1,8 \cdot 10^{-18}$ при 20 °С. Вычислите растворимость фосфата серебра (в моль/л и г/л).

Ответ: $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $6,7 \cdot 10^{-3}$ г/л.

26. Рассчитайте массу йодида серебра в 5 л насыщенного раствора этой соли. Ответ: $1,23 \cdot 10^{-5}$ г.

27. Константа растворимости сульфата серебра равна $7 \cdot 10^{-5}$ при 18 °С. Рассчитайте растворимость этой соли (в моль/л и в г/л).

Ответ: $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 8,1 г/л.

28. Образуется ли осадок, если к насыщенному раствору сульфата кальция прилить раствор хлорида стронция с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

Ответ: образуется.

29. Растворимость карбоната бария при некоторой температуре равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите растворимость (в г/л) и константу растворимости карбоната бария.

Ответ: $1,76 \cdot 10^{-2}$ г/л; $7,92 \cdot 10^{-9}$.

30. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,5 М раствора хлорида калия и 0,05 М раствора ацетата свинца?

Ответ: выпадет.

31. Растворимость йодида свинца при 18 °С равна 0,0015 моль/л. Рассчитайте константу растворимости соли.

Ответ: $1,35 \cdot 10^{-8}$.

32. Образуется ли осадок, если к 0,04 М раствору нитрата серебра прилить 0,02 М раствор хромата калия в равном объеме?

Ответ: образуется.

33. Рассчитайте массу сульфата стронция в 3 л насыщенного раствора этой соли. $M(\text{SrSO}_4) = 183,6$ г/моль. Ответ: 3,1 г.

34. Константа растворимости сульфата свинца равна $1,6 \cdot 10^{-8}$ при 25 °С. Рассчитайте растворимость этой соли (в моль/л и в г/л).

Ответ: $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $3,8 \cdot 10^{-2}$ г/л.

35. Разрушится ли комплексный ион, если к 0,2 М раствору комплексного соединения $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ прилить равный объем 0,2 М раствора йодида калия? Ответ подтвердите расчетами. Ответ: разрушится.

ЧАСТЬ II КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Глава 9. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СПЕЦИФИЧНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Классический химический метод качественного анализа основан на применении качественных аналитических реакций, т. е. химических реакций, сопровождающихся определенным внешним эффектом (выпадение или растворение осадка, выделение газа, изменение окраски раствора).

Важными характеристиками аналитических реакций являются их **чувствительность** и **специфичность**.

Чувствительность реакций характеризуется наименьшим количеством вещества (иона), которое может быть обнаружено данным реактивом в капле исследуемого раствора объемом 1 микролитр (мкл): $1 \text{ мкл} = 10^{-6} \text{ л} = 10^{-3} \text{ мл}$.

Количественно чувствительность реакции выражают следующими взаимно связанными величинами: открываемый минимум (m), предельная концентрация (C_{\min}) или предельное разбавление (G), минимальный объем предельно разбавленного раствора (V_{\min}).

Открываемый минимум, или **предел обнаружения**, — это наименьшая масса вещества (иона), которая может быть обнаружена действием данного реактива при определенных условиях выполнения реакции. Величина его очень мала, выражается она в микрограммах (мкг): $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г} = 10^{-3} \text{ мг}$. Например, открываемый минимум для ионов Cu^{2+} реакцией с раствором аммиака составляет 0,2 мкг. Это значит, что при действии раствора аммиака можно открыть в исследуемом растворе 0,2 мкг ионов Cu^{2+} .

Предельная концентрация — это минимальная концентрация вещества (иона) в растворе, при которой данная реакция еще дает положительный результат. Предельная концентрация показывает отношение одной массы (1 г) определяемого иона к максимальному объему воды в миллилитрах, при котором внешний эффект еще заметен. Предельная концентрация выражается в г/мл, т. е. в общем виде выражается отношением $\frac{1}{G}$, где G — это предельное разбавление.

Предельное разбавление — это величина, обратная предельной концентрации. Она показывает, в какой массе растворителя (или водного раствора) содержится 1 г определяемого иона. Массу воды, выраженную в граммах, можно заменить соответствующим объемом в миллилитрах. Предельное разбавление выражается в мл/г. Например, для реакции Cu^{2+} с аммиаком предельное разбавление равно 250 000 и предельная концентрация

1 : 250 000, что означает возможность открыть ионы меди в растворе, содержащем 1 г Cu^{2+} в 250 000 г воды. Реакция считается тем чувствительнее, чем больше предельное разбавление и чем меньше предельная концентрация.

Объем раствора, в котором содержится открываемый минимум определяемого иона, называется **минимальным** (V_{\min}).

При помощи формул (40–43) выражают количественно чувствительность реакции в микрограммах:

$$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6, \quad (40)$$

где величина 10^6 является коэффициентом перевода граммов. Если вместо предельной концентрации C_{\min} дан минимальный объем раствора, то

$$m = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{G}. \quad (41)$$

Так как C_{\min} — это отношение, в котором числитель равен 1, то предельную концентрацию можно рассчитать по формуле

$$C_{\min} = 1 : \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{m} = \frac{m}{V_{\min} \cdot 10^6} = \frac{1}{G}. \quad (42)$$

Из формулы (40) вытекает: $V_{\min} = \frac{m}{C_{\min} \cdot 10^6}$, но т. к. $\frac{1}{C_{\min}} = G$, то в

конечном итоге мы получим: $V_{\min} = \frac{mG}{10^6}$. (43)

Пользуясь этими формулами, можно найти величины показателей чувствительности данной реакции.

Чувствительность реакции зависит от многих условий: кислотности среды, температуры, ионной силы раствора и др., поэтому каждую аналитическую реакцию следует проводить в строго определенных условиях. Если не соблюдать требуемых условий, то реакция может или совсем не пойти, или пойти в нежелательном направлении.

Аналитическая реакция, свойственная только данному иону, называется специфической. Это, например, реакция обнаружения иона аммония NH_4^+ действием щелочи в газовой камере, синее окрашивание крахмала при действии йода и некоторые другие реакции. При наличии специфических реакций можно было бы открыть любой ион непосредственно в пробе исследуемой смеси, независимо от присутствия в ней других ионов. Открытие ионов специфическими реакциями в отдельных пробах всего исследуемого раствора в произвольно выбранной последовательности называется **дробным анализом**. Однако специфических реакций немного. На практике чаще всего приходится иметь дело с реакциями, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими ионами. Такие реакции называются избирательными, или **селективными**. Именно эти реакции

лежат в основе **систематического анализа**, который состоит в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реагентов предварительно разделяют на отдельные группы. Из этих групп каждый ион выделяют в строго определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.

Тестовый самоконтроль № 11
по теме «Введение в качественный анализ»

1. Укажите вспомогательные реакции для предварительного испытания твердых веществ в качественном анализе:

- а) окрашивание пламени;
- б) приготовление перлов буры;
- в) метод растирания порошков;
- г) проведение реакции мокрым путем.

2. Для качественного обнаружения ионов в микрокристаллоскопическом анализе используются:

- а) форма кристаллов;
- б) физические свойства кристаллов;
- в) растворимость кристаллов;
- г) образование осадка.

3. Капельные реакции выполняются:

- а) на фильтровальной бумаге;
- б) на часовом стекле;
- в) на специальных пластинках с углублениями;
- г) в химическом стакане.

4. В полумикроанализе (сантиграмм-методе) используются следующие массы и объемы исследуемых веществ:

- а) 1–10 г и 1–100 мл;
- б) 0,05–0,5 г и 1–10 мл;
- в) 10^{-6} – 10^{-3} г и 10^{-4} – 10^{-1} мл;
- г) 10^{-9} – 10^{-6} г и 10^{-6} – 10^{-4} мл.

5. Укажите внешние эффекты аналитических реакций:

- а) выделение или поглощение теплоты;
- б) выпадение осадка;
- в) выделение газа;
- г) изменение окраски раствора.

6. Количественно чувствительность реакции характеризуется следующими величинами:

- а) предельная концентрация раствора;
- б) предельное разбавление раствора;
- в) максимальное разбавление раствора;
- г) открываемый минимум.

7. Открываемый минимум выражается:

- а) в граммах; в) килограммах;
б) миллиграммах; г) микрограммах.

8. Реакция считается тем чувствительнее, чем:

- а) больше предельная концентрация;
б) меньше предельная концентрация;
в) больше предельное разбавление;
г) меньше предельное разбавление.

9. Чувствительность реакции зависит:

- а) от мастерства экспериментатора;
б) температуры;
в) рН раствора;
г) ионной силы раствора.

10. Укажите специфические реакции:

- а) действие $K_3[Fe(CN)_6]$ на растворы солей железа (II);
б) обнаружение ионов аммония действием щелочи при нагревании;
в) взаимодействие соляной кислоты с раствором, содержащим ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ;
г) взаимодействие избытка раствора NaOH с раствором, содержащим ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} .

Эталоны решения задач

Задача 1. Предельное разбавление раствора для определения иона NH_4^+ реактивом Несслера равно $2 \cdot 10^{-7}$ мл/г, или 20 000 000 мл/г, минимальный объем исследуемого раствора равен 5 мл. Рассчитайте открываемый минимум для данной реакции.

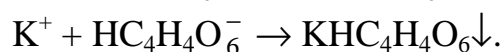
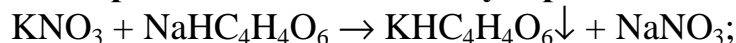
Решение. Воспользуемся формулой (41):

$$m = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{G} = \frac{5 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^7} = 0,25 \text{ (мкг)}.$$

Ответ: 0,25 мкг.

Задача 2. Предельное разбавление раствора для реакции на катион калия K^+ с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$ равно 1000 мл/г. Рассчитайте молярную массу эквивалента раствора нитрата калия и массу этой соли в 1 л раствора при данном предельном разбавлении.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия ионов K^+ с гидротартратом натрия в ионном и молекулярном виде:



Определяем предельную концентрацию ионов калия K^+ для данного раствора по формуле (42): $C_{\min} = \frac{1}{1000}$ (г/мл). Следовательно, в 1 л раствора содержится 1 г ионов K^+ . Количество вещества эквивалента ионов K^+ равно:

$$n = \frac{1}{39} = 0,0255 \text{ (моль)} \gg 0,026 \text{ (моль)}.$$

Нитрат калия — сильный электролит и его диссоциация идет по уравнению $KNO_3 \rightleftharpoons K^+ + NO_3^-$. Из этого уравнения видно, что 1 моль нитрата калия дает 1 моль ионов K^+ , следовательно, 0,026 моль ионов калия образуется из 0,026 моль нитрата калия и раствор нитрата калия имеет концентрацию 0,026 моль/л. Для расчета массы нитрата калия молярную массу этой соли умножаем на молярную концентрацию эквивалента:

$$m(KNO_3) = 101 \cdot 0,026 = 2,626 \text{ (г)}.$$

Ответ: 0,026 моль; 2,626 г.

Задачи

1. Открываемый минимум ионов аммония реактивом Несслера равен 0,25 мкг, минимальный объем исследуемого раствора — 5 мл. Рассчитайте предельное разбавление раствора для данной реакции.

Ответ: $2 \cdot 10^7$ мл/г.

2. Рассчитайте открываемый минимум ионов Ca^{2+} действием сульфат-ионов, если предельное разбавление раствора равно 1 250 000 мл/г и минимальный объем исследуемого раствора — 0,05 мл.

Ответ: 0,04 мкг.

3. Рассчитайте предельную концентрацию ионов меди Cu^{2+} в растворе, необходимую для открытия иона меди действием раствора аммиака, при минимальном объеме исследуемого раствора 0,05 мл и открываемом минимуме реакции между ионами меди и аммиаком 0,2 мкг.

Ответ: 1 : 250 000 г/мл.

4. Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия ионов серебра действием соляной кислоты, равен 0,001 мл, открываемый минимум этой реакции — 0,1 мкг. Рассчитайте предельную концентрацию ионов серебра в растворе.

Ответ: 1 : 10 000 г/мл.

5. Рассчитайте минимальный объем раствора, необходимый для открытия ионов Ca^{2+} действием оксалата аммония, если предельное разбав-

ление ионов Ca^{2+} в растворе равно 50 000 мг/л и открываемый минимум данной реакции равен 0,6 мкг.

Ответ: 0,03 мл.

6. Рассчитайте минимальный объем раствора, необходимый для открытия ионов Ba^{2+} с раствором серной кислоты, если предельное разбавление ионов Ba^{2+} в растворе равно 20 000 мг/л и открываемый минимум данной реакции равен 0,05 мкг.

Ответ: 0,001 мл.

7. Рассчитайте открываемый минимум ионов Ca^{2+} в реакции с оксалатом аммония, если предельная концентрация ионов Ca^{2+} в данной реакции равна 1 : 20 000, а минимальный объем исследуемого раствора равен $1 \cdot 10^{-3}$ мл.

Ответ: 0,05 мкг.

8. Рассчитайте массу хлорида калия, необходимого для получения раствора этой соли объемом 1 л, если предельное разбавление раствора для реакции на катион K^+ с NaNH_4O_6 равно 1000 мг/л.

Ответ: 1,9 г.

9. Для открытия ионов серебра приготовили раствор, содержащий в 1 л 1,57 г нитрата серебра. Предельное разбавление раствора нитрата серебра равно 75 000 мг/л. Рассчитайте открываемый минимум серебра, если реакция удастся с раствором объемом 0,01 мл.

Ответ: 0,13 мкг.

10. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида калия, если предельное разбавление раствора для реакции на катион K^+ с раствором $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ равно 50 000 мг/л.

Ответ: $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Глава 10. СИТУАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ ПО ОБНАРУЖЕНИЮ КАТИОНОВ В ИССЛЕДУЕМОМ РАСТВОРЕ

В основу классификации ионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, позволяющее отделять (или отличать) одни группы ионов от других.

Существуют разные системы группового разделения катионов: сероводородная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная, тиоацетамидная и др. Наибольшее распространение получили сульфидная и кислотнo-основная классификации.

Сульфидная классификация основана на различной растворимости в воде сульфидов, хлоридов, карбонатов и гидроксидов. Основным недостатком сероводородного метода является необходимость работы с сероводородом, что требует хорошей вентиляции из-за его токсичности и неприятного запаха.

Кислотно-основный метод анализа катионов основан на различной растворимости в воде хлоридов, сульфатов и гидроксидов, а также растворимости последних в избытке раствора гидроксида натрия или в водном растворе аммиака. Соляная и серная кислоты, раствор NaOH и водный раствор аммиака являются групповыми реагентами (прил. 5).

При решении ситуационных задач следует пользоваться прил. 5 «Кислотно-основная классификация катионов» и обращаться к учебнику по аналитической химии, где описываются условия проведения реакции обнаружения предполагаемого иона.

Все ситуационные задачи разбираются на основе кислотно-основного метода анализа.

Эталон решения ситуационной задачи

Задача. При качественном анализе бесцветного раствора, предназначенного для внутривенного введения, получены следующие результаты аналитических проб:

1. При действии соляной кислоты осадка нет.
2. При действии серной кислоты образуется белый осадок.
3. При действии гидроксида натрия наблюдается появление мутного раствора, что свидетельствует о том, что образующееся соединение мало растворяется в воде.
4. Добавление избытка раствора гидроксида натрия внешний эффект не изменяет.
5. Добавление раствора аммиака к анализируемому раствору дает внешний эффект, сходный с внешними эффектами в аналитических пробах 3 и 4.
6. При приливании дихромата калия в присутствии ацетата натрия не наблюдается выпадение желтого осадка.
7. Насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не вызывает помутнения раствора.
8. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает белый мелкокристаллический осадок. Этот осадок растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте даже при кипячении.

Запишите в ионной форме уравнения реакций, которые обусловили наблюдавшиеся при выполнении аналитических проб внешние эффекты.

Решение. Следует обратиться к прил. 5 «Кислотно-основная классификация катионов». Согласно результатам проб 1 и 2 в растворе содержится катион третьей аналитической группы. В эту группу входят катионы Ba^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} . Внешние эффекты проб 6 и 7 говорят об отсутствии катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} . Белый мелкокристаллический осадок, образовавшийся в пробе 8, может быть только оксалатом кальция, т. к. этот осадок в отличие от

5. К водному раствору соли добавляют по каплям разбавленный раствор соляной кислоты. Выпадает белый осадок. К осадку приливают горячую воду и некоторое время выдерживают на кипящей водяной бане. Нерастворимый осадок отделяют, а раствор анализируют. При добавлении к полученному раствору йодида калия выпадает желтый осадок, который растворяется при нагревании в воде и 2 М растворе уксусной кислоты. При медленном охлаждении из этого раствора выпадают золотистые чешуйки кристаллов. Укажите катион.

6. При добавлении по каплям разбавленного раствора соляной кислоты к водному раствору солей выпадает белый осадок. Осадок не растворяется в азотной кислоте, но частично растворяется в горячей воде. К полученному водному раствору приливают раствор хромата калия. Образуется желтый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в азотной кислоте и щелочах. К оставшемуся осадку добавляют раствор аммиака с его массовой долей 25 %. Часть осадка заметно растворяется, а другая часть быстро чернеет. Какие катионы какой группы присутствуют в растворе?

7. При приливании разбавленной серной кислоты к анализируемому водному раствору наблюдается выпадение белого осадка. Осадок не растворяется в кислотах и щелочах. Путем соответствующих обработок осадок переводят в раствор. К отдельной порции полученного раствора добавляют раствор хромата калия, подкисленного уксусной кислотой. Выпадает желтый осадок. Какой катион (III) аналитической группы присутствует в растворе?

8. При приливании к анализируемому водному раствору разбавленной соляной кислоты, раствора гидроксида натрия или аммиака образование осадка не наблюдается. Белый осадок выпадает при добавлении разбавленной серной кислоты. После соответствующей обработки осадка получают бесцветный раствор. При добавлении к нему раствора дихромата калия осадок не образуется, но после добавления оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ появляется осадок, растворимый в уксусной кислоте. Насыщенный раствор гипса вызывает помутнение раствора. Какой катион присутствует в растворе?

9. К сине-зеленому раствору по каплям добавляют раствор гидроксида натрия. Сначала образуется осадок, который исчезает при дальнейшем добавлении группового реагента. Приливают пероксид водорода и нагревают раствор до прекращения выделения газа. Появляется желтая окраска раствора. Желтая окраска сменяется оранжевой при добавлении серной кислоты и превращается в синюю при добавлении пероксида водорода. Укажите катион.

10. К бесцветному раствору по каплям добавляют раствор гидроксида натрия, при избытке которого выпавший вначале осадок растворяется. При

перемешивании в раствор вносят кристаллический хлорид аммония до появления запаха аммиака и нагревают. Появляется белый осадок, который растворяется в соляной кислоте. Несколько капель полученного раствора наносят на фильтровальную бумагу и по каплям добавляют раствор ализарина. Появляется ализариновый лак ярко-красного цвета. Укажите, какой катион присутствует в растворе.

11. К бесцветному раствору добавляют избыток гидроксида натрия до полного растворения выпавшего вначале осадка. При добавлении пероксида водорода и нагревании до прекращения выделения газа цвет раствора не изменяется. Не наблюдается выпадение осадка при внесении в раствор небольшого количества хлорида аммония и последующем нагревании раствора. Подкисляют раствор уксусной кислотой и приливают сульфид натрия или сульфид аммония. Выпадает белый осадок. Что это за катион?

12. При приливании к исследуемому раствору гидроксида натрия выпавший осадок не растворяется в его избытке. Не растворяется выпавший осадок и в избытке аммиака, но растворяется в растворе хлорида аммония. Если к полученному раствору таким образом добавить гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 , то выпадает белый кристаллический осадок, который в свою очередь может раствориться при большом избытке хлорида аммония. Укажите катион в исследуемом растворе.

13. При добавлении гидроксида натрия к бледно-зеленому раствору наблюдается появление осадка бледно-зеленого цвета, который на воздухе постепенно становится бурым. Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и добавляют роданид калия. Образуется раствор кроваво-красного цвета. Какой катион был в исходном растворе?

14. К желтому раствору добавляют гидроксид натрия. Выпадает бурый студенистый осадок. К отдельной порции исходного раствора приливают раствор гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется темно-синий осадок. Укажите катион.

15. К исследуемому раствору добавляют раствор гидроксида натрия до полного выпадения осадка, приливают несколько капель пероксида водорода, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа. Образуется осадок темно-коричневого цвета. Этот осадок не растворяется в хлориде аммония и в разбавленной серной кислоте. При добавлении к осадку пероксида водорода в серной кислоте осадок растворяется с образованием бесцветного раствора. Раствор становится фиолетовым или малиновым при добавлении персульфата аммония в присутствии нитрата серебра как катализатора после нагревания. Какой катион присутствует в растворе?

16. К исследуемому голубому раствору добавляют раствор аммиака. Образуется зеленовато-голубой осадок, который легко растворяется в из-

бытке аммиака. Полученный раствор имеет интенсивный темно-синий цвет. Укажите катион.

17. При добавлении к анализируемому бесцветному раствору соляной или серной кислоты выпадение осадка не наблюдается. При действии избытка гидроксида натрия появляется желтый осадок. Какой катион вызывает появление желтого осадка?

18. Анализируемый бесцветный раствор подкисляют соляной или серной кислотой. В обоих случаях не наблюдается выпадение осадка. При добавлении избытка щелочи образуется белый осадок, который легко растворяется в избытке аммиака. Образовавшийся раствор подкисляют серной кислотой, добавляют 3–4 кристаллика сухого тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и нагревают. Осадок не образуется. При пропускании сероводорода через раствор появляется осадок желтого или оранжевого цвета. Какой катион присутствует в растворе?

Глава 11. СИТУАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ ПО ОБНАРУЖЕНИЮ АНИОНОВ В ИССЛЕДУЕМОМ РАСТВОРЕ

Анионы образуются в основном *p*-элементами и некоторыми *d*-элементами (Cr, Mn). Большинство *p*- и *d*-элементов имеют переменные степени окисления, они способны образовывать анионы, различающиеся по своим окислительно-восстановительным свойствам. Вследствие этого все анионы можно разделить на анионы-окислители (NO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и др.), анионы-восстановители (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.) и нейтральные анионы, не проявляющие ни восстановительных, ни окислительных свойств (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , VO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CH_3COO^- , CO_3^{2-} и др.). В анионах-окислителях кислотообразующий элемент проявляет высшую степень окисления, в анионах-восстановителей — низшую степень окисления. В концентрированной серной кислоте сульфат-анион имеет свойства только окислителя. Некоторые анионы (SO_3^{2-} , NO_2^-) в зависимости от условий проведения реакции проявляют свойства как окислителя, так и восстановителя.

При анализе смеси анионов-восстановителей с помощью окислителей и наоборот необходимо принимать во внимание значения стандартных потенциалов (E^0) образующихся окислительно-восстановительных систем.

Классификация анионов основывается в большинстве случаев на различиях в растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот (прил. 6).

В отличие от катионов анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. По этой причине обычно открытие анионов ведут дробным методом, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют не для разделения групп, а лишь для их обнаружения. Понятно, что если установлено отсутствие данной группы, то нет смысла проводить реакции на отдельные входящие в нее анионы. Таким образом, проведение групповых реакций значительно облегчает анализ анионов.

Эталон решения ситуационной задачи

Задача. Необходимо определить анион натриевой соли, если при качественном анализе получены следующие внешние эффекты аналитических проб:

1. В водном растворе соли лакмус синее.

2. При действии хлорида бария образуется белый осадок, который частично растворяется в соляной кислоте, при этом бурного выделения газа нет, но ощущается удушливый запах.

3. При действии на раствор соляной или серной кислоты ощущается специфический удушливый запах выделяющегося газа.

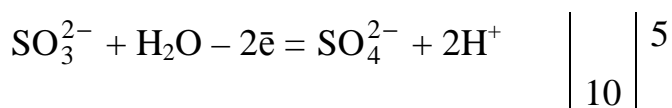
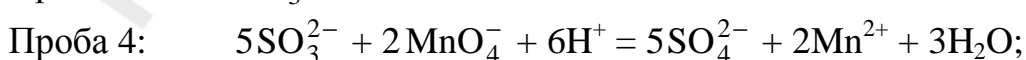
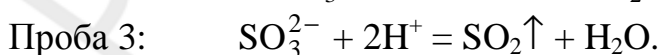
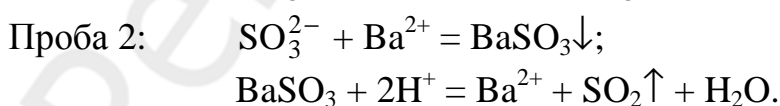
4. Растворы KMnO_4 и йода (в присутствии H_2SO_4) обесцвечиваются.

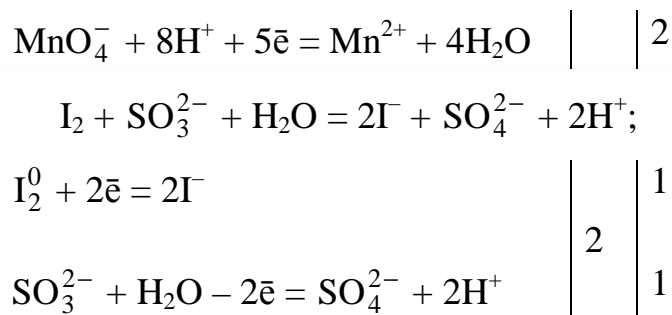
Решение. Определяемый анион принадлежит слабой кислоте, т. к. водный раствор натриевой соли этой кислоты вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию и окрашивает лакмус в синий цвет (проба 1).

Согласно результатам пробы 2 это анион 1-й группы, в которой только SO_3^{2-} обладает способностью обесцвечивать KMnO_4 и I_2 в кислой среде. Значит, исследуемая соль — Na_2SO_3 (сульфит натрия).

Примечание. BaSO_3 , как соль слабой кислоты, растворяется в сильных кислотах. Частичное растворение осадка в пробе 2 вызвано окислением сульфит-иона до сульфата, который с BaCl_2 образует нерастворимый в кислотах осадок BaSO_4 .

Запишем уравнения реакций:





Ситуационные задачи

Примечание. При решении ситуационных задач напишите уравнения происходящих химических реакций.

1. При действии хлорида бария на раствор натриевой соли образуется белый осадок, который растворяется в кипящей воде и в разбавленных минеральных кислотах, кроме серной. При добавлении соляной кислоты к отдельной порции исследуемого раствора наблюдается помутнение, а добавление нитрата серебра вызывает выпадение белого осадка, который через некоторое время становится черным. Установите формулу соли.

2. К натриевой соли неизвестной кислоты прилили раствор хлорида бария. Выпадает белый осадок, который растворяется в разбавленных уксусной, соляной и азотной кислотах. Куркумовая бумага, смоченная подкисленным анализируемым раствором, после высыхания окрашивается в красно-бурый цвет. Если на окрашенное место подействовать щелочью, то красно-бурый цвет меняется на сине или серо-черный. Анионы-окислители в растворе отсутствуют. Какой анион присутствует в растворе?

3. При приливании хлорида бария к анализируемому раствору выпадает белый осадок, который растворяется в кислотах без выделения газа. В серной кислоте осадок не растворяется. При приливании раствора нитрата серебра в присутствии азотной кислоты к анализируемому раствору выпадение осадка не наблюдается. Но если к нагретому раствору молибдата аммония прилить анализируемый раствор, подкисленный азотной кислотой, то появляется желтый кристаллический осадок. Осадок растворяется в щелочах и растворе аммиака. Какой анион присутствует в растворе?

4. К водному раствору натриевой соли прилили хлорид бария. Выпадает белый осадок. Подобного внешнего эффекта не наблюдается, если прилить к анализируемому раствору нитрат серебра в присутствии азотной кислоты. Раствор KMnO_4 в серной кислоте не обесцвечивается выделяющимся газом. Известковая вода образует с газом белый осадок. Какова формула соли?

5. Хлорид бария образует белый творожистый осадок при приливании его к анализируемому раствору. Осадок легко растворяется в соляной и азотной кислотах, а в уксусной кислоте растворяется при кипячении. С хлоридом кальция анализируемый раствор дает белый мелкокристаллический осадок, не растворимый в уксусной кислоте даже при кипячении. В присутствии серной кислоты перманганат калия обесцвечивается при его нагревании с анализируемым раствором. Что это за анион?

6. Желтый анализируемый раствор образует с хлоридом бария и нитратом свинца желтые осадки, а с нитратом серебра — кирпично-красный осадок. Назовите анион.

7. К бесцветному раствору приливают раствор нитрата серебра. Образуется белый осадок, который растворяется в растворе карбоната аммония с его массовой долей 10 %. Укажите, какой анион присутствует в растворе.

8. При добавлении раствора нитрата серебра к анализируемому раствору образуется желтоватый творожистый осадок, который плохо растворяется в растворе аммиака. К отдельной порции анализируемого раствора приливают хлорную воду. Продукт реакции экстрагируют органическим растворителем (бензол, хлороформ), который окрашивается в желто-оранжевый цвет. Назовите анион.

9. Раствор нитрата серебра образует с анализируемым раствором светло-желтый творожистый осадок, который не растворяется в растворе аммиака. При приливании к анализируемому раствору хлорида железа (III) образуется продукт, который дает синее окрашивание с крахмалом, а добавление нитрата свинца вызывает появление желтого осадка. Назовите анион.

10. При добавлении к анализируемому раствору серной кислоты выделяется газ с неприятным запахом. Газ обесцвечивает раствор перманганата калия с образованием белого осадка, а с фильтровальной бумагой, смоченной раствором нитрата свинца, дает черное пятно. Какой анион находится в анализируемом растворе?

11. При приливании раствора нитрата серебра к анализируемому раствору образуется белый творожистый осадок, который хорошо растворяется в растворе аммиака. С хлоридом железа (III) анализируемый раствор дает кроваво-красное окрашивание. Назовите анион анализируемого раствора.

12. При добавлении капли концентрированной серной кислоты к анализируемому раствору выделяется газ красно-бурого цвета, а раствор перманганата калия обесцвечивается анализируемым раствором. В кислой среде анион раствора образует с антипирином зеленую окраску. Назовите анион.

13. К анализируемому раствору добавляют немного сульфата железа (II) и подкисляют раствор разбавленной серной кислотой. Никакого внешнего эффекта не наблюдается. Если же к анализируемому раствору, содержа-

щему сульфат железа (II), добавить концентрированную серную кислоту, то наблюдается появление бурого кольца. Какой анион находится в растворе?

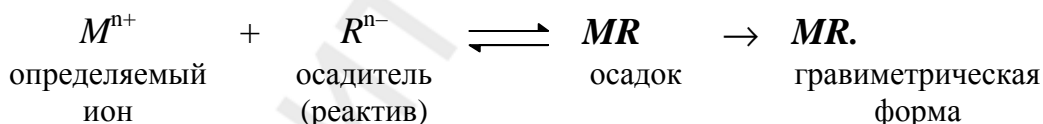
14. К анализируемому нейтральному раствору на холоде добавляют раствор хлорида железа (III). Образуется раствор красно-бурого цвета. При разбавлении водой и нагревании появляется красно-бурый осадок. При приливании к исходному анализируемому раствору хлорида бария и нитрата серебра выпадение осадков не происходит. Назовите ион.

ЧАСТЬ III КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

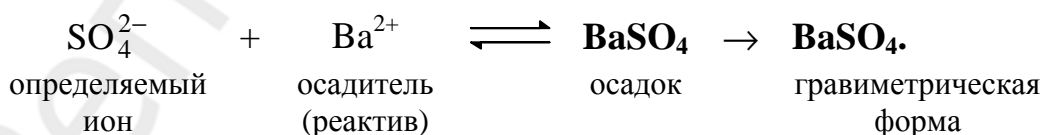
Глава 12. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Гравиметрический анализ заключается в выделении определяемого вещества чаще всего в виде осадка. Массу осадка после высушивания или прокаливания взвешивают на аналитических весах. По результатам взвешивания конечного продукта вычисляют содержание определяемого компонента.

В гравиметрическом анализе различают осадок и гравиметрическую (весовую) форму, которые по химическому составу не всегда совпадают между собой. Общая схема гравиметрического анализа может быть представлена следующим образом:



Эта схема свидетельствует о том, что в основе гравиметрического анализа лежат реакции осаждения. Иногда осадок и гравиметрическая форма представляют собой одно и то же соединение. Например, при определении ионов сульфата состав гравиметрической формы и осадка совпадают:



Если осадок и гравиметрическая форма представляют одно и то же соединение, то процентное содержание определяемого вещества x рассчитывается по формуле

$$x (\%) = \frac{m}{a} 100 \%, \quad (44)$$

где m — масса осадка, г; a — навеска анализируемого вещества, г.

Если масса определяемого вещества x входит в состав гравиметрической формы, то для пересчета массы осадка в соответствующую массу определяемого вещества x используют гравиметрический фактор F , который можно рассчитать из общеизвестных констант или найти в специальных таблицах:

$$F = \frac{b \text{ (молекулярная масса определяемого вещества)}}{c \text{ (молекулярная масса гравиметрической формы)}}, \quad (45)$$

где b и c — числа, необходимые для уравнения числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе.

Следовательно, массу определяемого вещества x в общем виде можно записать:

$$x = mF, \quad (46)$$

где m — масса осадка (или масса гравиметрической формы), г.

Процентное содержание определяемого элемента или соединения рассчитывают по формуле

$$x (\%) = \frac{mF}{a} 100 \%. \quad (47)$$

К способу расчета величины навески существует разные подходы. Если определяемое вещество выделяют или количественно удаляют из анализируемой смеси, то навеска обычно берется в пределах 0,01–0,1 г. Когда осадок и гравиметрическая форма по химическому составу не совпадают между собой, то для выбора величины навески пользуются примерными массами гравиметрических форм в зависимости от характера осадка (в г):

- аморфный, легкий ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.) — 0,07–0,1;
- кристаллический, легкий (CaCO_3 и др.) — 0,1–0,15;
- кристаллический, тяжелый (BaSO_4 и др.) — 0,2–0,4;
- кристаллический, очень тяжелый (PbSO_4 , AgCl и др.) — до 0,5.

Иногда рассчитать величину навески можно достаточно просто по формуле

$$a = \frac{mF}{p} 100, \quad (48)$$

где a — искомая навеска, г; m — масса гравиметрической формы, г; p — массовая доля определяемого компонента, %; F — гравиметрический фактор.

Расчеты, связанные с количеством осадителя и растворителя, относятся также к приближенным расчетам. В их основе лежит закон эквивалентов, по которому массы вещества реагируют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Исходя из этого закона, можно составить пропорцию

$$M_3(x_1) : M_3(x_2) = m(x_1) : m(x_2), \quad (49)$$

где $M_3(x_1)$ — молярная масса эквивалента осаждаемого или растворяемого вещества, г/моль; $M_3(x_2)$ — молярная масса эквивалента осадителя или растворителя, г/моль; $m(x_1)$ — масса осаждаемого или растворяемого вещества, г; $m(x_2)$ — масса осадителя или растворителя, г.

Значения масс осадителя и растворителя рассчитывают, зная навеску взятого для анализа вещества.

Для более полного выделения осаждаемого иона добавляют избыток осадителя по сравнению с рассчитанным по уравнению химической реакции. В случае летучего осадителя рекомендуют использовать его 2–3-кратный избыток, в случае нелетучего осадителя — 30–50%-ный избыток. Образующиеся осадки часто промывают водой для удаления примесей, находящихся на поверхности осадка. Потери при промывании осадков чистой водой бывают значительными, поэтому в промывную жидкость вводят осаждающий ион, т. е. промывают осадок разбавленным раствором осадителя. Например, при определении кальция в виде оксалата кальция к промывной воде добавляют оксалат аммония.

По данным элементного анализа устанавливают формулу химического соединения. С этой целью находят количественное соотношение между атомами по формуле

$$\frac{a}{\text{атом. масса } A} : \frac{b}{\text{атом. масса } B} : \frac{c}{\text{атом. масса } C}, \quad (50)$$

где a , b и c — массовые доли A , B и C , найденные в результате химического анализа соединения. Полученную дробную пропорцию приводят к целочисленному виду.

Эталоны решения задач

Задача 1. Какую навеску торфа необходимо взять для анализа на влажность, если ожидаемая влажность около 12 %?

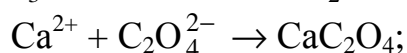
Решение. Считаем, что минимальная потеря массы при высушивании торфа не должна быть меньше 0,1 г, что составляет 12 % навески. Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 0,1 \text{ г} & \text{ составляет } 12 \%, \\ x \text{ г} & \text{ составляет } 100 \%, \\ x & = \frac{0,1}{12} 100 = 0,83 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

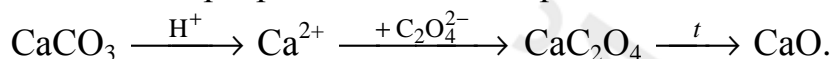
Ответ: $\approx 0,8$ г.

Задача 2. Какую навеску известняка надо взять для определения кальция в виде моногидрата оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы оксида кальция?

Решение. Определение кальция в виде моногидрата оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы оксида кальция сопровождается рядом химических превращений:



Эти химические превращения можно представить схемой



Для расчета навески известняка допустим, что масса гравиметрической формы CaO будет не меньше 0,1 г, а массовая доля кальция в исходном карбонате кальция может быть рассчитана из пропорции:

$M(\text{CaCO}_3)$ соответствует 100 %,

$M(\text{Ca})$ соответствует x %.

Вместо $M(\text{CaCO}_3)$ и $M(\text{Ca})$ подставим их численные значения и узнаем массовую долю определяемого компонента:

100 соответствует 100 %,

40 соответствует x %.

При решении пропорции получаем численное значение x :

$$x = \frac{40 \cdot 100}{100} = 40 (\%).$$

Для того чтобы воспользоваться формулой (48), следует рассчитать гравиметрический фактор $F_{\text{Ca}/\text{CaO}}$, который вычисляется по формуле (45):

$$F_{\text{Ca}/\text{CaO}} = \frac{M(\text{Ca})}{M(\text{CaO})} = \frac{40,078}{56,077} = 0,7147.$$

Подставляем найденные значения в формулу (48) и определяем навеску карбоната кальция, необходимую для определения кальция:

$$a = \frac{0,1 \cdot 0,7147 \cdot 100}{40} = 0,1787 (\text{г}).$$

Следовательно, для определения содержания кальция в известняке необходимо взять его навеску массой приблизительно 0,2 г.

Ответ: $\approx 0,2$ г.

Задача 3. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 12,5 % ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$) потребуется для растворения 0,85 г карбоната бария? $M(\text{BaCO}_3) = 197,336 \text{ г/моль}$.

Решение. Рассчитаем массу соляной кислоты, которая прореагирует с карбонатом бария по уравнению реакции $\text{BaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$:

$$\begin{aligned} &\text{для } 197,34 \text{ г BaCO}_3 \text{ необходимо } 2 \cdot 36,46 \text{ г HCl,} \\ &\text{для } 0,85 \text{ г BaCO}_3 \text{ — } x \text{ г HCl,} \\ &x = \frac{0,8500 \cdot 2 \cdot 36,46}{197,34} = 0,31 \text{ (г).} \end{aligned}$$

Рассчитаем массу исходного раствора соляной кислоты, в котором содержится 0,31 г хлороводорода:

$$\begin{aligned} &\text{в } 100 \text{ г раствора содержится } 12,5 \text{ г HCl,} \\ &\text{в } x \text{ г раствора — } 0,31 \text{ г HCl,} \\ &x = 2,51 \text{ (г).} \end{aligned}$$

Рассчитаем объем исходного раствора массой 2,51 г:

$$V(\text{раствора}) = \frac{m}{\rho} = \frac{2,51}{1,06} = 2,37 \text{ (мл).}$$

Ответ: 2,37 мл.

Задача 4. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/л необходимо взять для количественного осаждения сульфата бария из 200 мл раствора, содержащего 100 мг хлорида бария?

Решение. Рассчитаем массу серной кислоты, которая прореагирует с 100 мг хлорида бария по уравнению реакции $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$: для 208,23 г BaCl_2 необходимо 98 г H_2SO_4 ,

$$\begin{aligned} &\text{для } 0,1 \text{ г BaCl}_2 \text{ — } x \text{ г H}_2\text{SO}_4, \\ &x = \frac{98 \cdot 0,1}{208,23} = 0,047 \text{ (г).} \end{aligned}$$

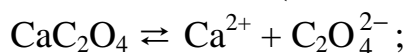
Принимаем плотность 0,2 М раствора серной кислоты равной единице и рассчитываем объем серной кислоты из пропорции:

$$\begin{aligned} &\text{в } 1000 \text{ мл раствора содержится } 98 \cdot 0,2 \text{ г H}_2\text{SO}_4, \\ &\text{в } x \text{ мл раствора — } 0,047 \text{ г H}_2\text{SO}_4, \\ &x = \frac{0,047 \cdot 1000}{98 \cdot 0,2} = 2,4 \text{ (мл).} \end{aligned}$$

Ответ: 2,4 мл.

Задача 5. Рассчитайте (в %) потерю осадка оксалата кальция массой 0,15 г при его промывании 200 мл воды. $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128,098$ г/моль.

Решение. **Рассчитаем растворимость оксалата кальция (в моль/л):**



$$K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}.$$

Обозначим растворимость CaC_2O_4 через x моль/л, тогда, как видно из уравнения диссоциации, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x$ моль/л и $x^2 = 2,3 \cdot 10^{-9}$, а

$$x = [\text{CaC}_2\text{O}_4] = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{23 \cdot 10^{-10}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Следовательно, в 200 мл воды растворится оксалата кальция

$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 128,098 \cdot 0,2 = 0,0012 \text{ (г)}.$$

Потерю осадка рассчитаем из пропорции:

0,15 г составляет 100 %,

0,0012 г составляет x %;

$$x = \frac{0,0012 \cdot 100}{0,15} = 0,8 \text{ (\%)}.$$

Ответ: 0,8 %.

Задача 6. Осадок оксалата кальция массой 0,15 г промывает 200 мл 0,01 М раствора оксалата аммония. Какова будет потеря осадка (в %)? $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128,098$ г/моль.

Решение. **Обозначим растворимость CaC_2O_4 через x моль/л, тогда $[\text{Ca}^{2+}] = x$ моль/л, а $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (x + 0,01)$ моль/л. Поскольку величина x мала по сравнению с 0,01, то ею можно пренебречь.**

$$\text{Тогда } x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot 0,01 = 2,3 \cdot 10^{-9}; x = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{10^{-2}} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}.$$

Определяем массу оксалата кальция, которая содержится в 200 мл раствора оксалата кальция:

$$m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \frac{2,3 \cdot 10^{-7} \cdot 128,098 \cdot 200}{1000} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ (г)}.$$

Потерю осадка рассчитаем из пропорции:

$$\begin{aligned}
 &0,15 \text{ г составляет } 100 \%, \\
 &5,8 \cdot 10^{-6} \text{ г составляет } x \%; \\
 x &= \frac{5,8 \cdot 10^{-6} \cdot 10^2}{0,15} = 3,9 \cdot 10^{-3} (\%), \text{ или } 0,0039 (\%).
 \end{aligned}$$

Ответ: 0,0039 %, или $3,9 \cdot 10^{-3} \%$.

Задача 7. 0,2 г осадка BaSO_4 промыли 200 мл раствора, приготовленного из 1 л воды и 0,5 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 4 моль/л. Рассчитайте потерю осадка (в %).

Решение. Рассчитаем концентрацию серной кислоты в приготовленном растворе. Согласно уравнению (11) молярная концентрация серной кислоты равна 2 моль/л. Концентрация 0,5 мл такого раствора при разбавлении водой до 1 л уменьшится в 2000 раз, т. е.

$$\frac{1000}{0,5} = 2000 \text{ раз, или } [\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2}{2000} = 0,001 = 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

В насыщенном растворе BaSO_4 , пользуясь константой растворимости BaSO_4 , определяем концентрацию ионов бария Ba^{2+} и равную ей концентрацию сульфата бария. Находим из таблицы константу растворимости BaSO_4 , равную $1,1 \cdot 10^{-10}$. Обозначим концентрацию ионов бария через x и составим уравнение: $x[\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Отсюда $x = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{BaSO}_4] = 1,1 \cdot 10^{-7}$ (моль/л).

Определим массу сульфата бария в 200 мл насыщенного раствора:

$$m(\text{BaSO}_4) = \frac{1,1 \cdot 10^{-7} \cdot 233,39 \cdot 200}{1000} = 5,13 \cdot 10^{-6} \text{ (г)},$$

где 233,39 — молярная масса сульфата бария.

Рассчитаем потерю осадка в процентах из пропорции:

$$\begin{aligned}
 &0,2 \text{ г составляет } 100 \%, \\
 &5,13 \cdot 10^{-6} \text{ г составляет } x \%; \\
 x &= \frac{5,13 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,2} = 2,6 \cdot 10^{-3} (\%), \text{ или } 0,0026 (\%).
 \end{aligned}$$

Ответ: 0,0026 %, или $2,6 \cdot 10^{-3} \%$.

Задача 8. При анализе неорганической соли получены следующие результаты: 59,19 % Вi, 13,62 % S и 27,19 % O. Выведите формулу неорганической соли.

Решение. Находим отношение числа атомов в молекуле соли:

$$\frac{59,19}{209} : \frac{13,62}{32,064} : \frac{27,19}{16} = 0,2832 : 0,4248 : 1,6994 = x : y : z.$$

Приняв наименьшее число за единицу и разделив на него два других члена отношения, найдем: $x : y : z = 1 : 1,5 : 6$.

Так как число атомов в молекуле не может быть выражено дробным числом, удваиваем величину всех членов отношения и получаем:

$$x : y : z = 2 : 3 : 12,$$

т. е. в состав молекулы неорганической соли входят 2 атома висмута, 3 атома серы и 12 атомов кислорода. Следовательно, формула неорганической соли — $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ответ: $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

Задачи

1. Найдите гравиметрические факторы при определении компонентов, приведенных в левом столбце, если гравиметрической формой служили соединения, приведенные в правом столбце:

Cl	AgCl
Fe_2O_3	FePO_4
F	CaF_2
F	SiF_4
Ca	CaO
Cr	Cr_2O_3
MgSO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

2. Рассчитайте гравиметрические факторы для определения CaCO_3 , CaCl_2 , CO_2 по CaO.

3. Рассчитайте гравиметрические факторы для определения P, P_2O_5 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Mg по $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4. Рассчитайте навеску кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для анализа на содержание кристаллизационной воды.

Ответ: $\approx 0,2$ г.

5. Какую навеску зерна надо взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне составляет 5 %?

Ответ: ≈ 2 г.

6. Какую навеску известняка следует взять для анализа на содержание оксида кальция методом прокаливания?

Ответ: $\approx 0,2$ г.

7. Рассчитайте навеску известняка, необходимую для анализа на содержание влаги, если предполагаемая влажность образца около 18 %.

Ответ: $\approx 0,6$ г.

8. Рассчитайте навеску известняка, необходимую для определения кальция в виде моногидрата оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы сульфата кальция.

Ответ: $\approx 0,1$ г.

9. Какую навеску $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ надо взять для определения железа в виде гидроксида железа (III) с использованием в качестве гравиметрической формы оксида железа (III)?

Ответ: $\approx 0,4$ г.

10. При осаждении алюминия в виде гидроксида алюминия требуется, чтобы раствор содержал около 0,05 г алюминия. Какую следует взять навеску $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ для такого определения?

Ответ: $\approx 0,6$ г.

11. Рассчитайте навеску дигидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую следует взять для определения бария с использованием в качестве гравиметрической формы сульфата бария. Принять примерную массу гравиметрической формы равной 0,4 г.

Ответ: $\approx 0,4$ г.

12. Сколько граммов нитрата серебра необходимо взять для анализа содержания серебра с использованием в качестве гравиметрической формы хлорида серебра?

Ответ: $\approx 0,6$ г.

13. Рассчитайте навеску карбоната кальция CaCO_3 , необходимую для получения осадка оксида кальция массой 0,3 г.

Ответ: 0,54 г.

14. Рассчитайте навеску технической поваренной соли NaCl , содержащей около 5 % примесей, для анализа на содержание хлора в виде хлорида серебра.

Ответ: $\approx 0,2$ г.

15. Какую навеску дигидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует взять для определения хлора с использованием в качестве гравиметрической формы хлорида серебра?

Ответ: $\approx 0,4$ г.

16. Сколько миллилитров раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/л со 100%-ным избытком потребуется, чтобы растворить 1 г мела?

Ответ: ≈ 20 мл.

17. Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/л с 200%-ным избытком потребуется, чтобы растворить навеску железа массой около 0,2 г?

Ответ: ≈ 11 мл.

18. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 3 моль/л необходимо для растворения 0,2 г карбоната магния с 10 % примесей? Ответ: 1,42 мл.

19. Какой минимальный объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/л пойдет на растворение алюминия массой 1 г? Ответ: 18,5 мл.

20. Какой минимальный объем раствора, содержащего 100 г серной кислоты в 1 л, необходимо взять для растворения 0,5 г цинка? Ответ: 7,49 мл.

21. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей 15 % и плотностью 1,073 г/мл потребуется для растворения 3 г оксида магния? Ответ: 34 мл.

22. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 20 % и плотностью 1,14 г/мл потребуется для растворения 0,5 г алюминия? Ответ: ≈ 12 мл.

23. Сколько миллилитров раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1,5 моль/л необходимо взять для растворения 2,5 г гашеной извести, содержащей около 8 % нерастворимых примесей? Ответ: ≈ 42 мл.

24. Раствор содержит 60 г хлороводорода в 1 л. Какой его минимальный объем потребуется для полного растворения 5 г негашеной извести, содержащей 20 % влаги и нерастворимых примесей? Ответ: 86,9 мл.

25. Сколько миллилитров раствора гидроксида калия с массовой долей 15 % и плотностью 1,14 г/мл необходимо для растворения 0,3 г алюминиевой проволоки? Ответ: 3,64 мл.

26. Какой объем раствора аммиака с массовой долей 0,98 % и плотностью 0,994 г/мл потребуется для растворения 0,4 г хлорида серебра, содержащего 30 % нерастворимых примесей? Ответ: 6,83 мл.

27. Сколько миллилитров раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л необходимо для полного осаждения ионов серебра из раствора, полученного растворением 1,08 г серебра? Ответ: 20 мл.

28. Какой объем раствора аммиака с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л необходимо взять для осаждения ионов железа Fe^{3+} из раствора, содержащего 0,4 г железа? Ответ: 5,36 мл.

29. Сколько миллилитров серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л потребуется (с учетом необходимого избытка) для осаждения ионов бария из раствора, содержащего 0,8 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

Ответ: ≈ 5 мл.

30. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л потребуется для осаждения бария из раствора, полученного растворением 2,44 г кристаллогидрата хлорида бария с 30 % примесей? Учтите необходимый избыток осадителя.

Ответ: ≈ 21 мл.

31. Сколько миллилитров раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л необходимо для осаждения ионов кальция, если известно, что для приготовления раствора было взято 0,8 г мрамора? Учтите необходимый избыток осадителя.

Ответ: ≈ 120 мл.

32. Какой объем раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л необходим для количественного осаждения ионов из раствора, приготовленного из 0,5 г мела, который содержит 20 % нерастворимых примесей? Учтите необходимый избыток осадителя.

Ответ: ≈ 12 мл.

33. Какой объем раствора кристаллогидрата щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л необходим для осаждения ионов кальция из 0,3269 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

Ответ: 5,54 мл.

34. Какой объем раствора аммиака с массовой долей 10 % и плотностью 0,956 г/мл необходимо взять для осаждения ионов железа Fe^{3+} массой 0,15 г? Учтите необходимый избыток осадителя.

Ответ: ≈ 4 мл.

35. Рассчитайте объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л, необходимый для осаждения ионов бария из 0,8324 г кристаллогидрата бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 3,4 мл.

36. Сколько миллилитров раствора хлорида бария с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л требуется для осаждения сульфат-ионов SO_4^{2-} из 20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 15,43 % и плотностью 1,085 г/мл?

Ответ: 137 мл.

37. Раствор содержит ионы бария массой 0,2 г. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л необходим для осаждения ионов бария, если взять избыток осадителя 100 %?

Ответ: 12 мл.

38. Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л следует взять для осаждения ионов серебра из раствора, в котором содержится 0,6 г нитрата серебра? Использован 50%-ный избыток осадителя. Ответ: 53 мл.

39. Сколько граммов сульфата бария перейдет в раствор при промывании осадка 150 мл дистиллированной воды?

Ответ: $3,67 \cdot 10^{-4}$ г.

40. Сколько граммов сульфата бария перейдет в раствор при промывании осадка 150 мл раствора, содержащего 10^{-3} моль серной кислоты?

Ответ: $3,8 \cdot 10^{-6}$ г.

41. Осадок, содержащий 0,3 г карбоната кальция, промывает 300 мл дистиллированной воды. Сколько граммов карбоната кальция растворится и какова потеря осадка (в %)?

Ответ: $1,85 \cdot 10^{-3}$ г; 0,62 %.

42. Осадок, содержащий 0,3 г карбоната кальция, промывает 300 мл 0,1 М раствора карбоната аммония. Какая масса осадка перейдет в раствор и какова его потеря (в %)?

Ответ: $1,14 \cdot 10^{-6}$ г; $3,8 \cdot 10^{-4}$ %.

43. Осадок сульфата бария массой 0,2 г промывает 200 мл дистиллированной воды. Какая масса осадка перейдет в раствор? Рассчитайте потерю осадка (в %).

Ответ: $4,9 \cdot 10^{-4}$ г; 0,25 %.

44. При промывании 0,1 г карбоната бария израсходовано 250 мл дистиллированной воды. Сколько процентов осадка перешло в раствор?

Ответ: 0,99 %.

45. Сколько граммов $BaSO_4$ растворится в 200 мл промывной жидкости, приготовленной из 500 мл воды и 2 мл 0,1 н раствора серной кислоты?

Ответ: $2,6 \cdot 10^{-5}$ г.

46. Сколько граммов осадка карбоната стронция перейдет в раствор, если промывать его 200 мл раствора, приготовленного из 500 мл воды и 5,3 г карбоната натрия?

Ответ: $3,3 \cdot 10^{-8}$ г.

47. Осадок хромата бария массой 0,02 г промывает 200 мл дистиллированной воды. Сколько процентов осадка перейдет в раствор?

Ответ: 2,8 %.

48. Установите формулу соединения, если получены следующие результаты анализа: 63,52 % Fe, 36,48 % S.

Ответ: FeS.

49. Какова химическая формула вещества, если оно содержит 44,09 % Na_2SO_4 и 55,91 % H_2O ?

Ответ: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

50. Молярная масса химически чистого вещества равна 135,04 г/моль. Какова его химическая формула, если оно состоит из 47,49 % серы и 52,51 % хлора? Ответ: S_2Cl_2 .

51. Определите состав английской («горькой») соли, если известно, что она состоит из 9,86 % магния, 13,01 % серы, 71,4 % кислорода и 5,73 % водорода. Ответ: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

52. Какой химической формуле соответствует состав кристаллогидрата сульфата меди, если вещество содержит 63,92 % $CuSO_4$ и 36,08 % H_2O . Ответ: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

53. Найдите химическую формулу кристаллогидрата сульфата цинка, если он состоит из 56,14 % $ZnSO_4$ и 43,86 % H_2O . Ответ: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

54. Глауберова соль имеет следующий состав: 44,09 % Na_2SO_4 и 55,91 % H_2O . Какова формула этой соли? Ответ: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

55. При анализе вещества, содержащего магний, фосфор и кислород, было найдено 36,23 % MgO и 63,77 % P_2O_5 . Какой химической формулой выражается состав вещества? Ответ: $Mg_2P_2O_7$.

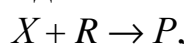
56. Найдите формулу вещества, если оно имеет следующий состав: 26,67 % углерода, 2,24 % водорода, 71,09 % кислорода. Ответ: $H_2C_2O_4$.

57. Рассчитайте (в %) влажность хлорида бария, если его навеска массой 1,007 г после высушивания имеет массу 0,8526 г. Ответ: 14,74 %.

58. Навеска хлорида натрия массой 2,6248 г после высушивания до постоянной массы стала равна 2,5420 г. Сколько процентов влаги содержит образец? Ответ: 3,16 %.

Глава 13. ВЫЧИСЛЕНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Титриметрический анализ основан на измерении количества реагента R , израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом X :



где P — продукт реакции.

Ранее этот вид анализа называли объемным в связи с тем, что наиболее распространенным в практике способом количественных определений является точное измерение объема раствора известной концентрации реагента R , израсходованного на реакцию с определяемым веществом X .

Концентрации веществ в исследуемых растворах определяют с помощью расчетных формул, приведенных в главе 1.

В лабораториях, где выполняется много однотипных анализов, концентрацию обозначают числом граммов определяемого вещества, которое соответствует одному миллилитру рабочего раствора. Так, при титровании гидроксида натрия раствором хлороводородной кислоты можно заранее вычислить, какой массе гидроксида натрия соответствует 1 мл раствора хлороводородной кислоты. Тогда говорят о титре хлороводородной кислоты по гидроксиду натрия и обозначают $T_{\text{HCl/NaOH}}$. Для вычисления массы m вещества в этом случае надо умножить титр на объем рабочего раствора, пошедшего на титрование:

$$m = V_{\text{раб.р.}} \cdot T_{\text{раб.р./опред.в.}} \quad (51)$$

Титр рабочего раствора по определяемому веществу можно выразить через молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора:

$$T_{\text{раб.р./опред.в.}} = \frac{C_{\text{раб.р.}} \left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M_{\text{опред.в.}} \left(\frac{1}{z} X\right)}{1000} \quad (52)$$

$$\text{Например: } T_{\text{HCl/NaOH}} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000}$$

Для приготовления растворов определенной концентрации навеску рассчитывают по формуле

$$m = \frac{C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V}{1000}, \quad (53)$$

где $C\left(\frac{1}{z} X\right)$ — молярная концентрация эквивалента, моль/л; $M\left(\frac{1}{z} X\right)$ — молярная масса эквивалента, г/моль; V — объем приготовленного раствора, л.

В некоторых случаях не стремятся получить раствор точно требуемой концентрации (навеску вещества не берут точно теоретически рассчитанной), а вводят понятие поправочного коэффициента K . Поправочный коэффициент равен отношению экспериментально найденной точной молярной концентрации эквивалента $C_1\left(\frac{1}{z} X\right)$ рабочего раствора к предполагаемой молярной концентрации эквивалента $C_2\left(\frac{1}{z} X\right)$:

$$K = \frac{C_1\left(\frac{1}{z} X\right)}{C_2\left(\frac{1}{z} X\right)} \quad (54)$$

Поправочный коэффициент показывает, на какое число следует умножить объем раствора предполагаемой молярной концентрации эквивалента, чтобы получить его точную концентрацию. Например, имеется приблизительно 0,1 н раствор, для которого $K = 1,146$. Тогда точное значение молярной концентрации эквивалента раствора равно: $0,1 \cdot 1,146 = 0,1146$ (моль/л). Это означает, что 0,1 н раствор HCl при $K = 1,146$ в 1,146 раз более концентрирован, чем 0,1 н раствор. Следовательно, 1 мл данного раствора соответствует 1,146 мл 0,1 н раствора.

Если концентрация приготовленного раствора ниже предполагаемой, то поправочный коэффициент будет меньше единицы, если же концентрация раствора выше предполагаемой, то коэффициент — больше единицы. В этом случае концентрация раствора выражается не одним, а двумя значениями: 0,1 н раствор HCl, $K = 0,954$.

Если известна навеска растворенного химически чистого вещества и объем раствора, то поправка может быть вычислена из отношения

$$K = \frac{\text{точно взятая навеска вещества}}{\text{рассчитанная навеска вещества}}. \quad (55)$$

Поправочный коэффициент равен единице, когда приготовлен рабочий раствор точно заданной концентрации из фиксанала или по точно взятой навеске.

Поправочный коэффициент очень удобен при серийных определениях.

Тестовый самоконтроль № 12
по теме «Введение в титриметрический анализ»

1. В титриметрическом анализе для точного измерения объемов используют следующие виды мерной посуды:

- а) бюретка;
- б) мерный цилиндр;
- в) мерная колба;
- г) мерная пипетка.

2. Укажите основные этапы проведения титриметрического анализа:

- а) подготовка вещества к анализу;
- б) приготовление раствора титранта;
- в) титрование анализируемого раствора;
- г) расчеты по результатам титрования.

3. При приготовлении рабочих растворов применяют:

- а) мерные цилиндры;
- б) мерные колбы;
- в) фиксаналы;

г) вещества, имеющие состав, точно отвечающий химической формуле.

4. Реакция не может быть использована в титриметрических методах анализа, если:

- а) реакция обратима;
- б) не образуются побочные продукты;
- в) реакция протекает с малой скоростью;
- г) невозможно определить точку эквивалентности.

5. В качестве первичного стандарта используется вещество, которое удовлетворяет следующим требованиям:

- а) состав вещества точно соответствует химической формуле;
- б) плохо растворяется в воде;
- в) хорошо растворяется в воде;
- г) устойчиво при хранении.

6. Укажите вещество, которое может быть использовано в качестве первичного стандарта в титриметрическом анализе:

- а) KMnO_4 ;
- б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- в) I_2 ;
- г) H_2SO_4 .

7. Укажите растворы, которые нельзя приготовить из точных навесок:

- а) соляной кислоты;
- в) гидроксида натрия;
- б) оксалата натрия;
- г) дихромата калия.

8. Для определения точки эквивалентности при титровании можно использовать:

- а) индикаторы;
- б) изменение окраски раствора;
- в) изменение электрической проводимости раствора;
- г) изменение потенциала индикаторного электрода.

9. Титр рабочего раствора по определяемому веществу означает:

- а) число граммов определяемого вещества в 1 л раствора;
- б) число граммов определяемого вещества в 1 мл раствора;
- в) число граммов определяемого вещества, которое соответствует 1 мл рабочего раствора;
- г) моль определяемого вещества, которое содержится в 1 мл рабочего раствора.

10. Поправочный коэффициент необходимо знать:

- а) для расчета точной концентрации приготовленного раствора;
- б) при серийных определениях;
- в) когда навеска вещества не соответствует точно рассчитанной;
- г) при использовании фиксанала для приготовления рабочего раствора.

Эталонные решения задач

Задача 1. Для приготовления раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л на аналитических весах взята навеска 1,3400 г химически чистого хлорида натрия и растворена в мерной колбе емкостью 200 мл. Рассчитайте поправку полученного раствора к раствору с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Решение. Пользуясь формулой (53), рассчитаем массу хлорида натрия в 200 мл приготовленного раствора: $m(\text{NaCl}) = \frac{58,45 \cdot 0,1 \cdot 200}{1000} = 1,169$ (г).

Согласно формуле (55) поправочный коэффициент K равен:

$$K = \frac{1,340}{1,169} = 1,146.$$

Ответ: 1,146.

Задача 2. Рассчитайте титр раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1225 моль/л и титр этого раствора по гидроксиду бария.

Решение. Титр раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента рассчитывают по формуле (14):

$$T(\text{HCl}) = \frac{0,1225 \cdot 36,4608}{1000} = 0,004464 \text{ (г/мл)}.$$

Согласно уравнению реакции $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ фактор эквивалентности гидроксида бария равен $\frac{1}{2}$, а молярная масса эквивалента

$$M_3(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} \cdot 171,342 = 85,671 \text{ (г/моль)}.$$

Титр соляной кислоты по гидроксиду бария рассчитываем по формуле (52):

$$T_{\text{HCl}/\text{Ba}(\text{OH})_2} = \frac{0,1225 \cdot 85,671}{1000} = 0,01049 \text{ (г/мл)}.$$

Ответ: 0,004464 г/мл; 0,01049 г/мл.

Задача 3. Рассчитайте титр раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л по гидроксиду натрия.

Решение. В нашем случае рабочим раствором является раствор серной кислоты, определяемым веществом — гидроксид натрия. Воспользуемся формулой (52):

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}} = \frac{0,1 \cdot 40}{1000} = 0,004010 \text{ (г/мл)}.$$

Это означает, что 1 мл 0,1 н раствора серной кислоты нейтрализует 0,004010 г NaOH.

Ответ: 0,004010 г/мл.

Задачи

1. Рассчитайте поправочный коэффициент раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1024 моль/л к раствору с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Ответ: 1,024.

2. Рассчитайте поправочный коэффициент раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,0954 моль/л к раствору с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Ответ: 0,954.

3. Рассчитайте поправочный коэффициент раствора HCl, если титр равен 0,001842 г/мл.

Ответ: 1,010 к 0,05 н.

4. Рассчитайте поправочный коэффициент раствора серной кислоты, если титр раствора равен 0,009858 г/мл.

Ответ: 1,0059 к 0,2 н.

5. Для раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л поправочный коэффициент равен 0,9213. Рассчитайте титр этого раствора.

Ответ: 0,0004514 г/мл.

6. Рассчитайте истинную молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л, если поправочный коэффициент для раствора равен 0,9808.

Ответ: 0,1962 моль/л.

7. Чему равна истинная молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида калия, если поправочный коэффициент для его 0,5 н раствора равен 1,0580?

Ответ: 0,529 моль/л.

8. Титр раствора гидроксида натрия равен 0,04000 г/мл. Рассчитайте титр раствора гидроксида натрия по соляной кислоте.

Ответ: 0,03646 г/мл.

9. Титр раствора соляной кислоты равен 0,03646 г/мл. Рассчитайте титр раствора соляной кислоты по гидроксиду калия.

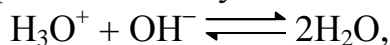
Ответ: 0,05611 г/мл.

10. В 1 л раствора содержится 2,8640 г гидроксида калия. Рассчитайте титр раствора гидроксида калия по серной кислоте.

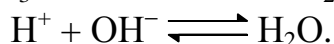
Ответ: 0,002506 г/мл.

13.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции нейтрализации (реакции между кислотами и основаниями)



или упрощенно



Тестовый са-
моконтроль № 13
по теме «Кислотно-
основное титрова-
ние»

1. Укажите примеры практического использования методов кислотно-основного титрования:

- а) определение кислотности желудочного сока;
- б) определение концентрации ионов Fe^{2+} ;
- в) определение кислотности пищевых продуктов;
- г) определение аммиака, синильной и уксусной кислоты.

2. В методе кислотно-основного титрования рабочими растворами (титрантами) могут быть:

- а) HNO_3 ;
- б) KOH ;
- в) H_3BO_3 ;
- г) CH_3COOH .

3. В качестве первичных стандартов в методе кислотно-основного титрования используются следующие исходные вещества:

- а) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

4. Концентрацию растворов или количество каких веществ можно определить методом нейтрализации:

- а) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;
- б) NaHCO_3 ;
- в) HCl ;
- г) KMnO_4 ?

5. Для определения точки эквивалентности в методе кислотно-основного титрования используют:

- а) физико-химические методы;
- б) крахмал;
- в) металлоиндикаторы;
- г) кислотно-основные индикаторы.

6. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании:

- а) объем титруемого раствора;
- б) зона скачка рН на кривой титрования;
- в) интервал перехода окраски индикатора;
- г) рН в точке эквивалентности?

7. С каким индикатором можно титровать раствор аммиака раствором HCl :

- а) фенолфталеином, $\Delta\text{pH} = 8,2-10,0$;
- б) нейтральным красным, $\Delta\text{pH} = 6,8-8,0$;

- в) тимолфталеином, $\Delta pH = 9,3-10,5$;
 г) метиловым оранжевым, $\Delta pH = 3,1-4,4$?

8. Раствор серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л объемом 100 мл разбавили водой до 1 л. Чему равна молярная концентрация эквивалента (моль/л) полученного раствора:

- а) 0,05; б) 50; в) 0,5; г) 5?

9. Из указанных ниже навесок веществ (или объема газа) приготовлено четыре водных раствора, каждый объемом 1 л. В каких случаях молярная концентрация эквивалента вещества в полученном растворе равна 0,1 моль/л:

- а) 5,6 г KOH, $M(\text{KOH}) = 56$ г/моль;
 б) 2,24 л NH_3 (н. у.), $M(\text{NH}_3) = 17$ г/моль;
 в) 6,3 г HNO_3 , $M(\text{HNO}_3) = 63$ г/моль;
 г) 3,7 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $f_{\text{экв.}} = 1/2$, $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74$ г/моль?

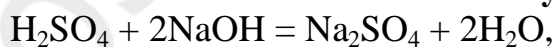
10. На титрование 10,00 мл раствора NaOH пошло 9,00 мл 0,1000 M раствора HCl. Какие из следующих цифр соответствуют количественному составу исследуемого раствора щелочи:

- а) 0,003600 г/мл; б) 0,09000 моль/л; в) 90 ммоль/л; г) 36 г/л?

Эталоны решения задач

Задача 1. На титрование 10,00 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л идет 9,72 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора щелочи.

Решение. При титровании реакция протекает по уравнению



откуда $f_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = 1$, поэтому $M(\frac{1}{z}\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$, $C(\frac{1}{z}\text{NaOH}) = C(\text{NaOH})$. По закону эквивалентов $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH})$, и тогда

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}).$$

Рассчитаем молярную концентрацию эквивален-

та раствора щелочи:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,1000 \cdot 10}{9,72} = 0,1029 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: 0,1029 моль/л.

Задача 2. На титрование раствора, содержащего 0,2490 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, израсходовано 12,60 мл соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты.

Решение. Уравнение реакции при титровании имеет вид:



откуда $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1}{2}$ и $M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{1}{2} \cdot 381,4 = 190,7 \text{ (г/моль)}$;

$f_{\text{экв.}}(\text{HCl}) = 1$ и $M\left(\frac{1}{z}\text{HCl}\right) = M(\text{HCl})$, т. е. $C\left(\frac{1}{z}\text{HCl}\right) = C(\text{HCl})$.

Согласно закону эквивалентов (12) $n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = n(\text{HCl})$.

Выразим количества эквивалентов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и HCl с учетом условия задачи: $n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)}$,

$n(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$, где $V(\text{HCl})$ дан в миллилитрах. Приравнявая

правые части последних двух равенств, получаем выражение закона эквивалентности для титрования анализируемого раствора стандартизируемым

раствором HCl : $\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$.

Из этого выражения следует, что

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{HCl})} = \frac{0,2490 \cdot 1000}{190,7 \cdot 12,6} = 0,1036 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: 0,1036 моль/л.

Задача 3. Сколько граммов KOH содержится в 250 мл раствора, если на титрование 20,00 мл этого раствора расходуется в среднем 18,40 мл 0,09234 М раствора HNO₃?

Решение. Уравнение реакции при титровании имеет вид:



откуда

$$f_{\text{экв.}}(\text{KOH}) = 1, \text{ значит, } M\left(\frac{1}{z}\text{KOH}\right) =$$

$$M(\text{KOH}) \quad \text{и} \quad C\left(\frac{1}{z}\text{KOH}\right) = C(\text{KOH}).$$

Согласно закону эквивалентов

$$C(\text{KOH}) = \frac{C(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)}{V(\text{KOH})} = \frac{0,09234 \cdot 18,40}{20,00} =$$

$$0,08495 \text{ (моль/л)}.$$

Найдем массу KOH в 250 мл (0,25 л) раствора:

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,08495 \cdot 56,1 \cdot 0,25 = 1,19 \text{ (г)}.$$

Ответ: 1,19 г.

Задача 4. Рассчитайте массу Na₂CO₃ в растворе, если на его титрование в присутствии метилоранжа израсходовано 22,35 мл 0,1820 н раствора H₂SO₄.

Решение. Уравнение реакции при титровании Na₂CO₃ в присутствии метилоранжа (pT = 4) имеет вид: Na₂CO₃ + H₂SO₄ = Na₂SO₄ + CO₂ + H₂O,

значит, $f_{\text{эkv.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$ и $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 106 = 53$ (г/моль).

В соответствии с законом эквивалентов $n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$ или

$$\frac{C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)}, \text{ где } V(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ выражен в милли-}$$

литрах. Следовательно, можно найти $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \\ &= \frac{53 \cdot 0,1820 \cdot 22,35}{1000} = 0,2156 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Ответ: 0,2156 г.

Задача 5. Рассчитайте содержание карбоната натрия (в %), если на титрование навески 0,1500 г этой соли израсходовано 20,00 мл 0,1000 н раствора HCl.

Решение. Рассчитаем титр соляной кислоты по карбонату натрия по формуле (52):

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

Так как $f_{\text{эkv.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$, то $M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

$$= \frac{f_{\text{эkv.}} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

$$= \frac{106}{2} = 53 \text{ (г/моль)}.$$

Подставляем значения молярной массы эквивалента карбоната натрия и концентрации со-

ляной кислоты в формулу (52):

$$T_{\text{HCl/Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1 \cdot 53}{1000} = 0,005300 \text{ (г/мл)}.$$

Поскольку 1 мл 0,1000 н раствора соляной кислоты реагирует с 0,0053 г карбоната натрия, то масса карбоната натрия в навеске равна:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0053 \cdot 20 = 0,1060 \text{ (г)}.$$

Тогда содержание карбоната натрия (в %) в навеске равно:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,106 \cdot 100}{0,15} = 70,67 \text{ (\%)}.$$

Ответ: 70,67 %.

Задача 6. В 50,00 мл воды растворили 0,4215 г кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На титрование полученного раствора израсходовано 18,52 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора гидроксида натрия.

Решение. Уравнение реакции при титровании щавелевой кислоты гидроксидом натрия имеет вид: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Из этого уравнения видно, что

$$f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}, \text{ и тогда}$$
$$M_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = f_{\text{экв.}} M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \cdot \frac{1}{2} = 63,033 \text{ (г/моль)}.$$

Определим массу кристаллогидрата щавелевой кислоты в 1 л полученного раствора, считая плотность

его равной 1 г/мл. Для этого массу щавелевой кислоты 0,4215 г умножим на 20, т. к. объем 50 мл больше объема 1000 мл в 20 раз: $0,4215 \cdot 20 = 8,43$ (г).

Узнаем молярную концентрацию эквивалента кислоты, если разделим массу 8,43 г на эквивалентную массу кислоты:

$$C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{8,43}{63,033} = 0,1337 \text{ (моль/л)}.$$

Пользуясь математической записью закона эквивалентов (12), рассчитываем молярную концентрацию гидроксида натрия:

$$50 \cdot 0,1337 = 18,52 \cdot C(\text{NaOH}), \text{ откуда } C(\text{NaOH}) = 0,3610 \text{ (моль/л)}.$$

Титр раствора гидроксида натрия рассчитаем по формуле (14):

$$T = \frac{0,3610 \cdot 40}{1000} = 0,01444 \text{ (г/мл)}.$$

Ответ: 0,3611 моль/л; 0,01444 г/мл.

Примечание. Не обязательно навеску вещества растворять в определенном объеме воды, можно растворить ее в произвольном, т. к. титруется весь раствор. Поэтому эту задачу можно решить другим способом: $C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{0,4215 \cdot 1000}{V \cdot 63,033}$. Согласно закону эквивалентов (12) рассчитаем молярную концентрацию гидроксида натрия:

$$\begin{aligned} C(\text{NaOH}) &= \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,4215 \cdot 1000 \cdot V}{V \cdot 63,033 \cdot 18,52} = \\ &= \frac{0,4215 \cdot 1000}{63,033 \cdot 18,52} = 0,3611 \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

Задача 7. Навеску карбоната натрия массой 0,1573 г растворили в 50,00 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1012 моль/л. Избыток кислоты оттитровали 23,45 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1145 моль/л. Рассчитайте процентное содержание примесей в образце.

Решение. Рассчитаем избыток раствора соляной кислоты, т. е. тот объем раствора,

который не израсходовался на растворение карбоната натрия и остался в растворе. Используя математическую запись закона эквивалентов (12), получаем избыток объема раствора соляной кислоты:
 $0,1012 \cdot V(\text{HCl}) = 23,45 \cdot 0,1145$, откуда $V(\text{HCl}) = 26,53$ (мл).

Узнаем, какой объем раствора соляной кислоты вступил в реакцию с карбонатом натрия: $V(\text{HCl}) = 50,00 - 26,53 = 23,47$ (мл).

Согласно уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ равен $\frac{1}{2}$, поэтому молярная масса эквивалента карбоната натрия равна: $M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв.}} \cdot M = \frac{1}{2} \cdot 105,989 = 52,99$ (г/моль).

Определяем содержание карбоната натрия в образце по закону эквивалентов: $\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$, откуда $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} = \frac{0,1012 \cdot 23,47 \cdot 52,99}{1000} = 0,1259$ (г).

Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 0,1259 & \text{ — } x \%, \\ 0,1573 & \text{ — } 100 \%; \\ x & = \frac{0,1259 \cdot 100}{0,1573} = 80 (\%). \end{aligned}$$

Примеси составляют в образце: $100 - 80 = 20$ (%).

Ответ: 20 %.

Задачи

1. На титрование 20,80 мл 0,1000 н раствора HCl израсходовано 19,44 мл раствора NaOH. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора щелочи. Ответ: 0,1029 моль/л.

2. Для нейтрализации 30,00 мл раствора NaOH с молярной концентрацией 0,1 моль/л потребовалось 12 мл раствора серной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора серной кислоты. Ответ: 0,2500 моль/л; 0,01225 г/мл.

3. Сколько граммов NaOH надо взять для приготовления 250 мл 0,05 М раствора щелочи? Ответ: 0,5 г.
4. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 20 % ($\rho = 1,10$ г/мл) надо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора HCl? Ответ: 8,3 мл.
5. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 250 мл 0,1000 н раствора ($f_{\text{экв.}} = \frac{1}{2}$)? Ответ: 4,7675 г.
6. На титрование 0,2216 г химически чистого карбоната натрия израсходовано 21,15 мл раствора соляной кислоты. Какова молярная концентрация этой кислоты? Ответ: 0,1977 моль/л.
7. Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует взять, чтобы на ее титрование израсходовалось 20,00 мл 0,1 М раствора NaOH? Ответ: 0,1261 г.
8. Рассчитайте молярную концентрацию раствора NaOH, если на титрование 20,00 мл его раствора израсходовано 19,35 мл раствора HCl с титром, равным 0,002864 г/мл. Ответ: 0,07592 моль/л.
9. На титрование 0,2860 г химически чистого декагидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора соляной кислоты. Ответ: 0,08299 моль/л; 0,003029 г/мл.
10. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора щавелевой кислоты, если титр раствора кислоты равен 0,004500 г/мл. Ответ: 0,05 моль/л; 0,1 моль/л.
11. На титрование 0,9454 г химически чистого кристаллогидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ израсходовано 18,35 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора соляной кислоты. Ответ: 0,2702 моль/л; 0,009862 г/мл.
12. Раствор гидроксида натрия объемом 5 мл оттитровали 4,76 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1060 моль/л. Рассчитайте титр и молярную концентрацию гидроксида натрия. Ответ: 0,004040 г/мл; 0,1010 моль/л.
13. Смешали раствор гидроксида натрия, содержащего 8 г щелочи в 1 л, с раствором соляной кислоты, содержащим 24 г хлороводорода в растворе. В каком объемном отношении надо взять растворы, чтобы прошла полная нейтрализация? Ответ: 3,3 : 1.

14. На титрование израсходовано 20,25 мл раствора гидроксида натрия, титр которого 0,003280 г/мл. Сколько граммов NaOH вступило в реакцию с определяемым веществом? Ответ: 0,0664 г.

15. Сколько миллилитров воды необходимо добавить к 720 мл раствора гидроксида натрия с его молярной концентрацией 0,2165 моль/л, чтобы получить раствор с молярной концентрацией 0,2000 моль/л? Ответ: 59,4 мл.

16. Для приготовления 5 л раствора взято 40 мл раствора серной кислоты с массовой долей 85,16 % и плотностью 1,780 г/мл. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента серной кислоты, если $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$.

Ответ: 0,01213 г/мл; 0,2473 моль/л.

17. На титрование навески дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1500 г, растворенной в произвольном объеме воды, израсходовано 25,26 мл раствора KOH с молярной концентрацией 0,09230 моль/л. Сколько процентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится во взятой навеске? Ответ: 97,97 %.

18. Навеску декагидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2025 г растворили в воде. На титрование полученного раствора израсходовано 13,70 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1012 моль/л. Каково процентное содержание кристаллогидрата во взятой навеске? Ответ: 97,96 %.

19. Навеску безводного карбоната натрия массой 2,65 г растворили в 250 мл воды. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 22,95 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора соляной кислоты. Ответ: 0,2179 моль/л.

20. Из 6,100 г кристаллогидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ приготовлено 500 мл раствора. 25,00 мл этого раствора реагирует с 25,15 мл раствора соляной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию раствора кислоты. Ответ: 0,06360 моль/л.

21. Навеску кристаллогидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 1,9060 г растворили в 250 мл воды. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 22,40 мл серной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента серной кислоты. Ответ: 0,03570 моль/л.

22. Рассчитайте, сколько граммов серной кислоты содержится в 250 мл раствора, если на титрование его 25,00 мл израсходовано 27,15 мл раствора гидроксида натрия с его титром 0,004418 г/мл. Ответ: 1,47 г.

23. На титрование раствора серной кислоты израсходовано 25,42 мл раствора гидроксида натрия с его молярной концентрацией 0,2245 моль/л. Сколько граммов серной кислоты находится в растворе?

Ответ: 0,280 г.

24. Рассчитайте, сколько граммов гидроксида натрия содержалось в растворе, если на его титрование израсходовано 25,45 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,101 моль/л.

Ответ: 0,1028 г.

25. На нейтрализацию раствора, содержащего 0,4 г гидроксида натрия, израсходовано 17,68 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,4525 моль/л. Рассчитайте процентное содержание гидроксида натрия в растворе.

Ответ: 80 %.

26. В мерной колбе емкостью 200 мл приготовили раствор азотной кислоты, взяв навеску массой 5,2380 г раствора кислоты неизвестной концентрации. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 21,95 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,2 моль/л ($K = 1,04$). Определите массовую долю (в %) азотной кислоты в исходном растворе.

Ответ: 43,93 %.

27. На титрование раствора серной кислоты израсходовано 29,35 мл раствора КОН с $T_{\text{КОН}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05380$ г/мл. Рассчитайте массу серной кислоты в растворе.

Ответ: 1,579 г.

28. На титрование раствора гидроксида натрия израсходовано 20,00 мл раствора соляной кислоты с $T_{\text{HCl}/\text{KOH}} = 0,02580$ г/мл. Сколько граммов гидроксида натрия содержит раствор?

Ответ: 0,3679 г.

29. Какова молярная концентрация раствора соляной кислоты, если на титрование раствора, содержащего 0,2147 г карбоната натрия, израсходовано 22,46 мл этого раствора?

Ответ: 0,1804 моль/л.

30. На титрование 20,00 мл раствора соляной кислоты с $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0,01032$ г/мл израсходовано 26,05 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия.

Ответ: 0,1981 моль/л.

31. На титрование 25,00 мл раствора гидроксида калия с $T_{\text{HCl}/\text{KOH}} = 0,07250$ г/мл израсходовано 18,30 мл раствора серной кислоты. Определите молярную концентрацию эквивалента серной кислоты.

Ответ: 2,7135 моль/л.

32. На титрование 20,00 мл раствора гидроксида натрия с $T_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,004904$ г/мл израсходовано 25,00 мл раствора соляной кислоты. Какова молярная концентрация этого раствора?

Ответ: 0,08000 моль/л.

33. На титрование 25,00 мл раствора соляной кислоты с $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0,003845$ г/мл расходуется 25,00 мл раствора гидроксида калия неизвестной концентрации. Какова молярная концентрация этого раствора?

Ответ: 0,09613 моль/л.

34. Навеску карбоната кальция массой 0,323 г растворили в 30 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,4015 моль/л. На титрование избытка кислоты израсходовано 13,88 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,4205 моль/л. Рассчитайте массовую долю (в %) примесей в образце.

Ответ: 3,83 %.

35. К раствору сульфата аммония добавили 50,00 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,2255 моль/л. Раствор прокипятили для удаления аммиака. На титрование избытка гидроксида натрия потребовалось 12,60 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,2153 моль/л. Определите содержание сульфата аммония в растворе.

Ответ: 0,5657 г.

13.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

В главе 6 уже описаны ОВ-реакции, на основе которых и разработаны методы окислительно-восстановительного титрования, известные еще под общим названием **оксидиметрия**.

В отличие от других типов химических реакций для характеристики окислительно-восстановительных процессов чаще всего используют стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВ-потенциалы).

В прил. 7 приведены стандартные ОВ-потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах. Система, ОВ-потенциал которой больше, является окислителем по отношению к системе, потенциал которой меньше. Отсюда следует, что, чем больше разница ОВ-потенциалов взаимодействующих частиц, тем энергичнее протекает процесс окисления-восстановления между ними.

Всякая ОВ-реакция является сочетанием двух полуреакций. Для определения направления реакции необходимо найти разность стандартных ОВ-потенциалов этих полуреакций. Если разность — положительное число, то это указывает на то, что реакция идет слева направо. При этом необходимо помнить, что в прил. 7 полуреакции записаны в форме восстановления.

ОВ-реакции всегда идут в сторону образования более слабых окислителей и более слабых восстановителей из исходных более сильных восстановителей и более сильных окислителей соответственно. Если в растворе содержится несколько восстановителей, например ионы Cl^- , Br^- , I^- , то добавляемый окислитель KMnO_4 будет реагировать с самым сильным восстановителем, т. е. с йодид-ионами I^- , окисляя их до свободного йода I_2 . То же самое можно сказать о нескольких окислителях и одном восстановителе. Восстановитель будет вначале реагировать с самым сильным окислителем.

В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяют растворы окислителей и восстановителей.

Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе, на следующие виды:

1) **перманганатометрия**: основным титрантом служит раствор KMnO_4 ; наряду с ним обычно используются растворы сульфата железа (II) FeSO_4 или щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

2) **йодометрия**: титранты — растворы йода и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

3) **хроматометрия**: основной титрант — раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

4) **броматометрия**: титрант — раствор бромата калия KBrO_3 ;

5) **нитритометрия**: титрант — раствор нитрита натрия NaNO_2 и т. д.

Методы оксидиметрии позволяют с помощью рабочих растворов окислителей количественно определять в растворах или смесях разнообразные восстановители: соединения железа (II), олова (II), сульфиты, сульфиды, арсениты, оксалаты, пероксид водорода и др. С помощью рабочих растворов восстановителей можно определить различные окислители: дихроматы, хлор, гипохлориты, хлориты, бром, броматы, йод, йодаты, пероксид водорода и др.

Для окислительно-восстановительного титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность их стандартных ОВ-потенциалов $\Delta E = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}}$ была не ниже 0,4–0,5 В. В противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

Тестовый самоконтроль № 14 по теме «Оксидиметрия»

1. Для характеристики окислительно-восстановительных процессов чаще всего используют:

- а) константу равновесия;
- б) константу растворимости;
- в) константу устойчивости;
- г) стандартный ОВ-потенциал.

2. ОВ-реакция протекает слева направо, если разность стандартных ОВ-потенциалов двух полуреакций:

- а) положительное число;
- б) отрицательное число;
- в) ноль;
- г) остается без изменений.

3. По значениям стандартных ОВ-потенциалов (E^0) определите, какие из галогенид-ионов могут быть окислены до свободных галогенов оксидом марганца (IV) MnO_2 в кислой среде, если $E^0(MnO_2 + 4H^+/Mn^{2+}) = +1,23$ В:

- а) $F_2 + 2e^- = 2F^-$, $E^0 = +2,65$ В;
- б) $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$, $E^0 = +1,36$ В;
- в) $Br_2 + 2e^- = 2Br^-$, $E^0 = +1,06$ В;
- г) $I_2 + 2e^- = 2I^-$, $E^0 = +0,54$ В.

4. По значениям стандартных ОВ-потенциалов (E^0) определите самый сильный окислитель:

- а) $FeCl_3$, $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ В;
- б) $NaNO_3$, $E^0(NO_3^-/NO_2^-) = +0,94$ В;
- в) Br_2 , $E^0(Br_2/2Br^-) = +1,06$ В;
- г) $KMnO_4$, $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,51$ В.

5. По значениям стандартных ОВ-потенциалов (E^0) определите самый сильный восстановитель:

- а) $FeSO_4$, $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ В;
- б) KF , $E^0(F_2/2F^-) = +2,87$ В;
- в) KBr , $E^0(Br_2/2Br^-) = +1,07$ В;
- г) KI , $E^0(I_2/2I^-) = +0,54$ В.

6. По значениям стандартных ОВ-потенциалов (E^0) определите, какие восстановители способны восстановить $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} , если $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}) = +1,33$ В:

- а) KI , $E^0(I_2/2I^-) = +0,54$ В;
- б) KBr , $E^0(Br_2/2Br^-) = +1,06$ В;
- в) MnO_2 , $E^0(MnO_4^-/MnO_2) = +0,59$ В;
- г) $MnSO_4$, $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,51$ В.

7. По значениям стандартных ОВ-потенциалов определите, какие окислители способны окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} , если $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77$ В:

- а) $KMnO_4$ при $pH < 7$, $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,51$ В;
- б) $KMnO_4$ при $pH = 7$, $E^0(MnO_4^-/MnO_2) = +0,59$ В;
- в) H_2O_2 при $pH > 7$, $E^0(H_2O_2/2OH^-) = +1,17$ В;
- г) KIO_3 при $pH > 7$, $E^0(IO_3^-/I^-) = +0,26$ В.

8. В качестве рабочих растворов (титрантов) в оксидиметрии применяются растворы:

а) окислителей;

б) восстановителей;

в) веществ, обладающих одновременно и окислительными, и восстановительными свойствами;

г) веществ, степени окисления атомов или ионов которых не изменяются во время химической реакции.

9. С помощью рабочих растворов окислителей в оксидиметрии можно определять:

а) соединения железа (II);

б) сульфиты, сульфиды, арсениты и оксалаты;

в) карбонаты, сульфаты и нитраты;

г) пероксид водорода.

10. С помощью рабочих растворов восстановителей в оксидиметрии можно определять:

а) гипохлориты, хлориты и хлор;

б) дихроматы;

в) уксусную кислоту;

г) бром и броматы.

11. В оксидиметрии используются реакции:

а) обратимые;

б) необратимые;

в) с образованием продуктов строго определенного состава;

г) в которых разность стандартных ОВ-потенциалов окислительно-восстановительных пар должна быть выше 0,5 В.

12. Для определения точки эквивалентности в оксидиметрии используются:

а) физико-химические методы;

б) избыток окрашенного раствора титранта;

в) кислотно-основные индикаторы;

г) редокс-индикаторы.

13. Окисление перманганатом калия проводят:

а) в нейтральной среде;

в) в присутствии индикатора;

б) в кислой среде;

г) в щелочной среде.

14. Для создания кислой среды в методе перманганатометрии можно использовать кислоту:

а) серную;

б) сернистую;

в) соляную;

г) азотную.

15. Метод перманганатометрии используют для определения:

а) окислителей;

в) ионов кальция;

б) восстановителей; г) гидроксида натрия.

16. В оксидиметрии используются следующие способы титрования:

а) прямое; б) обратное; в) заместительное (косвенное).

17. Укажите, сколько рабочих растворов необходимо иметь для определения окислителей в перманганометрии:

а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.

18. Какие факторы влияют на устойчивость растворов перманганата калия:

а) свет;

б) присутствие органических веществ в дистиллированной воде;

в) присутствие MnO_2 ;

г) фильтрование растворов $KMnO_4$ через бумажный фильтр?

19. Растворы каких исходных веществ используются для стандартизации рабочего раствора $KMnO_4$:

а) оксалата аммония; в) кристаллогидрата щавелевой кислоты;

б) оксалата натрия; г) соляной кислоты?

20. Количество или концентрацию каких веществ можно определить методом перманганометрии способом прямого титрования:

а) $K_2Cr_2O_7$; б) Ca^{2+} ; в) $FeSO_4$; г) H_2O_2 ?

21. Количество или концентрацию каких веществ можно определить методом перманганометрии способом обратного титрования:

а) $K_2Cr_2O_7$; б) Ca^{2+} ; в) $FeSO_4$; г) H_2O_2 ?

22. В методе перманганометрии используются рабочие растворы:

а) $H_2C_2O_4$; б) Na_2CO_3 ; в) $KMnO_4$; г) $K_2Cr_2O_7$.

23. Чему равен фактор эквивалентности перманганата калия в превращении $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$:

а) 1; б) $\frac{1}{5}$; в) $\frac{1}{3}$; г) $\frac{1}{2}$?

24. Укажите рабочие растворы в методе йодометрии:

а) раствор йода; в) раствор дихромата калия;

б) раствор тиосульфата натрия; г) раствор йодида калия.

25. В методе йодометрии титрование проводят:

а) на холоде; в) при $pH > 9$;

б) при нагревании; г) в слабо щелочной или кислой среде.

26. Укажите недостатки метода йодометрии:

а) малая устойчивость раствора йода;

б) неполное протекание реакции йода с некоторыми восстановителями;

в) простота и точность метода;

г) возможность использования для определения окислителей и восстановителей.

27. В методе йодометрии окислители определяют способом:

- а) прямого титрования;
- б) обратного титрования;
- в) заместительного (косвенного) титрования.

28. В методе йодометрии восстановители определяют способом:

- а) обратного титрования;
- б) прямого титрования;
- в) заместительного (косвенного) титрования.

29. В качестве первичных стандартов в методе йодометрии используются следующие исходные вещества:

- а) $K_2Cr_2O_7$;
- б) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;
- в) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$;
- г) KIO_3 .

30. Укажите недостатки раствора тиосульфата натрия:

- а) разлагается растворенным в воде CO_2 ;
- б) тиосульфат-ионы реагируют с молекулярным кислородом воздуха;
- в) является сильным восстановителем;
- г) приготовленный раствор нельзя сразу использовать для определений.

31. Молярная масса эквивалента $KBrO_3$ (г/моль) в методе броматометрии равна:

- а) 27,83;
- б) 55,67;
- в) 83,5;
- г) 41,75.

32. Укажите, какие индикаторы используются при броматометрических определениях:

- а) метиловый оранжевый;
- б) метиловый красный;
- в) крахмал;
- г) фенолфталеин.

33. Реакции титрования броматом калия проводят:

- а) при нагревании раствора до $80\text{ }^\circ\text{C}$;
- б) в присутствии метилового красного;
- в) с добавлением избытка бромидов и кислоты для определения фенолов;
- г) в присутствии крахмала.

34. В качестве установочных веществ для стандартизации раствора $NaNO_2$ применяют:

- а) сульфаниловую кислоту;
- б) *n*-аминобензойную кислоту;
- в) сернокислый гидразин;
- г) перманганат калия.

35. Для определения точки эквивалентности в методе нитритометрии используют:

- а) электрометрические методы;
- б) йодокрахмальную бумагу;
- в) тропеолин 00;
- г) метилоранж.

36. Метод нитритометрии основан на реакциях:

- а) восстановления нитритов до оксида азота (II);
- б) диазотирования или нитрозирования;
- в) осаждения;
- г) комплексообразования.

37. Какие рабочие растворы необходимы для определения следующих веществ способом прямого титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

- а) KMnO_4 ;
- б) I_2 ;
- в) KBrO_3 ;
- г) NaNO_2 ?

38. Какие рабочие растворы необходимы для определения следующих веществ способом прямого титрования $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

- а) KMnO_4 ;
- б) I_2 ;
- в) KBrO_3 ;
- г) NaNO_2 ?

39. Какие рабочие растворы необходимы для определения следующих веществ способом прямого титрования белого стрептоцида:

- а) KMnO_4 ;
- б) I_2 ;
- в) KBrO_3 ;
- г) NaNO_2 ?

40. Какие рабочие растворы необходимы для определения следующих веществ способом прямого титрования FeSO_4 :

- а) KMnO_4 ;
- б) I_2 ;
- в) KBrO_3 ;
- г) NaNO_2 ?

41. Какие рабочие растворы можно использовать для определения резорцина способом заместительного титрования:

- а) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и I_2 ;
- б) KBrO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- в) I_2 и FeSO_4 ;
- г) KMnO_4 и FeSO_4 ?

42. Какой индикатор следует использовать для фиксирования точки эквивалентности при титровании H_2O_2 раствором KMnO_4 в кислой среде:

- а) крахмал;
- б) индикатор не нужен;
- в) смесь тропеолина 00 и метиленового синего;
- г) метилоранж?

43. Какой индикатор следует использовать для фиксирования точки эквивалентности при титровании H_2S раствором I_2 :

- а) крахмал;
- б) индикатор не нужен;
- в) смесь тропеолина 00 и метиленового синего;
- г) метилоранж?

44. Какой индикатор следует использовать для фиксирования точки эквивалентности при титровании белого стрептоцида:

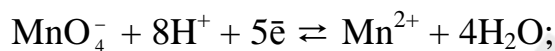
- а) крахмал;
- б) индикатор не нужен;

- в) смесь тропеолина 00 и метиленового синего;
г) метилоранж?

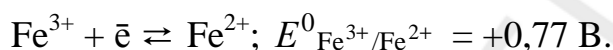
Эталоны решения задач

Задача 1. Определите, в каком направлении пойдет реакция между сульфатом железа (II) и перманганатом калия.

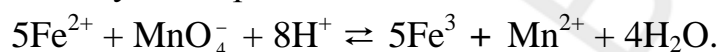
Решение. Записываем уравнения соответствующих полуреакций и находим в прил. 7 значения стандартных потенциалов:



$$E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = +1,51 \text{ В};$$



Записываем полную ОВ-реакцию:



Разность потенциалов составляет:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} - E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 1,51 - 0,77 = +0,74 \text{ (В)}.$$

Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления ионов Fe^{2+} перманганатом калия, т. е. слева направо.

Ответ: слева направо.

Задача 2. Сколько граммов перманганата калия KMnO_4 необходимо взять для приготовления 2 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л?

Решение. Рассчитаем молярную массу эквивалента KMnO_4 по формуле (8): $M_3(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158,034 = 31,61$ (г/моль), где $\frac{1}{5}$ — это фактор эквивалентности KMnO_4 в кислой среде, а 158,034 — молярная масса KMnO_4 . Согласно условию задачи в 1 л приготовленного раствора должно содержаться 0,02 моль эквивалента KMnO_4 , а в 2 л — 0,04 моль эквивалента KMnO_4 . Рассчитаем массу KMnO_4 в 2 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л:

$$m(\text{KMnO}_4) = C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot M_3(\text{KMnO}_4) = 0,04 \cdot 31,61 = 1,26 \text{ (г)}.$$

Ответ: 1,26 г.

Задача 3. В мерную колбу объемом 250 мл внесли навеску кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,5815 г и растворили в воде. На титрование 10,00 мл полученного раствора было израсходовано 19,20 мл раствора перманганата калия KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 .

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия щавелевой кислоты с перманганатом калия в кислой среде:



Из уравнения видно, что $f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} = 0,2$; $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} = 0,5$.

Рассчитаем титр полученного раствора щавелевой кислоты:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{1,5815}{250} = 0,006326 \text{ (г/мл)}.$$

Исходя из формулы (15) рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора щавелевой кислоты:

$$C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{0,006326 \cdot 1000}{63,033} = 0,1004 \text{ (моль/л)}.$$

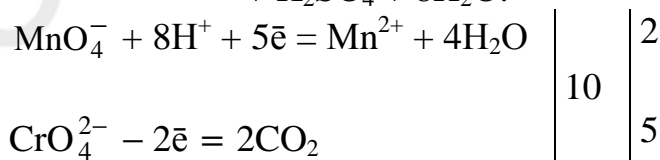
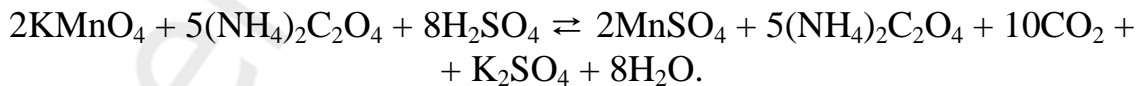
Согласно закону эквивалентов (12) рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 :

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V\left(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)}{V\left(\text{KMnO}_4\right)} = \frac{0,1004 \cdot 10,00}{19,20} = 0,05229 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: 0,05229 моль/л.

Задача 4. Навеску кристаллогидрата оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массой 0,3425 г растворили в произвольном объеме воды. Полученный раствор оттитровали раствором KMnO_4 , затратив 12,20 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия оксалата аммония с перманганатом калия в кислой среде:



$$f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} = 0,2; \quad f_{\text{экв.}}((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} = 0,5.$$

Рассчитаем молярную массу эквивалента $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по формуле (8): $M_3 = \frac{1}{2} \cdot 142,11 = 71,06$ (г/моль), где $\frac{1}{2}$ — фактор эквивалентности $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а 142,11 — молярная масса $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Исходя из закона эквивалентов, рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 :

$$\frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M_3((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})} = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4), \text{ откуда } C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{m((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M_3((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{KMnO}_4)} = \frac{0,3425 \cdot 1000}{71,06 \cdot 12,20} = 0,3951 \text{ (моль/л)}.$$

Титр раствора KMnO_4 рассчитаем по формуле (15):

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{0,3951 \cdot 31,61}{1000} = 0,01249 \text{ (г/мл)}.$$

Ответ: 0,3951 моль/л; 0,01249 г/мл.

Задача 5. Определите массу железа в виде ионов Fe^{2+} в растворе сульфата железа (II), если на титрование 25 мл этого раствора в кислой среде затрачено 27,5 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05050 моль/л.

Решение. **Рассчитаем** $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}}$ **по формуле (52):**

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,05050 \cdot 55,85}{1000} = 0,002820 \text{ (г/мл)},$$

где 55,85 г/моль — это молярная масса эквивалента железа.

Если 0,002820 г ионов Fe^{2+} взаимодействуют с 1 мл рабочего раствора KMnO_4 , то масса железа в виде ионов Fe^{2+} равна:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} \cdot V(\text{KMnO}_4) = 0,002820 \cdot 27,5 = 0,0776 \text{ (г)}.$$

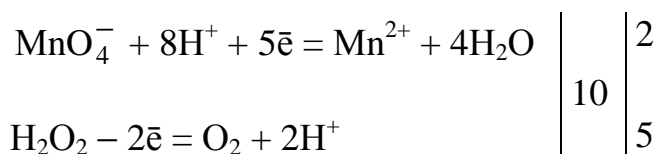
Ответ: 0,0776 г.

Задача 6. В кислой среде 23,50 мл пероксида водорода прореагировало с 15,00 мл раствора перманганата калия, титр которого равен 0,001250 г/мл. Определите массу пероксида водорода в 100 мл раствора.

Решение. **Пероксид водорода окисляется перманганатом калия в кислой среде по уравнению**



Полуреакции:



Из уравнения видно, что $f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} = 0,2$; $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} = 0,5$.

Согласно формуле (15) рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 :

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot 1000}{M_3(\text{KMnO}_4)} = \frac{1000 \cdot 0,001250}{31,6} = 0,03950 \text{ (моль/л)}.$$

Из закона эквивалентов (12):

$$n_3(\text{H}_2\text{O}_2) = n_3(\text{KMnO}_4), \text{ или } C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2) = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

$$\text{откуда } C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = \frac{0,03950 \cdot 15}{23,5} = 0,02521 \text{ (моль/л)}.$$

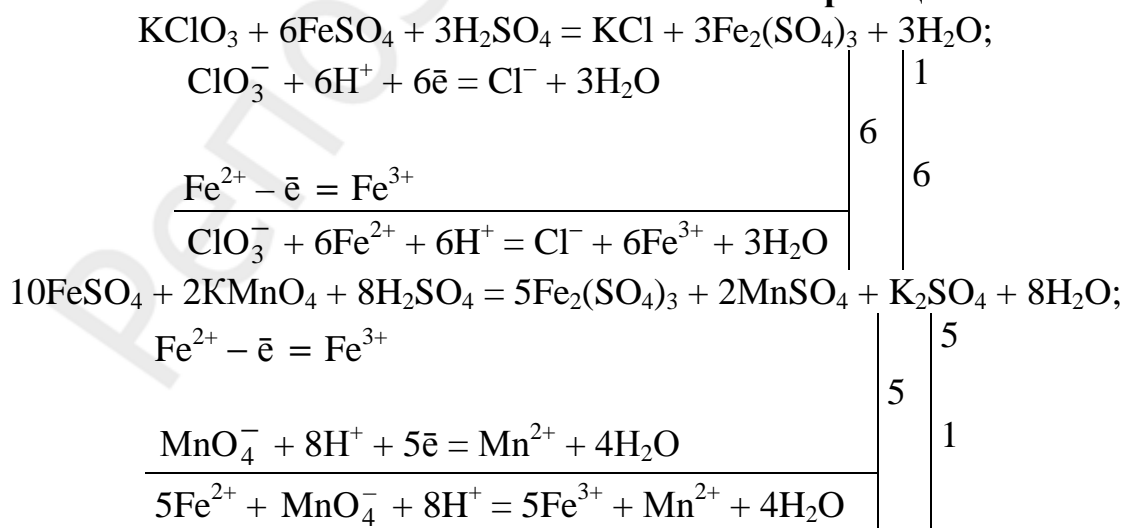
Рассчитаем массу пероксида водорода:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}_2) &= C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{раствора}) = \\ &= 0,02521 \cdot 34,015 \cdot 0,5 \cdot 0,1 = 0,043 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Ответ: 0,043 г.

Задача 7. К 10,00 мл анализируемого раствора KClO_3 , подкисленного серной кислотой, добавили 20,00 мл 0,1050 н раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 пошло 12,48 мл 0,07600 н раствора KMnO_4 . Сколько граммов KClO_3 содержится в 250 мл анализируемого раствора?

Решение. **Запишем уравнения реакций:**



При записи этого уравнения в молекулярной форме все члены ионного уравнения надо умножить на 2, т. к. в состав $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ входят 2 иона Fe^{3+} . Из полуреакции $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ видно, что $f_{\text{экв.}}(\text{KClO}_3) = \frac{1}{6}$.

В этом случае молярная масса эквивалента KClO_3 равна:

$$M\left(\frac{1}{6}\text{KClO}_3\right) = \frac{1}{6}M(\text{KClO}_3) = \frac{1}{6} \cdot 122,6 = 20,43 \text{ (г/моль)}.$$

Закон эквивалентов для случая обратного титрования имеет вид:

$$n(\text{FeSO}_4) = n\left(\frac{1}{6}\text{KClO}_3\right) + n\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right), \text{ но } n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C(X) \cdot V(X)}{1000},$$

где объем $V(X)$ взят в миллилитрах. После подстановки выражений для количества вещества эквивалента в формулу закона эквивалентов для обратного титрования и сокращения правой и левой частей на 1000 получаем:

$$C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = C\left(\frac{1}{6}\text{KClO}_3\right) \cdot V(\text{KClO}_3) + C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

$$\text{откуда } C\left(\frac{1}{6}\text{KClO}_3\right) = \frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) - C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{KClO}_3)} =$$

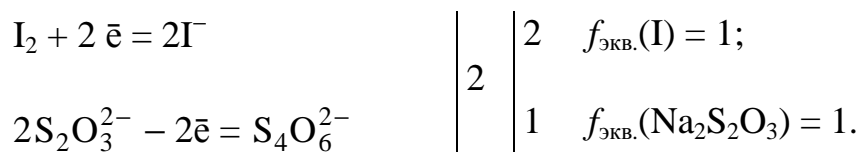
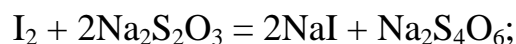
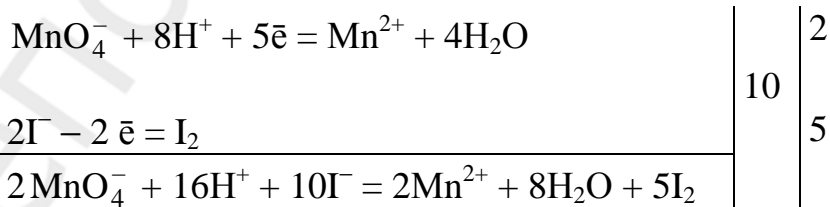
$$= \frac{0,1050 \cdot 20,00 - 0,07600 \cdot 12,48}{10,00} = 0,1152 \text{ (моль/л)}. \text{ Масса } \text{KClO}_3 \text{ в } 250 \text{ мл}$$

$$(0,25 \text{ л}) \text{ раствора равна: } m(\text{KClO}_3) = C\left(\frac{1}{6}\text{KClO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{KClO}_3\right) \cdot V(\text{KClO}_3) =$$

$$= 0,1152 \cdot 20,43 \cdot 0,25 = 0,5882 \text{ (г)}. \quad \text{Ответ: } 0,5882 \text{ г.}$$

Задача 8. К раствору йодида калия в кислой среде прилили 20,00 мл 0,1133 н раствора KMnO_4 и выделившийся йод оттитровали 25,90 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия.

Решение. Запишем уравнения химических реакций:





Согласно закону эквивалентов при заместительном титровании количество образовавшегося йода эквивалентно количеству KMnO_4 и количеству $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$,

поэтому $C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Отсюда нормальность раствора тиосульфата натрия равна:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{0,1133 \cdot 20,00}{25,9} = 0,08749 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: 0,08749 моль/л.

Задача 9. Какую массу дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для приготовления 200 мл раствора, используемого для определения молярной концентрации эквивалента раствора тиосульфата натрия, если раствор получен путем растворения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и имеет концентрацию приблизительно 0,05 моль/л? $f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}$; $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$.

Решение. **Рассчитаем молярную массу эквивалента дихромата калия по формуле (8):**

$$M_r(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{294,185}{6} = 49,03 \text{ (г/моль)}.$$

Поскольку раствор тиосульфата натрия имеет концентрацию приблизительно 0,05 моль/л, то и раствор дихромата калия надо готовить такой же концентрации. Если в 1 л раствора содержится 0,05 моль эквивалентов, то в 200 мл раствора будет содержаться в 5 раз меньше, т. е. 0,01 моль эквивалентов. Тогда масса дихромата калия равна:

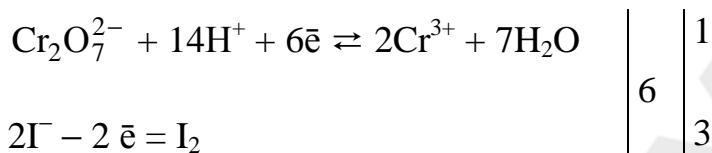
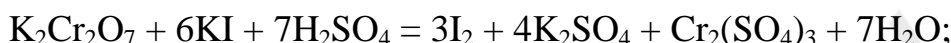
$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,03 \cdot 0,01 = 0,4903 \text{ (г)}.$$

Ответ: 0,4903 г.

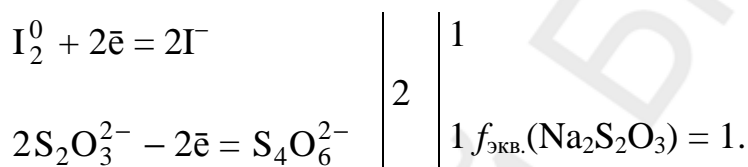
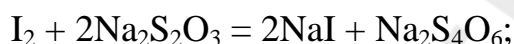
Задача 10. Навеску дихромата калия массой 0,1200 г растворили в воде, затем добавили йодид калия и серную кислоту. Спустя некоторое время выделившийся йод оттитровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затратив при этом

24,00 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора тиосульфата натрия.

Решение. Запишем уравнения происходящих химических реакций:



$$f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}; f_{\text{экв.}}(\text{I}) = 1.$$



Из этих уравнений следует, что $n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Согласно закону эквивалентов запишем такое соотношение:

$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Из этого соотношения рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия:

$$\begin{aligned} C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \\ &= \frac{0,1200 \cdot 1000}{\frac{1}{6} \cdot 294,185 \cdot 24,00} = 0,1020 \text{ (моль/л)}. \end{aligned}$$

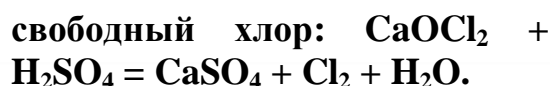
Рассчитаем титр раствора тиосульфата натрия по формуле (15):

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} = \frac{0,1020 \cdot 158,11}{1000} = 0,01612 \text{ (г/мл)}.$$

Ответ: 0,1020 моль/л; 0,01612 г/мл.

Задача 11. Для определения содержания активного хлора в белильной извести ее навеску массой 3,6000 г внесли в мерную колбу емкостью 250 мл, довели водой до метки и тщательно перемешали. 20 мл полученной суспензии обработали раствором йодида калия в кислой среде. На титрование выделившегося йода израсходовано 18,04 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,09800 моль/л. Рассчитайте процентное содержание активного хлора в белильной извести.

Решение. В кислой среде белильная известь выделяет



В результате взаимодействия хлора с йодид-ионами выделяется йод в количестве, эквивалентном количеству «активного» хлора, содержащегося в образце белильной извести: $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$.

Выделившийся йодид оттитровывается раствором тиосульфата натрия. В точке эквивалентности $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\frac{1}{2}\text{Cl}_2) = n(\frac{1}{2}\text{CaOCl}_2)$. На основе закона эквивалентов можно записать:

$$V(\text{CaOCl}_2) \cdot C(\frac{1}{2}\text{CaOCl}_2) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ тогда}$$

$$C(\frac{1}{2}\text{CaOCl}_2) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{CaOCl}_2)} = \frac{18,04 \cdot 0,09800}{20} = 0,08840 \text{ (моль/л)}.$$

Поскольку $C(\frac{1}{2}\text{CaOCl}_2) = C(\frac{1}{2}\text{Cl}_2)$, то $C(\frac{1}{2}\text{Cl}_2) = 0,08840$ (моль/л).

Рассчитаем массу активного хлора: $m(\text{Cl}) = 0,08840 \cdot 35,45 = 3,134$ (г/л), а в 250 мл раствора $m(\text{Cl}) = 3,134 : 4 = 0,7834$ (г).

Для нахождения процентного содержания «активного» хлора составим соотношение:

$$\begin{aligned} 0,7834 \text{ г} & \text{--- } x \%, \\ 3,6000 \text{ г} & \text{--- } 100 \%, \\ x & = \frac{0,7834 \cdot 100}{3,6000} = 21,76 \text{ (\%)}. \end{aligned}$$

Ответ: 21,76 %.

Примечание. Задачу можно решить и другим способом, используя титр рабочего раствора по определяемому веществу (52):

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-} = \frac{0,09800 \cdot 35,45}{1000} = 0,003474 \text{ (г/мл)}.$$

Рассчитываем титр хлора:

$$T_{\text{Cl}} = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-} \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{CaOCl}_2)} = \frac{0,003474 \cdot 18,04}{20} = 0,003134 \text{ (г/мл)}.$$

Рассчитываем массу хлора в 250 мл суспензии белильной извести:

$$m(\text{Cl}) = T_{\text{Cl}} \cdot 250 = 0,003134 \cdot 250 = 0,7835 \text{ (г)}.$$

Находим процентное содержание «активного» хлора в белильной извести:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{0,7835 \cdot 100}{3,6000} = 21,76 \text{ (\%)}. \end{aligned}$$

Задача 12. Образец фенола массой 0,5022 г внесли в мерную колбу емкостью 250 мл и растворили в воде. К 10,00 мл полученного раствора фенола добавили 50,00 мл бромид-броматной смеси с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ($K = 0,9867$). Спустя некоторое время в реакционную смесь добавили йодид калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 36,10 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1018 моль/л. Рассчитайте процентное содержание фенола в образце.

Решение. Запишем уравнения химических реакций, происходящих при определении фенола:

- 1) $\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr} + 6\text{HCl} = 3\text{Br}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3\text{HBr}$;
- 3) $\text{Br}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KBr} + \text{I}_2$;
- 4) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

Рассчитаем массу добавленного бромата калия KBrO_3 :

$$m(\text{KBrO}_3) = \frac{C\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) \cdot V(\text{KBrO}_3)}{1000} =$$

$$= \frac{0,9867 \cdot 0,1 \cdot 27,833 \cdot 50,00}{1000} = 0,1373 \text{ (г)}.$$

Рассчитаем массу брома, выделившегося после реакции KBrO_3 с KBr :

$$m'(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{KBrO}_3) \cdot 3M(\text{Br}_2)}{M(\text{KBrO}_3)} = \frac{0,1373 \cdot 3 \cdot 160}{167} = 0,3946 \text{ (г)},$$

где $3M(\text{Br}_2)$ — 3 моль выделившегося молекулярного брома после реакции бромата калия с бромидом калия (реакция 1).

По результатам титрования рассчитаем массу брома, не вступившего в реакцию с фенолом:

$$m''(\text{Br}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} = \frac{0,1018 \cdot 80 \cdot 36,10}{1000} = 0,2940 \text{ (г)}.$$

Рассчитаем массу брома, которая прореагировала с фенолом:

$$m(\text{Br}_2) = m'(\text{Br}_2) - m''(\text{Br}_2) = 0,3946 - 0,2940 = 0,1006 \text{ (г)}.$$

Рассчитаем массу фенола в 10,00 мл полученного раствора фенола, исходя из того, что при бромировании 1 моль фенола взаимодействует с 3 моль брома или 1 эквивалент фенола связывает 6 эквивалентов брома:

$$m(\text{фенола}) = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot m(\text{Br}_2)}{3M(\text{Br}_2)} = \frac{94 \cdot 0,1006}{3 \cdot 160} = 0,0197 \text{ (г)}.$$

Учитывая, что масса фенола в 250 мл раствора равна массе фенола в образце, определим процентное содержание фенола в образце:

$$\% = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot 250}{m(\text{образца})} 100 \% = 98,07 (\%).$$

Ответ: 98,07 %.

Задачи

1. Определите, в каком направлении пойдет реакция между сульфатом железа (III) и йодидом калия.

2. Раствор содержит хлорид-ионы и сульфит-ионы. Какие из этих ионов будут окисляться в первую очередь перманганатом калия, если их концентрации примерно одинаковы?

3. В растворе находятся сульфит натрия и оксалат натрия. В какой последовательности будут окисляться анионы при постепенном добавлении к раствору хлорной воды?

4. Какой ион будет окисляться хлорной водой в первую очередь в растворе, содержащем оксалат аммония и хлорид железа (II)?

5. Рассчитайте молярные массы эквивалентов: Fe^{2+} ; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; KI в реакциях с KMnO_4 в кислой среде.

Ответ: 55,85 г/моль; 67,00 г/моль; 166,01 г/моль.

6. Сколько граммов KMnO_4 надо взять для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л? $f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$.

Ответ: 0,7903 г.

7. Сколько граммов KMnO_4 надо взять для приготовления 2 л раствора с титром 0,003510 г/мл?

Ответ: 7,02 г.

8. Сколько граммов кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л?

Ответ: 6,30 г.

9. Какую массу перманганата калия надо взять для приготовления 5 л раствора с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} = 0,005585$ г/мл.

Ответ: 15,78 г.

10. Какую массу перманганата калия необходимо взять для приготовления 800 мл раствора, титр которого по оксалату натрия равен 0,003350 г/мл?

Ответ: 1,264 г.

11. Сколько граммов перманганата калия необходимо взять для приготовления 2 л раствора, у которого $K = 1,120$ к 0,02 моль/л?

Ответ: 1,42 г.

12. Какую массу химически чистого $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления раствора, на титрование которого будет расходоваться около 20,00 мл устанавливаемого раствора KMnO_4 с приблизительной молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

Ответ: 0,142 г.

13. Железную проволоку растворили в серной кислоте без доступа воздуха. На титрование полученного раствора израсходовано 50,20 мл раствора перманганата калия с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} = 0,001470$ г/мл. Какую массу железной проволоки растворили в кислоте?

Ответ: 0,0738 г.

14. Какую массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления раствора, если на его титрование израсходовано около 20,00 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента приблизительно 0,05 моль/л?

Ответ: 0,071 г.

15. Навеску $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ массой 0,35 г растворили в произвольном объеме воды, подкислили серной кислотой и оттитровали раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л из бюретки на 25,00 мл. Хватило ли объема бюретки на титрование?

Ответ: хватило.

16. Для установления концентрации раствора перманганата калия необходимо приготовить 250 мл раствора оксалата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Сколько граммов оксалата натрия надо взвесить для этой цели?

Ответ: 1,675 г.

17. Навеску 2,8425 г химически чистого оксалата аммония перенесли в мерную колбу емкостью 1 л и растворили в воде. Рассчитайте концентрацию полученного раствора в виде: а) $T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$;

б) $C(\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$; в) $T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{KMnO}_4}$; г) поправки (K).

Ответ: а) 0,002843 г/мл; б) 0,04000 моль/л;

в) 0,001264 г/мл; г) 1,00 к 0,04000 моль/л.

18. Навеску химически чистого оксалата натрия массой 1,3568 г перенесли в мерную колбу емкостью 200 мл и растворили в воде. Рассчитайте концентрацию полученного раствора в виде: а) $T_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$; б) $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$;

в) $T_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{KMnO}_4}$; г) поправки (K).

Ответ: а) 0,006784 г/мл; б) 0,1013 моль/л;

в) 0,003202 г/мл; г) 1,013 к 0,1 моль/л.

19. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 и $T_{\text{KMnO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, если на титрование 12,50 мл раствора оксалата аммония с его молярной концентрацией эквивалента 0,0521 моль/л израсходовано 13,05 мл раствора KMnO_4 .

Ответ: 0,04990 моль/л; 0,003546 г/мл.

20. На титрование 20,00 мл раствора щавелевой кислоты, полученного путем растворения кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 1,6540 г в мерной колбе емкостью 200 мл, израсходовали неизвестный объем раствора KMnO_4 с $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,05616$ г/мл. Рассчитайте объем раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование.

Ответ: 26,10 мл.

21. Сколько миллилитров раствора KMnO_4 ($K = 0,9864$ к 0,1 моль/л) пойдет на титрование 20,00 мл раствора оксалата натрия, полученного путем растворения 1,6522 г в мерной колбе емкостью 250 мл?

Ответ: 20 мл.

22. Какой объем раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л пойдет на титрование раствора, в котором растворено 0,2 г оксалата натрия?

Ответ: 29,85 мл.

23. Для установления точной концентрации рабочего раствора KMnO_4 0,8600 г безводной щавелевой кислоты перенесли в мерную колбу емкостью 200 мл и растворили в воде. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора KMnO_4 , если на титрование 20,00 мл раствора щавелевой кислоты затрачивается 21,20 мл рабочего раствора.

Ответ: 0,09011 моль/л; 0,002848 г/л.

24. В воде растворено 0,06008 г безводной щавелевой кислоты. Весь объем полученного раствора оттитровали в присутствии разбавленной серной кислоты 24,80 мл рабочего раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр рабочего раствора.

Ответ: 0,05381 моль/л; 0,001701 г/мл.

25. Какой объем раствора KMnO_4 с его титром 0,001498 г/мл израсходуется на титрование раствора, полученного растворением 0,07682 г оксалата натрия в воде?

Ответ: 24,19 мл.

26. Рассчитайте массу технического оксалата натрия, которую следует взять для анализа на содержание $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, если рассчитанную массу соли переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют в воде, а полученный раствор титруют раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,04832 моль/л.

Ответ: $\approx 0,81$ г.

27. Какую массу кристаллогидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отвечающего квалификации «чистый», следует взять для анализа на содержание щавелевой кислоты, если рассчитанную массу кислоты переносят в мерную колбу емкостью 500 мл для ее растворения, а полученный раствор титруют раствором KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента $\approx 0,1$ моль/л. Ответ: $\approx 3,2$ г.

28. Сколько граммов безводной щавелевой кислоты требуется для приготовления раствора в мерной колбе емкостью 200 мл, если на титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 19,45 мл раствора KMnO_4 ($K = 1,0142$ к 0,05 моль/л)? Ответ: 0,4440 г.

29. В кислой среде 20,80 мл пероксида водорода прореагировало с 10,00 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,001323 г/мл. Рассчитайте содержание пероксида водорода в 1000 мл его раствора. Ответ: 0,34 г.

30. На титрование 25,00 мл раствора сульфата железа (II) в кислой среде израсходовано 27,50 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,0505 моль/л. Рассчитайте массу сульфата железа в 100 мл его раствора. Ответ: 0,84 г.

31. К 5,00 мл анализируемого раствора дихромата калия добавили 10,00 мл раствора сульфата железа (II) с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. На титрование избытка сульфата железа (II) израсходовано 3,50 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л. Сколько граммов дихромата калия содержалось в 200 мл анализируемого раствора? Ответ: 0,59 г.

32. Для определения ионов кальция Ca^{2+} последние осадили из 0,50 мл сыворотки крови путем добавления к ней раствора оксалата кальция. Осадок отфильтровали и растворили в серной кислоте. На титрование полученного раствора израсходовано 0,25 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л. Рассчитайте содержание кальция (в мг) в 100 мл сыворотки крови. Ответ: 10 мг.

33. Сколько граммов железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ взяли для приготовления 200 мл раствора, если на титрование его 20,00 мл в кислой среде израсходовано 15,00 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,0006320 г/мл? Ответ: 0,833 г.

34. Раствор пероксида водорода массой 5 г разбавили водой в мерной колбе до 200 мл. На титрование 5,00 мл полученного раствора в кислой среде израсходовано 20,00 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией

эквивалента 0,05000 моль/л. Рассчитайте процентное содержание пероксида водорода в растворе. Ответ: 13,6 %.

35. Сколько граммов йода квалификации «химически чистый» необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л?

Ответ: 1,269 г.

36. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления:
а) 1300 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л;
б) 1300 мл раствора с титром по йоду 0,01500 г/мл?

Ответ: а) 32,26 г; б) 38,14 г.

37. Какую массу дихромата калия надо взять для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л?

Ответ: 1,226 г.

38. Сколько граммов дихромата калия надо взять, чтобы на титрование йода, образовавшегося при взаимодействии в кислой среде дихромата калия и йодида калия, было израсходовано 30,00 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л?

Ответ: 0,1471 г.

39. Какой объем воды надо добавить к 1200 мл раствора дихромата калия с его молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л для получения раствора с $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}} = 0,003119$ г/мл?

Ответ: 948,65 мл.

40. К 25,00 мл раствора йода ($K = 1,0720$ к 0,1000 моль/л) прилили 58,00 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л ($K = 0,9585$), после чего добавили 1 мл раствора крахмала. Синим или бесцветным будет раствор?

Ответ: бесцветным.

41. В некотором объеме воды растворили 0,1522 г дихромата калия. К полученному раствору добавили серную кислоту, йодид калия, крахмал и 28 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л ($K = 1,0130$). Обесцветится раствор или нет?

Ответ: не обесцветится.

42. Навеска возогнанного йода массой 0,8500 г растворена в мерной колбе емкостью 1000 мл. Рассчитайте титр раствора.

Ответ: 0,0008500 г/мл.

43. Навеска возогнанного йода массой 2,8530 г растворена в мерной колбе емкостью 500 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента.

Ответ: 0,04496 моль/л.

44. В мерной колбе емкостью 1000 мл растворили 6,3180 г возогнанного йода. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора йода по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ответ: 0,04978 моль/л; 0,01235 г/мл.

45. Навеску химически чистого дихромата калия массой 0,1385 г растворили в воде. Полученный раствор подкислили серной кислотой и добавили йодид калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 24,25 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора тиосульфата натрия.

Ответ: 0,1165 моль/л; 0,02891 г/мл.

46. В воде растворили 0,1154 г дихромата калия. Образовавшийся раствор подкислили серной кислотой, добавили йодид калия. Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия объемом 23,80 мл. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора тиосульфата натрия.

Ответ: 0,09889 моль/л; 0,02454 г/мл.

47. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 5 л раствора, 1 мл которого соответствовал бы 0,01 г йода?

Ответ: 97,79 г.

48. Навеску кристаллогидрата тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 0,571 г растворили в воде. На титрование полученного раствора израсходовано 20,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте процентное содержание кристаллогидрата тиосульфата натрия в навеске.

Ответ: 86,93 %.

49. Навеска технического йода массой 3,2432 г растворена в насыщенном растворе йодида калия, объем раствора доведен водой до 500 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 20,36 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05250 моль/л. Рассчитайте процентное содержание йода в навеске технического йода.

Ответ: 83,65 %.

50. Раствор пероксида водорода массой 2 г подкислили серной кислотой, затем добавили к раствору йодид калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 36,50 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,1450 г/мл. Рассчитайте процентное содержание пероксида водорода в растворе.

Ответ: 28,45 %.

51. Навеску технического тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ массой 1 г растворили в воде. На титрование полученного раствора израсходовано 41,50 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте процентное содержание безводной соли.

Ответ: 65,62 %.

52. В 20,00 мл раствора йодида калия растворили 0,2125 г йода. На титрование полученного раствора израсходовано 15,50 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,09500 моль/л. Рассчитайте процентное содержание йода в образце.

Ответ: 87,93 %.

53. Навеску технического кристаллогидрата тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5 г растворили в воде. На титрование полученного раствора израсходовано 16,3 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте процентное содержание безводной соли в образце.

Ответ: 51,54 %.

54. К 25,00 мл хлорированной воды добавили йодид калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 20,10 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1100 моль/л. Сколько граммов хлора содержится в 1 л хлорированной воды?

Ответ: 3,14 г.

55. Навеску дихромата калия квалификации «химически чистый» массой 0,2380 г растворили в дистиллированной воде, объем раствора довели до 500 мл в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора после добавления избытка йодида калия израсходовано 20,15 мл раствора кристаллогидрата тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 0,01205 моль/л; 0,002989 моль/л.

56. Навеску сульфида натрия массой 1,1235 г перенесли в мерную колбу емкостью 250 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 16,35 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л ($K = 1,2040$). Рассчитайте процентное содержание сульфида натрия в образце.

Ответ: 68,38 %.

57. Навеску сульфита натрия Na_2SO_3 массой 3,6730 г растворили в воде в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 10,20 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,05230 моль/л израсходовано 15,00 мл анализируемого раствора. Рассчитайте процентное содержание сульфита натрия в образце.

Ответ: 30,51 %.

58. Белильная (хлорная) известь массой 3,2945 г разведена до метки в мерной колбе емкостью 200 мл. К 20,00 мл полученной суспензии, подкисленной серной кислотой, добавили йодид калия. На титрование выделившегося йода израсходовано 17,32 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л ($K = 0,9932$). Рассчитайте процентное содержание активного хлора в образце.

Ответ: 18,51 %.

59. Определите содержание свободного хлора в воде, если к 20,00 мл исследуемой воды добавили раствор йодида калия в избытке, а на титрование выделившегося йода израсходовано 22,00 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,01000 моль/л.

Ответ: 0,39 г в 1 л воды.

60. К образцу белильной извести массой 0,2608 г прилили воду, добавили растворы йодида калия и серной кислоты. На титрование выделившегося йода израсходовано 25,95 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л ($K = 1,0020$). Рассчитайте процентное содержание активного хлора в образце.

Ответ: 35,35 %.

61. К 25,00 мл раствора йодата калия добавили избыток йодида калия и серную кислоту. На титрование выделившегося йода израсходовано 26,55 мл раствора тиосульфата натрия с $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,004875$ г/мл. Рассчитайте титр раствора йодата калия.

Ответ: 0,003767 г/мл.

62. Для определения сероводорода к 25,00 мл его раствора добавили 50,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,01960 моль/л. На титрование избытка раствора йода израсходовано 11,00 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,02040 моль/л. Сколько граммов сероводорода содержится в 1 л анализируемого раствора?

Ответ: 0,5138 г.

63. Навеску сульфида натрия массой 3,8230 г внесли в мерную колбу емкостью 500 мл и растворили в воде. К 25,00 мл полученного раствора прилили 40,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л ($K = 0,9252$). На титрование избытка раствора йода израсходовали 42,00 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л ($K = 0,9482$). Рассчитайте процентное содержание сульфида натрия в образце.

Ответ: 61,81 %.

64. Навеску сульфита натрия массой 0,7340 г растворили в произвольном объеме воды. К полученному раствору прилили 50,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. На титрование избытка раствора йода израсходовали 21,20 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,09482 моль/л. Рассчитайте процентное содержание сульфита натрия в образце.

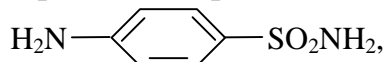
Ответ: 25,67 %.

65. Образец фенола массой 1,1100 г внесли в мерную колбу емкостью 500 мл. К 10,00 мл полученного раствора фенола добавили 50,00 мл бромид-броматной смеси с молярной концентрацией эквивалента 0,09870 моль/л. Спустя некоторое время в реакционную смесь добавили йодид калия.

На титрование выделившегося йода израсходовали 35,20 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1024 моль/л. Рассчитайте процентное содержание фенола в образце.

Ответ: 94 %.

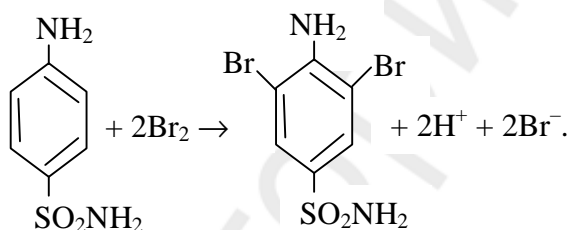
66. Навеску 0,2891 г образца, содержащего белый стрептоцид формулы



перенесли в мерную колбу емкостью 100 мл, растворили в разбавленной соляной кислоте и довели водой до метки. 20,00 мл полученного раствора перенесли в отдельную колбу, добавили 25,00 мл раствора KBrO_3 с молярной концентрацией 0,01767 моль/л и избыток раствора KBr . Спустя 10 минут, когда закончилось бромирование белого стрептоцида, добавили избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 12,92 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1215 моль/л. Рассчитайте процентное содержание белого стрептоцида в образце.

Ответ: 80,47 %.

Примечание. Взаимодействие белого стрептоцида с бромом протекает по уравнению



13.3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ (ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ)

Методы осаждения основаны на реакциях, в результате которых образуются труднорастворимые осадки. Наибольшее значение приобрели те методы осаждения, которые связаны с образованием труднорастворимых соединений серебра, бария, ртути, свинца, цинка и некоторых других элементов. В методах осаждения применяются только быстропротекающие реакции, сопровождаемые количественным выпадением осадка и отсутствием процессов соосаждения. Количественное образование осадка зависит от его растворимости, определяемой константой растворимости.

Конец реакции определяют по прекращению выпадения осадка или с помощью индикатора. В качестве индикатора можно применять лишь такие вещества, которые вступают в реакцию после того, как закончится основная реакция. Реагируя с одним из ионов, индикатор образует осадок другого цвета или изменяет цвет раствора.

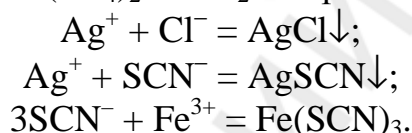
Названия методов осадительного титрования образуются от названий титрантов. Наиболее широкое применение в лабораторной практике нашли

следующие методы осадительного титрования: аргентометрия (титрант — раствор AgNO_3), роданометрия, или тиоцианатометрия (титрант — раствор NH_4SCN), меркурометрия (титрант — раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) и др.

В аналитической практике применяют два варианта метода аргентометрии. Они отличаются друг от друга типом индикаторов: в методе Мора используют индикатор хромат калия, в методе Фаянса — индикаторы флюоресцеин и эозин. В методе Фольгарда (роданометрии, или тиоцианатометрии) рабочими растворами служат растворы AgNO_3 и роданидов — KSCN или NH_4SCN . Используется способ обратного титрования.

С этой целью к анализируемому раствору из бюретки добавляют раствор нитрата серебра точно известной концентрации в большем объеме, чем нужно для полного осаждения всего количества галогенид-ионов. Избыток раствора нитрата серебра оттитровывают раствором роданида калия или аммония.

В качестве индикатора применяется насыщенный раствор железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При этом протекают следующие реакции:



Тестовый самоконтроль № 15 по теме «Методы осаждения»

1. Методы осаждения основаны на реакциях:
 - а) образования труднорастворимых осадков натрия и калия;
 - б) образования труднорастворимых осадков серебра, бария, ртути;
 - в) быстропротекающих;
 - г) характеризующихся отсутствием процессов соосаждения.
2. Количественное образование осадка определяется:
 - а) константой химического равновесия;
 - б) константой диссоциации;
 - в) константой растворимости;
 - г) константой нестойкости.
3. Для определения точки эквивалентности в методах осаждения используются:
 - а) кислотно-основные индикаторы;
 - б) хромат калия;
 - в) флюоресцеин и эозин;
 - г) избыток окрашенного раствора.

4. Укажите, какие методы нашли широкое применение в осадительном титровании:

- а) аргентометрия; в) сульфатометрия;
- б) меркурометрия; г) роданометрия.

5. Какой метод осаждения основан на способе обратного титрования:

- а) аргентометрия; в) меркурометрия;
- б) роданометрия; г) сульфатометрия?

6. Какие галогенид-ионы можно определять с помощью метода Мора:

- а) фторид-ионы; б) хлорид-ионы; в) бромид-ионы; г) йодид-ионы?

7. Применять метод Мора можно:

- а) в нейтральной среде; в) в щелочной среде;
- б) в кислой среде; г) в присутствии солей аммония.

8. Укажите недостатки рабочего раствора нитрата серебра:

- а) концентрация раствора изменяется при длительном хранении;
- б) под влиянием света разложение нитрата серебра ускоряется;
- в) образует комплексные соединения с солями аммония;
- г) в щелочных средах разлагается.

9. Растворы каких исходных веществ используются для стандартизации рабочего раствора нитрата серебра:

- а) хлорида натрия; в) роданида аммония;
- б) роданида натрия; г) хлорида калия?

10. Метод Мора применяется:

- а) при анализе пищевых продуктов;
- б) определении хлоридов в воде;
- в) анализе лекарственных препаратов;
- г) определении фторидов.

11. В методе Фаянса используются:

- а) кислотно-основные индикаторы;
- б) окислительно-восстановительные индикаторы;
- в) адсорбционные индикаторы;
- г) металлоиндикаторы.

12. Индикатор флюоресцеин используется при определении:

- а) хлоридов; б) роданидов; в) йодидов; г) фторидов.

13. Индикатор эозин применяют при определении:

- а) хлоридов; б) бромидов; в) йодидов; г) тиоцианатов.

14. Титрование по методу Фаянса проводится:

- а) в щелочной среде; в) в слабокислой среде;
- б) в нейтральной среде; г) на прямом солнечном свете.

15. Укажите, какие рабочие растворы необходимо иметь в методе Фольгарда:

- а) нитрата серебра;
- б) хлорида натрия;
- в) роданида калия;
- г) роданида аммония.

16. В методе осаждения используются следующие способы титрования:

- а) прямое;
- б) обратное;
- в) заместительное;
- г) косвенное.

17. Метод Фольгарда применяется:

- а) в кислой среде;
- б) в нейтральной среде;
- в) в щелочной среде;
- г) в присутствии ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} .

18. Метод Фольгарда используется для определения:

- а) хлоридов;
- б) бромидов;
- в) йодидов;
- г) фторидов.

19. Какой индикатор используется в методе Фольгарда:

- а) раствор роданида аммония;
- б) раствор железозаммонийных квасцов;
- в) раствор роданида калия;
- г) раствор хлорида железа (III)?

20. Метод Фольгарда применяется преимущественно в кислой среде, так как:

- а) осадок роданида серебра не растворяется в кислотах;
- б) кислота подавляет гидролиз соли железа и ослабляет окраску железозаммонийных квасцов;
- в) дает более точные результаты в кислой среде;
- г) можно проводить титрование в присутствии окислителей и солей ртути.

Эталонные решения задач

Задача 1. Для приготовления 250 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,1000 моль/л взято точно 1,4598 г хлорида натрия квалификации «химически чистый». При титровании 20,00 мл этого раствора в присутствии индикатора K_2CrO_4 израсходовано в среднем 20,30 мл нитрата серебра. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

Решение. Рассчитаем количество $NaCl$, содержащееся в 1,4598 г хлорида натрия, необходимого для приготовления 250 мл раствора:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{1,4598}{58,443} =$$

0,02498 (моль),

где **58,443** — молярная масса хлорида натрия.

Количество **NaCl** в **1000** мл раствора будет в **4** раза больше:

$$n(\text{NaCl}) = 0,02498 \cdot 4 = 0,09992 \text{ (моль/л),}$$

что является молярной концентрацией эквивалента раствора **NaCl**. По закону эквивалентов (12) рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра:

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

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)} = \frac{20,00 \cdot 0,09992}{20,30} = 0,09844 \text{ (моль/л).}$$

Титр раствора нитрата серебра рассчитаем по формуле (14):

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{0,09844 \cdot 169,873}{1000} = 0,01672 \text{ (г/мл).}$$

Ответ: 0,09844 моль/л; 0,01672 г/мл.

Задача 2. Сколько граммов хлора содержит исследуемый раствор хлорида аммония, если на его титрование израсходовано 24,25 мл раствора нитрата серебра, титр которого по хлору равен 0,003899 г/мл.

Решение. Если

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} =$$

0,003899 г/мл, то это означает, что **1** мл раствора **AgNO₃** реагирует с **0,003899** г хлора. Так как на титрование раствора хлорида аммония израсходовано **24,25** мл раствора **AgNO₃**, то масса

**хлора в растворе
равна:**

$$m(\text{Cl}^-) = T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,003899 \cdot 24,25 = 0,09455 \text{ (г)}.$$

Ответ: 0,09455 г.

Задача 3. Навеску образца хлорида натрия массой 0,5798 г перенесли в мерную колбу на 100 мл, растворили в небольшом количестве воды и довели водой до метки. Раствор тщательно перемешали. К 25,00 мл приготовленного раствора NaCl прилили 40,00 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,09850 моль/л. После прибавления 2 мл индикатора избыток нитрата серебра оттитровали раствором роданида калия KSCN. Израсходовали 15,70 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,09770 моль/л. Рассчитайте массовую долю (в %) хлорида натрия в образце.

Решение. Рассчитываем объем раствора нитрата серебра, прореагировавшего с раствором роданида калия:

$$V_1(\text{AgNO}_3) = \frac{V(\text{KSCN}) \cdot C(\text{KSCN})}{C(\text{AgNO}_3)} = \frac{15,70 \cdot 0,09770}{0,09850} = 15,57 \text{ (мл)}.$$

Вычислим объем раствора нитрата серебра, прореагировавшего с раствором хлорида натрия:

$$V_2(\text{AgNO}_3) = 40 - V_1(\text{AgNO}_3) = 40,00 - 15,57 = 24,43 \text{ (мл)}.$$

По формуле (12) рассчитываем молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора хлорида натрия:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{V_2(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})} = \frac{24,43 \cdot 0,09850}{25,00} = 0,09625 \text{ (моль/л)}.$$

Титр раствора хлорида натрия рассчитываем по формуле (14):

$$T(\text{NaCl}) = \frac{0,09625 \cdot 58,44}{1000} = 0,005625 \text{ (г/мл)}.$$

Так как раствор хлорида натрия готовили в мерной колбе емкостью 100 мл, то масса чистого NaCl в образце равна:

$$m(\text{NaCl}) = T(\text{NaCl}) \cdot 100 = 0,005625 \cdot 100 = 0,5625 \text{ (г)}.$$

Тогда массовая доля хлорида натрия равна:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{образца})} 100 \% = \frac{0,5625}{0,5798} 100 = 97,01 \text{ (\%)}.$$

Ответ: 97,01 %.

Задачи

1. Сколько граммов нитрата серебра необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,1000 моль/л?

Ответ: 3,3975 г.

2. Рассчитайте навеску хлорида натрия для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л, необходимого для установления титра раствора нитрата серебра.

Ответ: 0,5844 г.

3. Какую навеску роданида аммония необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л?

Ответ: 1,5225 г.

4. Какой объем раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л израсходуется на титрование 20,00 мл раствора, полученного растворением 0,0725 г хлорида натрия в воде?

Ответ: 24,81 мл.

5. Навеску химически чистого хлорида калия массой 1,8700 г растворили в воде в мерной колбе емкостью 250 мл. Сколько миллилитров раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л израсходуется на титрование 20,00 мл раствора хлорида калия?

Ответ: 20,07 мл.

6. Раствор хлорида натрия приготовили путем растворения его 0,6514 г в воде в мерной колбе на 200 мл. Сколько миллилитров раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,05000 моль/л израсходуется на титрование 20,00 мл раствора хлорида натрия?

Ответ: 22,29 мл.

7. Какую массу хлорида натрия следует взять для приготовления 500 мл раствора, если хлорид натрия содержит 20 % примесей, а молярная концентрация эквивалента рабочего раствора нитрата серебра равна 0,05000 моль/л?

Ответ: 1,8262 г.

8. Рассчитайте процентное содержание серебра в 0,3000 г водорастворимой соли, если на титрование раствора этой соли израсходовано 24,25 мл раствора роданида аммония с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л.

Ответ: 87,19 %.

9. Какая масса хлорида калия необходима для получения его раствора в мерной колбе емкостью 250 мл, если на титрование 20,00 мл полученного раствора израсходуется 27,20 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л?

Ответ: 2,661 г.

10. На титрование раствора хлорида аммония израсходовано 30,00 мл раствора нитрата серебра, титр которого по хлору равен 0,003018 г/мл. Сколько граммов хлора содержит раствор хлорида аммония?

Ответ: 0,0905 г.

11. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра и его титр, если на титрование 25,80 мл этого раствора израсходовано 25,00 мл раствора хлорида натрия, который был приготовлен путем растворения в воде 2,895 г NaCl в мерной колбе емкостью 1000 мл.

Ответ: 0,04800 моль/л; 0,008154 г/мл.

12. Навеску хлорида натрия массой 0,114 г растворили в произвольном объеме воды. На титрование полученного раствора израсходовали 38,10 мл раствора нитрата серебра. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра и его титр по хлорид-иону.

Ответ: 0,05120 моль/л; 0,001815 г/мл.

13. Навеску хлорида натрия массой 1,2048 г растворили в воде в мерной колбе емкостью 250 мл. На титрование 24,80 мл полученного раствора израсходовали 19,85 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,09860 моль/л. Рассчитайте процентное содержание хлора в образце.

Ответ: 58,05 %.

14. Сколько граммов хлористого водорода содержится в 1 л раствора соляной кислоты, если 20,00 мл исходной соляной кислоты перенесено в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавлено водой до метки? На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 24,45 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,986 моль/л.

Ответ: 439,96 г.

15. Навеску нитрата серебра массой 1,5080 г растворили в воде в мерной колбе емкостью 250 мл. Рассчитайте процентное содержание нитрата серебра в полученном растворе, если на 15,00 мл раствора израсходовано 11,15 мл раствора роданида аммония с титром 0,003535 г/мл.

Ответ: 97,21 %.

16. К 25,00 мл раствора, приготовленного путем растворения хлорида бария в воде в мерной колбе емкостью 250 мл, добавили 40,00 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1020 моль/л. Избыток раствора нитрата серебра оттитровали 15,00 мл раствора роданида аммония с молярной концентрацией эквивалента 0,0980 моль/л. Сколько граммов хлорида бария содержится в 250 мл раствора?

Ответ: 2,714 г.

17. Навеску 0,2266 г неорганического вещества, содержащего хлор, растворили в воде. К полученному раствору прилили 30,00 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1121 моль/л. Из-

быток раствора нитрата серебра оттитровали 0,50 мл раствора роданида аммония с молярной концентрацией эквивалента 0,1158 моль/л. Рассчитайте процентное содержание хлора в веществе. Ответ: 51,70 %.

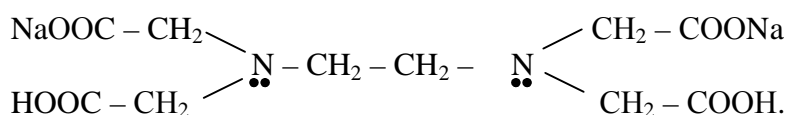
18. Для определения содержания основного продукта в бромиде калия массой 0,3058 г его растворили в воде. Полученный раствор оттитровали 23,90 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте процентное содержание бромида калия в образце. Ответ: 93,01 %.

19. Образец хлорсодержащего неорганического вещества массой 1,4880 г растворили в воде в мерной колбе емкостью 250 мл. К 25,00 мл полученного раствора прилили 50,00 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,09580 моль/л. На титрование избытка нитрата серебра израсходовали 26,20 мл раствора роданида аммония с молярной концентрацией 0,1128 моль/л. Рассчитайте процентное содержание хлора в веществе. Ответ: 43,73 %.

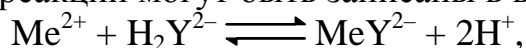
20. Навеску 3,2680 г поваренной соли растворили в воде в мерной колбе емкостью 250 мл. К 10,00 мл полученного раствора прилили 20,00 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1004 моль/л. Избыток нитрата серебра оттитрован 2,12 мл раствора роданида аммония с молярной концентрацией эквивалента 0,09950 моль/л. Рассчитайте процентное содержание хлорид-ионов и хлорида натрия в образце. Ответ: 48,74 %; 80,34 %.

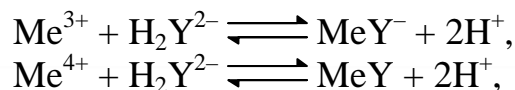
13.4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Титриметрические методы анализа, в основе которых лежат реакции комплексообразования, называются комплексонометрическими. В качестве основных титрантов в комплексонометрическом титровании используются комплексоны, образующие с катионами металлов так называемые хелатные (внутрикомплексные) соединения. Важнейшим титрантом среди комплексонов является двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, широко известной под названием комплексон III, трилон Б. Структурно-графическая формула этого соединения имеет вид:



Наиболее ценным свойством ЭДТА как титранта является его способность реагировать с ионами металлов в соотношении 1 : 1 независимо от заряда катиона. Эти реакции могут быть записаны в виде:





где H_2Y^{2-} — анион двузамещенной соли ЭДТА.

Как видно из уравнений реакций, молярные массы эквивалента ЭДТА как титранта и определяемого катиона равны их молярным массам, поэтому при расчетах результатов комплексонометрического титрования используют только молярные концентрации веществ вместо молярных концентраций эквивалентов, используемых в других методах анализа. Независимо от заряда иона металла справедливо уравнение

$$C(\text{M}^{n+}) \cdot V(\text{M}^{n+}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}).$$

Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01–0,05 моль/л, реже 0,1 моль/л. Молярная масса ЭДТА $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,2$ г/моль. Раствор требуемой точной концентрации может быть приготовлен непосредственно из навески вещества. Однако для повышения надежности анализа точную концентрацию комплексона рекомендуется устанавливать по стандартному раствору сульфата магния или по раствору цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте.

При титровании ЭДТА происходит выделение ионов водорода, которые связывают, добавляя в анализируемый раствор аммиачный буфер или щелочь. Для установления точки эквивалентности применяют металлоиндикаторы. Это органические вещества, образующие, подобно комплексонам, с катионами металлов хелатные, но ярко окрашенные соединения. Общее число индикаторов очень велико. При определении катионов кальция и магния используется эриохром черный Т. Другим часто применяемым металлоиндикатором является мурексид.

Тестовый самоконтроль № 16
по теме «Комплексонометрическое титрование»

1. Метод комплексонометрии характеризуется:

- а) высокой чувствительностью;
- б) простотой и точностью;
- в) высокой избирательностью;
- г) применением неустойчивых рабочих растворов.

2. Укажите названия комплексонов, применяемых при комплексонометрическом титровании:

- а) нитрилотриуксусная кислота;
- б) этилендиаминтетрауксусная кислота;
- в) динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;
- г) аминоксусная кислота.

3. Укажите название основного титранта в комплексометрических определениях:

- а) натриевая соль аминоксусной кислоты;
- б) динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;
- в) нитрилотриуксусная кислота;
- г) аминоксусная кислота.

4. При комплексометрических определениях используются следующие способы титрования:

- а) прямое; б) обратное; в) заместительное.

5. Концентрацию ЭДТА устанавливают по растворам:

- а) сульфата калия; б) хлорида натрия; в) соли магния; г) соли цинка.

6. Раствор ЭДТА реагирует с ионами металлов в соотношении:

- а) 1 : 2; б) 1 : 1; в) 1 : 3; г) 1 : 4.

7. При комплексометрических определениях для установления точки эквивалентности применяют:

- а) физико-химические методы индикации;
- б) кислотно-основные индикаторы;
- в) металлоиндикаторы;
- г) окислительно-восстановительные индикаторы.

8. В комплексометрии вместо прямого титрования применяются способы заместительного или обратного титрования:

- а) при отсутствии подходящего индикатора;
- б) недостаточной скорости реакции комплексообразования при обычной температуре;
- в) высокой прочности комплекса металла с индикатором;
- г) малой прочности комплекса металла с индикатором.

9. Укажите справедливые утверждения для металлоиндикаторов:

- а) образуют с катионами металлов хелатные и ярко окрашенные соединения;
- б) прочность хелатных соединений металлоиндикаторов с катионами металлов меньше прочности комплекса металла с комплексоном;
- в) окраска комплексов катионов металлов с металлоиндикаторами должна четко отличаться от окраски свободной формы металлоиндикаторов;
- г) металлоиндикаторы — это вещества неорганической природы.

10. Комплексоны применяют:

- а) в качестве консервантов при хранении крови;
- б) для вывода из организма ионов токсичных металлов;
- в) для декальцинирования зубных каналов при подготовке к пломбированию кариозной полости;
- г) для определения жесткости воды.

Эталонные решения задач

Задача 1. 3,8535 г очищенного и высушенного ЭДТА перенесли в мерную колбу емкостью 1 л, растворили в произвольном объеме воды и довели объем раствора точно до 1 л. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора, принимая влажность трилона Б равной 0,3 %.

Решение. **Рассчитываем массу влаги в кристаллогидрате ЭДТА, затем узнаем массу абсолютно сухого вещества:**

$$m(\text{влаги}) = 3,8535 \cdot 0,003 = 0,0116 \text{ (г);}$$

$$m(\text{абс. сухого ЭДТА}) = 3,8535 - 0,0116 = 3,8419 \text{ (г).}$$

Рассчитываем молярную концентрацию полученного раствора по формуле (5): $C(\text{ЭДТА}) = \frac{3,8419}{372,24} = 0,01032 \text{ (моль/л)}$.

Ответ: 0,01032 моль/л.

Задача 2. Какую массу металлического цинка необходимо растворить в серной кислоте для приготовления 250 мл 0,01 М раствора сульфата цинка?

Решение. **Количество цинка равно количеству сульфата цинка, т. е. $n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{ZnSO}_4)$.**

Рассчитываем количество сульфата цинка, необходимого для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией 0,01 моль/л:

$$n(\text{ZnSO}_4) = 0,25 \cdot 0,01 = 0,0025 \text{ (моль).}$$

Поскольку $n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{ZnSO}_4)$, то и количество цинка равно 0,0025 моль. Тогда масса металлического цинка, необходимого для получения 250 мл раствора с молярной концентрацией 0,01 моль/л, равна:

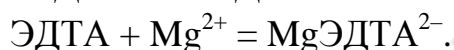
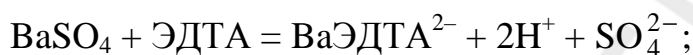
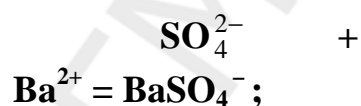
$$m(\text{Zn}) = n \cdot M(\text{Zn}) = 0,0025 \cdot 65,39 = 0,1635 \text{ (г).}$$

Ответ: 0,1635 г.

Задача 3. При анализе сточных производственных вод сульфат-ионы осадил раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,025 моль/л ($K = 1,001$). На титрование избытка раствора ЭДТА из-

расходовали 15,00 мл раствора хлорида магния с молярной концентрацией 0,025 моль/л ($K = 0,9987$). Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (в мг/л), если для анализа взяли 100,00 мл сточной воды.

Решение. **Запишем схемы происходящих химических реакций при анализе:**



Рассчитаем объем раствора ЭДТА, не пошедшего на растворение осадка сульфата бария:

$$\begin{aligned} V(\text{MgSO}_4) \cdot C(\text{MgSO}_4) &= V(\text{ЭДТА}) \cdot C(\text{ЭДТА}); \\ 15,00 \cdot 0,025 \cdot 0,9987 &= V(\text{ЭДТА}) \cdot 0,025 \cdot 1,001. \end{aligned}$$

$$\text{Отсюда } V'(\text{ЭДТА}) = \frac{15,00 \cdot 0,025 \cdot 0,9987}{0,025 \cdot 1,001} = 14,965 \text{ (мл)}.$$

Тогда объем раствора ЭДТА, пошедший на растворение сульфата бария, равен:

$$V''(\text{ЭДТА}) = 30,00 - 14,965 = 15,035 \text{ (мл)}.$$

Рассчитаем количество ммоль ЭДТА, содержащееся в 15,035 мл его раствора:

$$n(\text{ЭДТА}) = 15,035 \cdot 0,025 \cdot 1,001 = 0,37625 \text{ (ммоль)}.$$

Согласно условию задачи столько же ммоль сульфат-ионов содержится в 100,00 мл сточной воды, а в 1 л сточной воды — в 10 раз больше, т. е. 3,7625 ммоль.

Для того чтобы узнать концентрацию сульфат-ионов (в мг/л), число ммоль 3,7625 необходимо умножить на молярную массу сульфат-иона, равную 96,064 мг/ммоль:

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = 3,7625 \cdot 96,064 = 361,44 \text{ (мг)}.$$

Ответ: 361,44 мг/л.

Задача 4. При определении карбонатной (временной) жесткости на титрование 200,0 мл воды израсходовано 12,45 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л ($K = 0,9730$). При определении общей жесткости на 100,0 мл той же воды израсходовано 18,20 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05 моль/л ($K = 0,9815$). Рассчитайте карбонатную, общую и постоянную жесткость воды.

Решение. **Жесткость воды характеризуется содержанием**

**в ней ионов кальция и магния
(она выражается в ммоль/л):
 $J = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$.**

Различают карбонатную и постоянную (некарбонатную) жесткость. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в ней гидрокарбонатов кальция и магния. Она рассчитывается по формуле

$$J_{\text{карб.}} = \frac{V(\text{HCl}) \cdot C(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Общую, или суммарную, жесткость определяют путем комплексонометрического титрования воды раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т. Общую жесткость воды рассчитывают по формуле

$$J_{\text{общ.}} \left(\frac{1}{2} \text{Me}^{2+} \right) = \frac{2C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Постоянная жесткость воды рассчитывается как разность между общей и карбонатной жесткостью: $J_{\text{пост.}} = J_{\text{общ.}} - J_{\text{карб.}}$.

Постоянная жесткость характеризуется присутствием в воде водорастворимых сульфатов, хлоридов и нитратов кальция и магния.

Принимая во внимание вышеприведенные формулы, рассчитаем карбонатную, общую и постоянную жесткость воды:

$$J_{\text{карб.}} = \frac{2,45 \cdot 0,1 \cdot 0,9730 \cdot 1000}{200} = \mathbf{6,06 \text{ (ммоль/л)}};$$

$$J_{\text{общ.}} = \frac{2 \cdot 18,20 \cdot 0,05 \cdot 0,9815 \cdot 1000}{100} = 17,86 \text{ (ммоль/л)};$$

$$J_{\text{пост.}} = \mathbf{17,86 - 6,06 = 11,80 \text{ (ммоль/л)}}.$$

Ответ: 6,06; 17,86 и 11,80 ммоль/л.

Задачи

1. Какую массу ЭДТА необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией 0,05 моль/л?

Ответ: 4,653 г.

2. Сколько граммов металлического цинка (99,99 %) необходимо взять для приготовления 250 мл раствора, чтобы на титрование его 20,00 мл было израсходовано 20,00 мл 0,2000 М раствора ЭДТА?

Ответ: 3,2695 г.

3. Сколько граммов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего около 7 % индифферентных примесей, необходимо взять для анализа, чтобы на титрование навески потребовалось около 10,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,1000 моль/л?

Ответ: 0,3129 г.

4. К 40,00 мл раствора соли ртути прилили 20,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,01000 моль/л. На титрование избытка раствора

ЭДТА израсходовали 9,50 мл раствора сульфата магния с молярной концентрацией 0,01000 моль/л. Какая масса ртути содержалась в 200 мл раствора?
Ответ: 105,31 г.

5. На титрование 20,00 мл раствора сульфата магния израсходовали 21,22 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02065 моль/л. Рассчитайте, сколько граммов сульфата магния в 1 л его раствора.
Ответ: 2,6373 г.

6. Стандартный раствор сульфата магния приготовили растворением 0,1080 г химически чистого оксида магния в серной кислоте, раствор разбавили и довели водой до метки в мерной колбе емкостью 250 мл. После этого 20,00 мл приготовленного раствора использовали для стандартизации раствора ЭДТА. На титрование при $\text{pH} = 10,00$ израсходовали 19,70 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию раствора ЭДТА.
Ответ: 0,01088 моль/л.

7. На титрование 25,00 мл воды с индикатором эриохромом черным Т израсходовано 2,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05014 моль/л. Рассчитайте жесткость воды.
Ответ: 9,83 ммоль/л.

8. В 1 л воды содержится 0,8 г хлорида кальция. Рассчитайте жесткость воды.
Ответ: 14,44 ммоль/л.

9. В 200 мл воды содержится 4,2 мг ионов Ca^{2+} и 2,2 мг ионов Mg^{2+} . Рассчитайте общую жесткость воды (в ммоль/л).
Ответ: 1,9532 ммоль/л.

10. Рассчитайте карбонатную жесткость воды, если на титрование ее 100 мл израсходовано 6,85 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л ($K = 0,9845$).
Ответ: 6,74 ммоль/л.

11. При анализе сточной воды на содержание сульфат-ионов к 100 мл воды прилили 25,00 мл раствора хлорида бария с молярной концентрацией 0,02 моль/л ($K = 1,1080$) при нагревании. На титрование избытка хлорида бария израсходовали 16,85 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02 моль/л ($K = 0,9850$). Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (в г/л).
Ответ: 0,2133 г/л.

ОТВЕТЫ

К ТЕСТОВЫМ САМОКОНТРОЛЯМ

№ теста	Ответы
1	1 г; 2 г; 3 в; 4 а; 5 г; 6 б; 7 г; 8 г; 9 в; 10 в; 11 б; 12 в; 13 б; 14 б; 15 аб
2	1 авг; 2 г; 3 а, 4 г; 5 г; 6 абвг; 7 в; 8 б; 9 г; 10 б; 11 в; 12 б; 13 в; 14 авг; 15 в
3	1 вг; 2 бв; 3 вг; 4 а; 5 бвг; 6 бв; 7 авг; 8 бг; 9 в; 10 авг; 11 бв; 12 б; 13 а; 14 а; 15 а; 16 в; 17 а; 18 бг; 19 в; 20 абвг
4	1 б; 2 в; 3 ав; 4 ав; 5 авг; 6 абв; 7 б; 8 бв; 9 г; 10 абг
5	1 а; 2 в; 3 б; 4 б; 5 абвг; 6 г; 7 б; 8 в; 9 а; 10 б
6	1 бв; 2 ав; 3 абг; 4 бг; 5 а; 6 а; 7 бв; 8 бвг; 9 абвг; 10 бвг
7	1 бв; 2 г; 3 вг; 4 авг; 5 вг; 6 в; 7 г; 8 б; 9 ав; 10 аб; 11 бвг; 12 ав; 13 а; 14 бг; 15 б; 16 аг; 17 абг; 18 бвг; 19 аг; 20 бвг
8	1 бг; 2 в; 3 вг; 4 в; 5 б; 6 абг; 7 аг; 8 в; 9 бг; 10 бв; 11 вг; 12 бг; 13 бв; 14 аг; 15 аб; 16 а; 17 бв; 18 а; 19 абг; 20 ав; 21 аб; 22 г; 23 в; 24 а; 25 ав
9	1 б; 2 а; 3 г; 4 в; 5 а; 6 ав; 7 б; 8 в; 9 в; 10 г
10	1 абг; 2 ав; 3 абг; 4 г; 5 г; 6 бг; 7 б; 8 в; 9 бв; 10 абв
11	1 абв; 2 абг; 3 абв; 4 б; 5 бвг; 6 абг; 7 г; 8 бв; 9 бвг; 10 аб
12	1 авг; 2 абвг; 3 бвг; 4 авг; 5 авг; 6 б; 7 ав; 8 абвг; 9 в; 10 абв
13	1 авг; 2 аб; 3 вг; 4 бв; 5 аг; 6 бвг; 7 г; 8 а; 9 абвг; 10 абв
14	1 г; 2 а; 3 вг; 4 г; 5 г; 6 абв; 7 ав; 8 абв; 9 абг; 10 абг; 11 бвг; 12 абг; 13 б; 14 а; 15 абв; 16 абв; 17 б; 18 абвг; 19 абв; 20 вг; 21 бг; 22 ав; 23 б; 24 аб; 25 аг; 26 аб; 27 в; 28 в; 29 аг; 30 абг; 31 а; 32 аб; 33 абв; 34 абвг; 35 абв; 36 аб; 37 б; 38 ав; 39 г; 40 а; 41 б; 42 б; 43 а; 44 в
15	1 бвг; 2 в; 3 бв; 4 абг; 5 б; 6 бвг; 7 а; 8 абвг; 9 аг; 10 абв; 11 в; 12 абв; 13 бвг; 14 бв; 15 авг; 16 аб; 17 абг; 18 абв; 19 б; 20 абв
16	1 абв; 2 абв; 3 б; 4 абв; 5 вг; 6 б; 7 ав; 8 абв; 9 абв; 10 абвг

Относительные массы атомов и молекул

Формула	Масса	Формула	Масса
Ag	107,8682	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	126,066
AgBr	187,772	HCl	36,461
AgCN	133,886	H ₂ O ₂	34,0147
AgCl	142,3209	H ₂ SO ₄	98,08
Ag ₂ CrO ₄	331,730	Hg	200,59
AgI	234,7727	I	126,9047
AgNO ₃	169,873	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	474,39
Ag ₃ PO ₄	418,576	KBr	119,002
AgSCN	165,95	KBrO ₃	167
Ag ₂ SO ₄	311,8	KCl	74,551
Al	26,98154	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,185
Al ₂ O ₃	101,961	KI	166,0028
Al(OH) ₃	78,004	KIO ₃	214,001
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,15	KMnO ₄	158,034
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	666,43	KOH	56,1056
Ba	137,327	KSCN	97,18
BaCO ₃	197,336	Mg	24,305
BaCl ₂	208,232	MgCO ₃	84,314
BaCl ₂ · 2H ₂ O	244,263	MgCl ₂	95,211
BaCrO ₄	253,321	MgO	40,304
Ba(OH) ₂	171,342	Mg ₂ P ₂ O ₇	222,553
BaSO ₄	233,39	MgSO ₄	120,37
Br	79,904	MgSO ₄ · 7H ₂ O	246,48
Ca	40,078	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	142,112
CaCO ₃	100,087	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,056
CaC ₂ O ₄	128,098	NH ₄ OH	35,0458
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	146,113	NH ₄ SCN	76,122
Ca(NO ₃) ₂	164,088	Na ₂ B ₄ O ₇	201,219
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	236,149	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	381,372
CaO	56,077	Na ₂ CO ₃	105,989
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,18	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	286,142
CaSO ₄	136,142	Na ₂ C ₂ O ₄	133,999
Cl	35,4527	NaCl	58,443
Cr	51,9961	Na ₂ SO ₄	142,04
Cr ₂ O ₃	151,990	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	322,2
F	18,9984	Na ₂ S ₂ O ₃	158,11
Fe	55,847	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	248,19
FeNH ₄ (SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	482,2	NaSCN	81,07

Fe₂O₃	159,69	Zn	65,39
FePO₄	150,818	Zn₂P₂O₇	304,72
FeSO₄	151,91	ZnSO₄	161,45
FeSO₄ · 7H₂O	278,01	ZnSO₄ · 7H₂O	287,56
H₂C₂O₄	90,035		

Приложение 2

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 25 °С (298 К)**

Слабый электролит	Формула	K _d
Азотистая кислота	HNO ₂	4,0 · 10 ⁻⁴
Аммиака раствора	NH ₃ · H ₂ O	1,79 · 10 ⁻⁵
Борная кислота	H ₃ BO ₃	K ₁ = 7,1 · 10 ⁻¹⁰
Вода	H ₂ O	1,8 · 10 ⁻¹⁶
Винная кислота	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	K ₁ = 1,04 · 10 ⁻³ , K ₂ = 4,55 · 10 ⁻⁵
Муравьиная кислота	HCOOH	1,77 · 10 ⁻⁴
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	K ₁ = 1,2 · 10 ⁻² , K ₂ = 1,0 · 10 ⁻⁷
Сероводородная кислота	H ₂ S	K ₁ = 1,08 · 10 ⁻⁷ , K ₂ = 1,0 · 10 ⁻¹⁵
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	K ₁ = 4,5 · 10 ⁻⁷ , K ₂ = 4,7 · 10 ⁻¹¹
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	1,75 · 10 ⁻⁵
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	K ₁ = 7,1 · 10 ⁻³ , K ₂ = 6,2 · 10 ⁻⁸ , K ₃ = 5,0 · 10 ⁻¹³
Циановодородная кислота	HCN	7,9 · 10 ⁻¹⁰
Щавелевая кислота	H ₂ C ₂ O ₄	K ₁ = 5,9 · 10 ⁻² , K ₂ = 6,4 · 10 ⁻⁵

**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
в водных растворах при 25 °С**

Схема диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ca} \cdot \text{ЭДТА}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{ЭДТА}^{4-}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Cu} \cdot \text{ЭДТА}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{ЭДТА}^{4-}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Fe} \cdot \text{ЭДТА}]^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{ЭДТА}^{4-}$	$8,0 \cdot 10^{-26}$
$[\text{Mg} \cdot \text{ЭДТА}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{ЭДТА}^{4-}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6,2 \cdot 10^{-36}$
$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$

**Константы растворимости K_s некоторых солей и гидроксидов
при 25 °С**

Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Ag ₂ O · H ₂ O	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	HgI ₂	$4,5 \cdot 10^{-20}$
Al(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-32}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$4 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Ba(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-3}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₃	$8 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Sr(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-4}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	SrSO ₃	$4 \cdot 10^{-8}$
Ca(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-4}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2 \cdot 10^{-29}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$

Кислотно-основная классификация катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика осадков
	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует	–
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	H_2SO_4	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке гидроксида натрия
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	NaOH	Гидроксиды нерастворимы в избытке гидроксида натрия и аммиака
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	Водный раствор аммиака	Гидроксиды нерастворимы в NaOH, но растворимы в избытке аммиака

Классификация анионов

группы		Анионы, образующие группу	Групповой реагент
1	Соли бария труднорастворимы в воде	SO_4^{2-} (сульфат-ион) SO_3^{2-} (сульфит-ион) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосульфат-ион) PO_4^{3-} (фосфат-ион)	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном

		BO_2^- или $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (борат- или тетраборат-ион) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (дихромат-ион) или CrO_4^{2-} (хромат-ион) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат-ион) CO_3^{2-} (карбонат-ион)	растворе
2	Соли серебра труднорастворимы в воде и разбавленной HNO_3	Cl^- (хлорид-ион) Br^- (бромид-ион) I^- (йодид-ион) S^{2-} (сульфид-ион) SCN^- (роданид-ион) и др.	AgNO_3 в присутствии HNO_3
3	Соли бария и серебра растворимы в воде	NO_3^- (нитрат-ион) NO_2^- (нитрит-ион) CH_3COO^- (ацетат-ион)	Группового реагента нет

Приложение 7

Стандартные потенциалы (E^0) окислительно-восстановительных систем по отношению к нормальному водородному электроду

Окисленная форма	+nē	Восстановленная форма	Потенциал, В
F_2	+ 2 ē	2F^-	+2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 5 ē	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Cl_2	+ 2 ē	2Cl^-	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+ 6 ē	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Br_2	+ 2 ē	2Br^-	+1,06
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
Fe^{3+}	+ ē	Fe^{2+}	+0,77
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	H_2O_2	+0,69
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 3 ē	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
MnO_4^-	+ ē	MnO_4^{2-}	+0,57
I_2	+ 2 ē	2I^-	+0,54
Cu^{2+}	+ 2 ē	Cu	+0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+ 2 ē	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
2H^+	+ 2 ē	H_2	0
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,076
$2\text{H}^+(\text{pH} = 7)$	+ 2 ē	H_2	-0,414
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{p})$	-0,49
S	+ 2 ē	S^{2-}	-0,508
Zn^{2+}	+ 2 ē	Zn	-0,76

Al^{3+}	$+ 3 \bar{e}$	Al	-1,67
------------------	---------------	----	-------

Репозиторий БГМУ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ.....	4
Глава 1. Способы выражения состава растворов.....	4
Глава 2. Элементы химической кинетики	17
Глава 3. Водные растворы электролитов.....	26
3.1. Электролитическая диссоциация.....	26
3.2. Ионные уравнения реакций	35
3.3. Диссоциация воды. Водородный показатель pH	38
Глава 4. Буферные растворы.....	44
Глава 5. Гидролиз солей	51
Глава 6. Реакции окисления-восстановления.....	56
Глава 7. Комплексные соединения.....	64
Глава 8. Гетерогенные равновесия и процессы	69
ЧАСТЬ II. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	85
Глава 9. Чувствительность и специфичность аналитических реакций	85
Глава 10. Ситуационные задачи по обнаружению катионов в исследуемом растворе.....	90
Глава 11. Ситуационные задачи по обнаружению анионов в исследуемом растворе.....	95
ЧАСТЬ III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	99
Глава 12. Вычисления в гравиметрическом анализе	99
Глава 13. Вычисления в титриметрическом анализе.....	110
13.1. Кислотно-основное титрование.....	115
13.2. Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия)	125
13.3. Методы осаждения (осадительного титрования).....	148
13.4. Комплексонометрическое титрование	155
Ответы к тестовым самоконтролям	162
Приложение 1	163
Приложение 2	164
Приложение 3	165
Приложение 4	166
Приложение 5	167
Приложение 6	167
Приложение 7	168

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Ткачев Сергей Викторович

САМОКОНТРОЛЬ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск Е. В. Барковский
Редактор О. В. Лавникович
Компьютерный набор О. И. Смирновой
Компьютерная верстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 04.10.12. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Zoom».

Печать ризографическая. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 7,6. Тираж 99 экз. Заказ 60.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Белорусский государственный медицинский университет».
ЛИ № 02330/0494330 от 16.03.2009.
Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.