

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ В КОЛИЧЕСТВЕННЫХ РАСЧЕТАХ .....	7
1.1. Решение типовых задач .....	8
1.2. Задания для самостоятельного решения .....	9
2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ) .....	12
2.1. Вычисления при приготовлении растворов .....	12
2.1.1. Решение типовых задач .....	12
2.1.2. Задания для самостоятельного решения .....	14
2.2. Расчет концентраций $[H_3O^+]$ и pH в растворах кислот и оснований с различной степенью оттитрованности .....	17
2.2.1. Решение типовых задач .....	22
2.2.2. Задания для самостоятельного решения .....	43
2.3. Предварительные оценочные расчеты при проведении титриметрического анализа .....	48
2.3.1. Решение типовых задач .....	48
2.3.2. Задания для самостоятельного решения .....	54
2.4. Вычисления по результатам титриметрического анализа .....	56
2.4.1. Решение типовых задач .....	56
2.4.2. Задания для самостоятельного решения .....	63
3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....	67
3.1. Расчет равновесных концентраций металла $[Me^{n+}]$ в растворах с различной степенью оттитрованности .....	67
3.1.1. Решение типовых задач .....	70
3.1.2. Задания для самостоятельного решения .....	76
3.2. Предварительные оценочные расчеты при проведении комплексометрического анализа .....	79
3.2.1. Решение типовых задач .....	79
3.2.2. Задания для самостоятельного решения .....	82

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	86
4.1. Предварительные оценочные расчеты при проведении окислительно-восстановительного титриметрического анализа .....	86
4.1.1. Решение типовых задач .....	86
4.1.2. Задания для самостоятельного решения.....	90
4.2. Вычисления по результатам титрования .....	93
4.2.1. Решение типовых задач .....	93
4.2.2. Задания для самостоятельного решения.....	99
4.3. Расчет равновесного потенциала в растворах окислителей и восстановителей с различной степенью оттитрованности .....	102
4.3.1. Решение типовых задач .....	102
4.3.2. Задания для самостоятельного решения.....	108
5. ОБРАБОТКА И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	110
5.1. Решение типовых задач .....	110
5.2. Задания для самостоятельного решения.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	119
Таблица 21. Молярные массы различных веществ.....	119
Таблица 22. Константы ионизации кислот (при 25°C).....	122
Таблица 23. Константы ионизации оснований (при 25°C) .....	124
Таблица 24. Кислотно-основные индикаторы и интервалы перехода окраски .....	124
Таблица 25. Стандартные потенциалы (при 25°C) окислительно-восстановительных пар (относительно стандартного водородного электрода).....	125
Таблица 26. Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА.....	127
Таблица 27. Мольные доли непротонированного лиганда ЭДТА ( $Y^{4-}$ ) и преобладающие частицы ЭДТА в растворе при различных значениях рН .....	128
Таблица 28. Критические значения Q-критерия для различной доверительной вероятности Р и числа параллельных определений n.....	129

Таблица 29. Значения коэффициента Стьюдента (t-критерия) для различной доверительной вероятности Р и числа степеней свободы $f = n - 1$ .....	129
Таблица 30. Значения $\chi^2$ -критерия для различной доверительной вероятности Р и числа степеней свободы $f = n - 1$ .....	131
Таблица 31. Значения F-критерия для доверительной вероятности $P = 0.95$ и различных числах степеней свободы двух выборок ( $f_1 = n_1 - 1$ ; $f_2 = n_2 - 1$ ) .....	131
ОТВЕТЫ К ЗАДАНИЯМ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....	145

## ВВЕДЕНИЕ

Вычисления, которые приходится выполнять в аналитической практике, условно можно разделить на оценочные и точные. Первые из них иногда называют предварительными. К ним относят расчеты при приготовлении растворов (вычисления масс навесок проб, стандартных веществ). Расчеты равновесий в растворах также являются в большинстве случаев оценочными. Для того, чтобы подчеркнуть приближенный характер вычислений, в заданиях вместо слов «вычислить» или «рассчитать» часто пишут «оценить». При выполнении подобных расчетов можно использовать округленные справочные данные. В результатах оценочных (приближенных) расчетов не следует оставлять более двух значащих цифр.

К точным вычислениям относятся вычисления концентраций рабочих растворов, а также результатов анализа. Их необходимо выполнять с использованием точных (не округленных) справочных данных, объемов мерной посуды, титранта, реальных масс навесок веществ и т.д. Особое внимание при точных расчетах следует обратить на то, что результаты необходимо представлять с учетом числа значащих цифр.

Наряду с экспериментально установленными числовыми значениями физических величин (объем раствора, масса навески и др.) при расчетах широко используются справочные данные. Из справочников берутся числовые значения таких величин, как: молярные массы, плотности, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и другие.

# 1. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ В КОЛИЧЕСТВЕННЫХ РАСЧЕТАХ

Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных (иначе, первая сомнительная). Иными словами, все экспериментальные результаты следует округлять до первой недостоверной цифры. Нули, стоящие впереди цифр, отличных от них, независимо от положения запятой значащими цифрами не являются.

В таблице ниже даны примеры записи результатов вычислений, в которых значащие цифры выделены и указано их количество.

Таблица 1. Количество значащих цифр в записях результатов вычислений

Результат измерения	Количество значащих цифр
<u>12.2700</u>	6
0.0 <u>254</u>	3
0.00 <u>1</u>	1
<u>43062</u>	5
<u>5.50</u>	3
<u>1.00</u>	3
<u>8.1</u> ·10 <sup>3</sup>	2
0.0 <u>10</u>	2
0.00 <u>156</u>	3
<u>10.00156</u>	7
0.00 <u>2000</u> ·10 <sup>3</sup>	4
<u>4.551</u> ·10 <sup>-2</sup>	4

При известной точности измерения определение числа значащих цифр обычно не вызывает затруднений. Так при взвешивании на аналитических весах с точностью  $\pm 0.001$  г массу навески следует указывать с учетом этой погрешности. Например, 1.952 г, а не 1.95 г или 1.9520 г. При измерении большого объема с точностью до  $\pm 0.1$  л правильная запись должна быть следующей: 2.5 л, но не 2500 мл.

## 1.1. Решение типовых задач

При выполнении расчетов необходимо уметь правильно определять количество значащих цифр, оставляемых в промежуточных и итоговых результатах вычислений.

**При суммировании и вычитании** количество значащих цифр в конечном результате определяется с учетом точности наименее точного числа, то есть числа с наибольшей абсолютной погрешностью. Например, необходимо сложить следующие числа:

$$0.0400 + 5.56 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-6}.$$

Преобразуем числа, представив их в нормальной форме и приводя показатели степени к наибольшей. Тогда слагаемые следует записать следующим образом:

$$4.00 \cdot 10^{-2} + 0.556 \cdot 10^{-2} + 0.0001 \cdot 10^{-2}.$$

Сумму данного выражения  $4.5561 \cdot 10^{-2}$  следует представить, как  $4.56 \cdot 10^{-2}$ , поскольку наибольшую недостоверность ( $\pm 0.01 \cdot 10^{-2}$ ) имеет число  $4.00 \cdot 10^{-2}$ :

$$4.00 \cdot 10^{-2} + 0.556 \cdot 10^{-2} + 0.0001 \cdot 10^{-2} = 4.5561 \cdot 10^{-2} \cong 4.56 \cdot 10^{-2}.$$

**При умножении и делении** количество значащих цифр произведения или частного определяется множителем с наименьшим числом значащих цифр. Например, результат вычисления данного выражения

$$\frac{4.780}{250 \cdot 10^{-3} \cdot 190.69} = 0.10026745 \cong 0.100$$

следует записать в виде числа с 3 значащими цифрами, то есть 0.100, так как присутствует множитель  $250 \cdot 10^{-3}$  с наименьшим количеством значащих цифр – 3 цифры. В примере

$$\frac{4.780}{250.0 \cdot 10^{-3} \cdot 190.69} = 0.10026745 \cong 0.1003$$

результат должен быть записан как 0.1003, т.к. множитель  $250.0 \cdot 10^{-3}$  имеет 4 значащих цифры. Переводные коэффициенты  $10^2$ ,  $10^{-3}$  и т. д. считаются точными величинами и не учитываются при подсчете значащих цифр.

От значащих цифр следует отличать десятичные знаки (число знаков после запятой). Например, число 9.95 имеет 2 десятичных знака и 3 значащие цифры, число 10.00 имеет также 2 десятичных знака при 4 значащих цифрах.

Таким образом, соблюдение правил округления и учета значащих цифр позволяют правильно представить результат анализа.

## 1.2. Задания для самостоятельного решения

1. Укажите в правом столбце таблицы количество значащих цифр в числе, записанном в левом столбце:

Таблица 2. Задание на определение количества значащих цифр

Число	Количество значащих цифр
0.09364	
0.093640	
0.0009300	
0.0093	
58.0093	
16.443	
66.000	
24	
24.0	
0.700	
82.74	
$82.74 \cdot 10^{-6}$	
$9.21 \cdot 10^{-3}$	
0.26007	
32	
$0.32 \cdot 10^{-4}$	
0.0320	
$320 \cdot 10^{-3}$	
$3.20 \cdot 10^{-2}$	
$3.20 \cdot 10^{-3}$	
$88 \cdot 10^{-3}$	
$675 \cdot 10^{-2}$	
$0.675 \cdot 10^{-3}$	
7.00	
7.006	

2. В следующих примерах вычислите результат операций сложения и вычитания и запишите его с учетом правил округления:

- а)  $23.16 + 7.38 + 2.000 + 64 - 31.3 = \dots$ ;
- б)  $11.32 + 51.0 + 7.8642 - 2.26 - 41 = \dots$ ;
- в)  $0.0316 + 2.377 \cdot 10^{-4} - 2.00 + 0.0087 + 5.2 = \dots$ ;
- г)  $2.016 + 1.32 + 4.227 + 3.0 - 6.567 + 9.1 = \dots$ ;
- д)  $1.46 + 2.2 - 4.45 \cdot 10^{-4} + 4.001 - 0.0760 = \dots$ ;
- е)  $3.0 + 6.72 \cdot 10^{-4} + 0.00411 + 0.000241 - 8.5 \cdot 10^{-5} = \dots$ ;
- ж)  $5.392 - 0.2144 + 0.530 + 2.123 - 2.35 + 0.87 = \dots$ ;
- з)  $7.6 \cdot 10^{-3} - 4.34 + 1.8 - 3.852 + 0.376 + 23 = \dots$ ;
- и)  $6.7 + 22.8 - 3.06 + 5.48 + 32.48 - 0.342 = \dots$ ;
- к)  $4.111 + 3.42 \cdot 10^{-4} + 0.075 - 7.40 + 5.00 = \dots$ .

3. В следующих примерах вычислите результат операций умножения и деления и запишите его с учетом правил округления:

- а)  $\frac{43.55 \cdot 3.27 \cdot 12.321}{56.33 \cdot 17.0} = \dots$ ;
- б)  $\frac{0.0024635 \cdot 6.22 \cdot 10^{-2}}{0.8765 \cdot 3.557} = \dots$ ;
- в)  $\frac{4.7645 \cdot 10^{-3}}{231.0 \cdot 21} \cdot 11.42 \cdot 10^2 = \dots$ ;
- г)  $\frac{2.0032}{32.00 \cdot 0.4000} \cdot 76 = \dots$ ;
- д)  $7.331 \cdot 4.100 \cdot 0.2 \cdot 0.0644 \cdot 21.762 \cdot 10^3 = \dots$ ;
- е)  $\frac{3.4768}{323.72 \cdot 200.0 \cdot 10^{-3}} \cdot 10^2 = \dots$ ;
- ж)  $\frac{0.000222 \cdot 4.941}{0.00400} \cdot 7.011 = \dots$ ;
- з)  $\frac{0.0025000 \cdot 0.30000}{0.0006543 \cdot 2.000} \cdot 6.0001 = \dots$ ;
- и)  $\frac{3.28 \cdot 10^{-3} \cdot 5.71 \cdot 10^2}{0.38 \cdot 3.112} \cdot 0.64 = \dots$ ;
- к)  $2.53 \cdot 6.1000 \cdot 9.792 \cdot 0.001212 \cdot 0.074 = \dots$ .

4. В следующих примерах вычислите результат различных операций и запишите его с учетом правил округления:

- а)  $1.41 + 5.21 + 2.03 \cdot 10^{-3} - 0.0820 + \frac{62.77 \cdot 4.40 \cdot 63.331}{202.42 \cdot 76.0} = \dots$ ;



- б)  $\frac{0.000222 \cdot 4.941}{0.00400} \cdot 21.16 - \frac{0.0033265 \cdot 1.050 \cdot 10^{-2}}{0.8621 \cdot 2.142} = \dots;$
- в)  $\frac{7.562 \cdot 10^{-3}}{100.5 \cdot 34} \cdot 6.33 \cdot 10^2 + \frac{3.2829}{200.0 \cdot 10^{-3} \cdot 677.09} \cdot 10^{-2} = \dots;$
- г)  $\frac{(1.0121 - 3.005 \cdot 10^{-1})}{20.00 \cdot (0.1500 + 2.34 \cdot 10^{-5})} + 2.00 = \dots;$
- д)  $0.4345 \cdot 22.987 \cdot 10^{-3} + 0.219 \cdot 1.400 \cdot 0.2 = \dots;$
- е)  $\frac{6.3312}{800.0 \cdot 10^{-3} + 307.03} + 7.6 \cdot 10^2 = \dots;$
- ж)  $\left(8.702 - \frac{0.00443 \cdot 2.219}{0.00200}\right) \cdot 0.42 = \dots;$
- з)  $4.09 \cdot 9.051 - 5.3000 - 0.007337 \cdot 7.682 \cdot 38 = \dots;$
- и)  $\frac{(0.0078000 + 0.20000) \cdot 4.807 \cdot 10^3}{(909.0410 + 89.00000 + 0.8007)} = \dots;$
- к)  $\frac{6.44 \cdot 10^{-3} \cdot 3.52 \cdot 10^2}{0.53 \cdot 4.112} + 0.13 = \dots.$

## 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)

### 2.1. Вычисления при приготовлении растворов

#### 2.1.1. Решение типовых задач

##### Пример 2.1.1.1.

Оцените объем раствора серной кислоты плотностью  $1.10 \text{ кг/л}$  ( $\omega = 14.7\%$ ), необходимый для приготовления  $700 \text{ мл}$  раствора серной кислоты с концентрацией  $0.10 \text{ моль/л}$ .

Справочные данные:  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$$\rho = 1.10 \text{ кг/л} = 1100 \text{ г/л}; \omega = 14.7\%$$

$$V = 700 \text{ мл} = 0.700 \text{ л}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.10 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ г/моль}$$

---

$$V_X, [\text{мл}] = ?$$

Решение:

В растворе, который необходимо приготовить, содержится следующее количество моль вещества:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V.$$

Это же количество вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержится в исходном растворе серной кислоты объемом  $V_X$ .

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_X}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}; \frac{m_X}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{V_X \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

Следовательно,

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = \frac{V_X \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$V_X = \frac{C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho \cdot \omega} = \frac{0.10 \text{ моль/л} \cdot (700 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 98.08 \text{ г/моль}}{1100 \text{ г/л} \cdot (14.7 \cdot 10^{-2})} = 0.04246 \text{ л} \cong 42 \text{ мл}.$$

Пример 2.1.1.2.

Оцените массу навески карбоната натрия, которую необходимо взять для приготовления раствора с концентрацией  $0.050 \text{ моль/л}$  и объемом 250 мл.

Справочные данные:  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$$V = 250 \text{ мл}$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.050 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0 \text{ г/моль}$$

---

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3), [\text{г}] = ?$$

Решение:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 0.050 \text{ моль/л} \cdot (250 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 106.0 \text{ г/моль} = 1.325 \text{ г} \cong 1.3 \text{ г}. \end{aligned}$$

Пример 2.1.1.3.

Навеску декагидрата тетрабората натрия массой 3.7595 г растворили в мерной колбе вместимостью 200.0 мл. Вычислите  $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ ,  $C(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  и  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$  в полученном растворе.

Справочные данные:  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 201.4 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$$m_{\text{навески}} = 3.7595 \text{ г}$$

$$V_{\text{к}} = 200.0 \text{ мл}$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 201.4 \text{ г/моль}$$

---

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7), [\text{моль/л}] = ?$$

$$C(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7), [\text{моль/л}] = ?$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7), [\text{мг/мл}] = ?$$

Решение:

Отметим, что

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \\ n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m_{\text{навески}}}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}. \end{aligned}$$

Тогда:

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m_{\text{навески}}}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_K} = \frac{3.7595 \text{ г}}{381.4 \text{ г/моль} \cdot (200.0 \cdot 10^{-3}) \text{ л}} =$$

$$= 0.0492855 \text{ моль/л} \cong 0.04929 \text{ моль/л}$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m_{\text{навески}}}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_K} =$$

$$= \frac{3.7595 \text{ г}}{\frac{1}{2} \cdot 381.4 \text{ г/моль} \cdot (200.0 \cdot 10^{-3}) \text{ л}} = 0.09857105 \text{ моль/л} \cong 0.09857 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V_K}$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m_{\text{навески}} \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m_{\text{навески}} \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_K} = \frac{3.7595 \text{ г} \cdot 201.4 \text{ г/моль}}{381.4 \text{ г/моль} \cdot 200.0 \text{ мл}} =$$

$$= 0.00992611 \text{ г/мл} \cong 0.009926 \text{ г/мл}$$

### 2.1.2. Задания для самостоятельного решения

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.

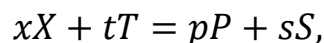
1. Оцените объем раствора серной кислоты ( $\rho = 1.835 \text{ кг/л}$ ) с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равной 95.72%, который необходимо взять для приготовления 500 мл  $1.0 \text{ моль/л}$  раствора этой кислоты.
2. Оцените объем раствора серной кислоты ( $\rho = 1.835 \text{ кг/л}$ ,  $\omega = 95.72\%$ ), который необходимо взять для приготовления 1.0 л раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента равной  $0.20 \text{ моль/л}$ .
3. Имеется раствор хлороводородной кислоты с концентрацией  $0.160 \text{ моль/л}$  и объемом 1200 мл. Оцените объем (мл) раствора хлороводородной кислоты ( $\rho = 1.19 \text{ кг/л}$ ,  $\omega = 38.32\%$ ), который необходимо добавить к исходному раствору, чтобы получить раствор  $\text{HCl}$  с концентрацией  $0.20 \text{ моль/л}$ .
4. К раствору хлороводородной кислоты ( $\rho = 1.10 \text{ кг/л}$ ,  $\omega = 20.39\%$ ) объемом 75 мл прибавили 825 мл дистиллированной воды. Оцените концентрацию полученного раствора ( $\text{моль/л}$ ).

5. Какой объем раствора серной кислоты ( $\omega = 95.7\%$ ,  $\rho_1 = 1.855 \text{ кг/л}$ ) необходимо взять для приготовления раствора с  $\omega = 25.2\%$  ( $\rho_2 = 1.180 \text{ кг/л}$ ) серной кислоты объемом 0.50 л?
6. Оцените объем раствора хлороводородной кислоты плотностью  $1.10 \text{ кг/л}$ , и массовой долей 20.39%, который необходимо взять для приготовления 500 мл  $0.10 \text{ моль/л}$  раствора.
7. Какой объем раствора азотной кислоты плотностью  $1.10 \text{ кг/л}$  ( $\omega = 17.58\%$ ) следует взять для приготовления 1.00 л  $0.10 \text{ моль/л}$  раствора?
8. Какой объем раствора серной кислоты плотностью  $1.10 \text{ кг/л}$  ( $\omega = 14.73\%$ ) необходимо взять для приготовления 600 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента  $0.050 \text{ моль/л}$ ?
9. Оцените объем раствора хлороводородной кислоты с массовой долей 30.1% ( $\rho = 1.150 \text{ кг/л}$ ), который необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с  $T(\text{HCl}) = 0.00365 \text{ г/мл}$ .
10. Оцените объем раствора азотной кислоты с массовой долей 21.5% ( $\rho = 1.125 \text{ кг/л}$ ), который необходимо взять для приготовления 750 мл раствора с  $T(\text{HNO}_3) = 0.00630 \text{ г/мл}$ .
11. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 21.4% ( $\rho = 1.150 \text{ кг/л}$ ) необходимо взять для приготовления 600 мл раствора с  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.00490 \text{ г/мл}$ ?
12. Оцените объем раствора хлороводородной кислоты с концентрацией  $0.125 \text{ моль/л}$  и объем воды, которые необходимо взять для приготовления 500 мл раствора кислоты с концентрацией  $0.10 \text{ моль/л}$ .
13. Оцените объем раствора хлорной кислоты с концентрацией  $0.35 \text{ моль/л}$ , который необходимо прибавить к раствору этой кислоты с концентрацией  $0.080 \text{ моль/л}$  и объемом 500 мл, чтобы получить раствор с концентрацией  $0.10 \text{ моль/л}$ .
14. До какого объема следует разбавить 0.50 л  $0.20 \text{ моль/л}$  раствора азотной кислоты, чтобы получить раствор с титром азотной кислоты равным  $0.00630 \text{ г/мл}$ ?
15. Какую массу навески химически чистого  $\text{K}_2\text{CO}_3$  необходимо взять для приготовления раствора с  $C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.10 \text{ моль/л}$  объемом 250 мл?
16. Оцените массу навески  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления раствора с  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.055 \text{ моль/л}$  объемом 500 мл.

17. Оцените массу навески (г)  $\text{KHCO}_3$ , необходимую для приготовления раствора с  $C(\text{HCO}_3^-) = 0.10 \text{ моль/л}$  объемом 500 мл.
18. Оцените массу навески  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , необходимую для приготовления раствора с  $C(\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.020 \text{ моль/л}$  объемом 250 мл.
19. Оцените массу навески (г)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , необходимую для приготовления раствора с  $C(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.025 \text{ моль/л}$  объемом 500 мл.
20. Молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты равна  $0.1000 \text{ моль/л}$ . Вычислите молярную концентрацию и титр этого раствора.
21. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в растворе тетрабората натрия, полученном растворением навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  массой 9.5575 г в мерной колбе вместимостью 500.0 мл.
22. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, полученного растворением навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  массой 3.4865 г в мерной колбе вместимостью 200.0 мл.
23. Вычислите  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в растворе, полученном растворением химически чистого карбоната натрия массой 2.5518 г в мерной колбе вместимостью 250.0 мл.
24. Вычислите  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в растворе, полученном растворением навески  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  массой 6.1748 г в мерной колбе вместимостью 500.0 мл.
25. Вычислите  $C(\text{CO}_3^{2-})$  в растворе, полученном растворением навески  $\text{K}_2\text{CO}_3$  массой 1.5865 г в мерной колбе вместимостью 200.0 мл.
26. Вычислите  $C(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})$  в растворе, полученном растворением навески  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  массой 0.2125 г в мерной колбе вместимостью 250.0 мл.
27. Вычислите  $C(\frac{1}{2}\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$  в растворе, полученном при растворении навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  массой 5.1585 г в мерной колбе вместимостью 250.0 мл.
28. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора карбоната натрия, полученного растворением химически чистого карбоната натрия массой 2.5000 г в мерной колбе вместимостью 500.0 мл.
29. Вычислите  $C(\text{Li}^+)$  в растворе, полученном растворением навески  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  массой 0.1000 г в мерной колбе вместимостью 250.0 мл.
30. Вычислите  $C(\text{Na}^+)$  в растворе, полученном растворением химически чистого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 5.3540 г в мерной колбе вместимостью 500.0 мл.

## 2.2. Расчет концентраций $[H_3O^+]$ и pH в растворах кислот и оснований с различной степенью оттитрованности

В примерах данного типа будут использоваться формулы для расчета равновесных концентраций различных частиц в разные моменты процесса титрования. Приведем вывод данных формул ниже. Для удобства запишем уравнение реакции в общем виде



а все концентрации и количества веществ будем брать как для эквивалентных частиц. Степень оттитрованности  $\tau$  тогда вычисляется по следующим формулам:

$$\tau = \frac{n_T}{n_X^0} = \frac{C_T^0 \cdot V_T}{C_X^0 \cdot V_X} = \frac{n_T}{n_X^{TЭ}} = \frac{C_T^0 \cdot V_T}{C_T^0 \cdot V_T^{TЭ}} = \frac{V_T}{V_T^{TЭ}}.$$

Напомним, что в момент эквивалентности имеет место следующее соотношение

$$C_X^0 \cdot V_X = C_T^0 \cdot V_T^{TЭ},$$

где  $n_X^0$  – исходное количество эквивалентных частиц определяемого компонента X в исходном растворе;  $n_T$  – количество эквивалентных частиц титранта T, добавленного к определяемому компоненту X;  $n_X^{TЭ}$  – количество эквивалентных частиц титранта T, добавленное к определяемому компоненту X в точке эквивалентности;  $C_X^0$  – исходная концентрация эквивалентных частиц определяемого компонента X в исходном растворе;  $C_T^0$  – начальная концентрация эквивалентных частиц титранта T;  $V_X$  – объем раствора  $n_X^{TЭ}$  – объем раствора титранта T, добавленный в точке эквивалентности. Рассмотрим различные состояния титруемого раствора.

### 1. Нетитрованный раствор – $\tau = 0$ : титрование еще не начали.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе: X;  $H_2O$ .

Вывод формул для X, T и P:

$$[X]_{\tau=0} = C_X^0$$

$$[T]_{\tau=0} = 0$$

$$[P]_{\tau=0} = 0,$$

где [X], [T] и [P] – концентрации определяемого компонента, титранта и продукта соответственно в конкретные моменты титрования.

### 2. Недотитрованный раствор – $0 < \tau < 1$ : титрование начали, но до точки эквивалентности не дотитровали; начал титроваться определяемый

компонент X, всё добавленное количество титранта T израсходовалось на реакцию с определяемым компонентом X; начал образовываться продукт P. Частицы, преобладающие в титруемом растворе: X; P; H<sub>2</sub>O.

Вывод формул для X, T и P:

$$[X]_{0<\tau<1} = \frac{n_X^0 - n_X^{\text{прореаг.}}}{V_\Sigma}$$

Согласно закону эквивалентов:

$$n_X^{\text{прореаг.}} = n_{T, 0<\tau<1}^{\text{прореаг.}} = n_T$$

$$[X]_{0<\tau<1} = \frac{n_X^0 - n_{T, 0<\tau<1}^{\text{прореаг.}}}{V_X + V_T} = \frac{n_X^0 - n_T}{V_X + V_T} = \frac{C_X^0 \cdot V_X - C_T^0 \cdot V_T}{V_X + V_T}$$

Из выражения для степени оттитрованности следует:

$$n_T = C_T^0 \cdot V_T = C_X^0 \cdot V_X \cdot \tau$$

$$[X]_{0<\tau<1} = \frac{C_X^0 \cdot V_X - C_X^0 \cdot V_X \cdot \tau}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot (1 - \tau) \cdot \frac{V_X}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_X$$

$$R_X = \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{1}{1 + \frac{V_T}{V_X}} = \frac{1}{1 + \frac{C_X^0}{C_T^0} \cdot \tau} = \frac{C_T^0}{C_T^0 + C_X^0 \cdot \tau}$$

$$\boxed{[X]_{0<\tau<1} = C_X^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_X}$$

где  $V_\Sigma$  – суммарный объем раствора после прибавления раствора титранта T к раствору определяемого компонента X;  $n_X^{\text{прореаг.}}$  – количество эквивалентных частиц определяемого компонента X, прореагировавших с титрантом T;  $n_{T, 0<\tau<1}^{\text{прореаг.}}$  – количество эквивалентных частиц титранта T, израсходовавшихся в реакции с определяемым компонентом X (в недотитрованном растворе);  $R_X$  – разбавление, рассчитанное по определяемому компоненту X.

При рассмотрении с другой стороны:

$$n_X^0 = C_X^0 \cdot V_X = C_T^0 \cdot V_T^{\text{TЭ}}$$

$$n_T = C_T^0 \cdot V_T = C_X^0 \cdot V_X \cdot \tau = C_T^0 \cdot V_T^{\text{TЭ}} \cdot \tau.$$

Тогда

$$[X]_{0<\tau<1} = \frac{n_X^0 - n_X^{\text{прореаг.}}}{V_\Sigma} = \frac{n_X^0 - n_{T, 0<\tau<1}^{\text{прореаг.}}}{V_X + V_T} = \frac{n_X^0 - n_T}{V_X + V_T} = \frac{C_X^0 \cdot V_X - C_T^0 \cdot V_T}{V_X + V_T} =$$

$$= \frac{C_T^0 \cdot V_T^{\text{TЭ}} - C_T^0 \cdot V_T}{V_X + V_T} = \frac{C_T^0 \cdot V_T^{\text{TЭ}} - C_T^0 \cdot V_T^{\text{TЭ}} \cdot \tau}{V_X + V_T} = C_T^0 \cdot (1 - \tau) \cdot \frac{V_T^{\text{TЭ}}}{V_X + V_T} =$$

$$= C_T^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_T$$

$$\boxed{[X]_{0<\tau<1} = C_T^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_T}$$



$$R_T = \frac{V_T^{\text{ТЭ}}}{V_X + V_T} = \frac{1}{\frac{V_X}{V_T^{\text{ТЭ}}} + \frac{V_T}{V_T^{\text{ТЭ}}}} = \frac{1}{\frac{C_T^0}{C_X^0} + \tau} = \frac{C_X^0}{C_T^0 + C_X^0 \cdot \tau},$$

где  $R_T$  – разбавление, рассчитанное по титранту Т.

$$\boxed{[T]_{0 < \tau < 1} = 0}$$

$$[P]_{0 < \tau < 1} = \frac{n_P^{\text{образ.}}}{V_\Sigma} = \frac{n_{T, 0 < \tau < 1}^{\text{прореаг.}}}{V_X + V_T} = \frac{C_X^0 \cdot V_X \cdot \tau}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot \tau \cdot \frac{V_X}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot \tau \cdot R_X$$

$$\boxed{[P]_{0 < \tau < 1} = C_X^0 \cdot \tau \cdot R_X},$$

где  $n_P^{\text{образ.}}$  – количество эквивалентных частиц образовавшегося продукта Р.

При выражении концентрации продукта через концентрацию титранта можно получить следующее выражение:

$$[P]_{0 < \tau < 1} = \frac{n_P^{\text{образ.}}}{V_\Sigma} = \frac{n_{T, 0 < \tau < 1}^{\text{прореаг.}}}{V_X + V_T} = \frac{C_T^0 \cdot V_T^{\text{ТЭ}} \cdot \tau}{V_X + V_T} = C_T^0 \cdot \tau \cdot \frac{V_T^{\text{ТЭ}}}{V_X + V_T} = C_T^0 \cdot \tau \cdot R_T$$

$$\boxed{[P]_{0 < \tau < 1} = C_T^0 \cdot \tau \cdot R_T}.$$

**3. Оттитрованный раствор –  $\tau = 1$ :** полностью оттитрован определяемый компонент X, а всё количество добавленного титранта Т израсходовалось на реакцию с определяемым компонентом X; образовалось максимальное количество продукта Р.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе: Р;  $\text{H}_2\text{O}$ .

Вывод формул для X, Т и Р:

$$\boxed{[X]_{\tau=1} = 0}$$

$$\boxed{[T]_{\tau=1} = 0}$$

$$[P]_{\tau=1} = \frac{n_P^{\text{образ.}}}{V_\Sigma} = \frac{n_X^{\text{прореаг.}}}{V_\Sigma} = \frac{n_X^0}{V_\Sigma} = \frac{C_X^0 \cdot V_X}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot R_X$$

$$\boxed{[P]_{\tau=1} = C_X^0 \cdot R_X}.$$

Или иначе:

$$[P]_{\tau=1} = \frac{n_P^{\text{образ.}}}{V_\Sigma} = \frac{n_{T, \tau=1}^{\text{прореаг.}}}{V_X + V_T} = \frac{n_T}{V_X + V_T} = \frac{C_T^0 \cdot V_T^{\text{ТЭ}}}{V_X + V_T} = C_T^0 \cdot R_T$$

$$\boxed{[P]_{\tau=1} = C_T^0 \cdot R_T},$$

где  $n_{T, \tau=1}^{\text{прореаг.}}$  – количество эквивалентных частиц титранта Т, израсходовавшихся в реакции с определяемым компонентом X (в оттитрованном растворе).

**4. Перетитрованный раствор –  $\tau > 1$ :** полностью оттитровано всё количество определяемого компонента X; в растворе находится избыточно добавленное

количество титранта Т; новых количеств продукта Р не образуется, поскольку не с чем реагировать титранту Т (весь определяемый компонент Х оттитрован).

Частицы, преобладающие в титруемом растворе: Т; Р; Н<sub>2</sub>О.

Вывод формул для Х, Т и Р:

$$\boxed{[X]_{\tau>1} = 0}$$

$$[T]_{\tau>1} = \frac{n_T^{\text{ост.}}}{V_{\Sigma}} = \frac{n_T - n_T^{\text{прореар.}}}{V_X + V_T} = \frac{n_T - n_X^0}{V_X + V_T} = \frac{C_T^0 \cdot V_T - C_X^0 \cdot V_X}{V_X + V_T} =$$

$$= \frac{C_X^0 \cdot V_X \cdot \tau - C_X^0 \cdot V_X}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot (\tau - 1) \cdot \frac{V_X}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_X$$

$$\boxed{[T]_{\tau>1} = C_X^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_X}$$

где  $n_T^{\text{ост.}}$  – количество эквивалентных частиц титранта Т, избыточно добавленных и оставшихся после реакции с определяемым компонентом Х в перетитрованном растворе.

При выражении через концентрацию титранта можно получить следующее выражение:

$$[T]_{\tau>1} = \frac{n_T^{\text{ост.}}}{V_{\Sigma}} = \frac{n_T - n_T^{\text{прореар.}}}{V_X + V_T} = \frac{n_T - n_X^0}{V_X + V_T} = \frac{C_T^0 \cdot V_T^{\text{ТЭ}} \cdot \tau - C_T^0 \cdot V_T^{\text{ТЭ}}}{V_X + V_T} =$$

$$= C_T^0 \cdot (\tau - 1) \cdot \frac{V_T^{\text{ТЭ}}}{V_X + V_T} = C_T^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_T$$

$$\boxed{[T]_{\tau>1} = C_T^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_T}$$

$$[P]_{\tau>1} = \frac{n_P^{\text{образ.}}}{V_{\Sigma}} = \frac{n_X^{\text{прореар.}}}{V_{\Sigma}} = \frac{n_X^0}{V_{\Sigma}} = \frac{C_X^0 \cdot V_X}{V_X + V_T} = C_X^0 \cdot R_X$$

$$\boxed{[P]_{\tau>1} = C_X^0 \cdot R_X}$$

Или иначе:

$$[P]_{\tau>1} = \frac{n_P^{\text{образ.}}}{V_{\Sigma}} = \frac{n_{T, \tau=1}^{\text{прореар.}}}{V_X + V_T} = \frac{n_T}{V_X + V_T} = \frac{C_T^0 \cdot V_T^{\text{ТЭ}}}{V_X + V_T} = C_T^0 \cdot R_T$$

$$\boxed{[P]_{\tau>1} = C_T^0 \cdot R_T}$$

Для удобства приведем все выведенные формулы в общей сводной таблице.

Таблица 3. Формулы для расчета концентраций частиц в разные моменты титрования

$\tau$	[X]	[T]	[P]
0	$C_X^0$	–	–
$0 < \tau < 1$	$C_X^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_X$ или $C_T^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_T$	–	$C_X^0 \cdot \tau \cdot R_X$ или $C_T^0 \cdot \tau \cdot R_T$
$\tau = 1$	–	–	$C_X^0 \cdot R_X$ или $C_T^0 \cdot R_T$
$\tau > 1$	–	$C_X^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_X$ или $C_T^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_T$	$C_X^0 \cdot R_X$ или $C_T^0 \cdot R_T$

При использовании неэквивалентных молярных концентраций целых частиц в формулах для расчета равновесных концентраций появляются коэффициенты, следующие из стехиометрических коэффициентов:

$$\tau = \frac{C_T^0 \cdot V_T}{\frac{t}{x} \cdot C_X^0 \cdot V_X}, R_X = \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{1}{1 + \frac{t}{x} \cdot \frac{C_X^0}{C_T^0} \cdot \tau}$$

Таблица 4. Формулы для расчета концентраций различных частиц в разные моменты титрования с учетом стехиометрических коэффициентов

$\tau$	[X]	[T]	[P]
0	$C_X^0$	–	–
$0 < \tau < 1$	$C_X^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_X$ или $\frac{x}{t} \cdot C_T^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_T$	–	$\frac{p}{x} \cdot C_X^0 \cdot \tau \cdot R_X$ или $\frac{p}{t} \cdot C_T^0 \cdot \tau \cdot R_T$
$\tau = 1$	–	–	$\frac{p}{x} \cdot C_X^0 \cdot R_X$ или $\frac{p}{t} \cdot C_T^0 \cdot R_T$
$\tau > 1$	–	$\frac{t}{x} \cdot C_X^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_X$ или $C_T^0 \cdot (\tau - 1) \cdot R_T$	$\frac{p}{x} \cdot C_X^0 \cdot R_X$ или $\frac{p}{t} \cdot C_T^0 \cdot R_T$

### 2.2.1. Решение типовых задач

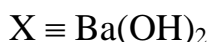
В данном разделе приведем решение типовых задач, посвященных титрованию сильного электролита сильным электролитом и слабого электролита сильным электролитом. Также уделим внимание титрованию многоосновных кислот и оснований.

#### Пример 2.2.1.1.

В ходе титрования к 10.00 мл раствора гидроксида бария с концентрацией  $C^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0.050 \text{ моль/л}$  добавили 16.40 мл раствора хлорной кислоты с концентрацией  $C^0(\text{HClO}_4) = 0.09565 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Дано:



$$C^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 0.050 \text{ моль/л}; V_X = 10.00 \text{ мл}$$

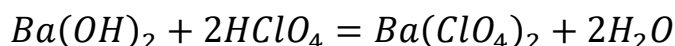


$$C^0(\text{HClO}_4) = 0.09565 \text{ моль/л}; V_T = 16.40 \text{ мл}$$

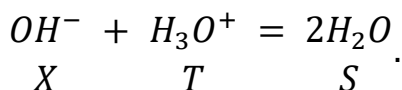
$$\tau = ?; [\text{H}_3\text{O}^+] = ?; \text{pH} = ?$$

Решение:

Уравнение титриметрической реакции



или в ионной форме:



Отметим, что

$$f_{\text{экв.}}(\text{HClO}_4) = 1; f_{\text{экв.}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1/2.$$

Тогда

$$C_X^0(\text{OH}^-) = C_X^0(1/2\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{C^0(\text{Ba}(\text{OH})_2)}{f_{\text{экв.}}(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = \frac{0.050 \text{ моль/л}}{1/2} = 0.10 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой:

$$\tau = \frac{C_T^0(H_3O^+) \cdot V_T}{C_X^0(OH^-) \cdot V_X} = \frac{C_T^0(HClO_4) \cdot V_T}{C_X^0(\frac{1}{2}Ba(OH)_2) \cdot V_X} = \frac{0.09565 \text{ моль/л} \cdot 16.40 \text{ мл}}{0.10 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 1.5687 \cong 1.57.$$

Раствор при степени оттитрованности  $\tau > 1$  называется перетитрованным. В таком растворе преобладают частицы избыточно добавленного титранта, продукты реакции и растворитель.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $H_3O^+$ ;  $Ba^{2+}$ ;  $ClO_4^-$ ;  $H_2O$

Укажем частицы, которые однозначно определяют pH раствора, и найдем значение  $[H_3O^+]$  и pH.

pH-определяющие частицы:  $H_3O^+$ .

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [T]_{\tau > 1} = C_X^0(\frac{1}{2}Ba(OH)_2) \cdot (\tau - 1) \cdot R_X = \\ &= 0.10 \text{ моль/л} \cdot (1.57 - 1) \cdot 0.3788 = 2.16 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \\ R_X &= \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{10.00 \text{ мл}}{10.00 \text{ мл} + 16.40 \text{ мл}} = 0.3788 \\ pH &= -\lg([H_3O^+]) = -\lg(2.16 \cdot 10^{-2}) = 1.67. \end{aligned}$$

### Пример 2.2.1.2.

В ходе титрования к 10.00 мл раствора азотной кислоты с концентрацией  $C^0(HNO_3) = 0.088 \text{ моль/л}$  добавили 5.81 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией  $C^0(NaOH) = 0.07575 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[H_3O^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Дано:

$X \equiv HNO_3$

$C^0(HNO_3) = 0.088 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 10.00 \text{ мл}$

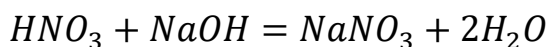
$T \equiv NaOH$

$C^0(NaOH) = 0.07575 \text{ моль/л}$ ;  $V_T = 5.81 \text{ мл}$

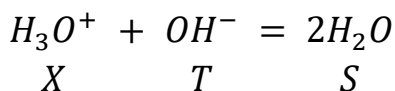
$\tau = ?$ ;  $[H_3O^+] = ?$ ;  $pH = ?$

Решение:

Уравнение титриметрической реакции



или в ионной форме:



$$f_{\text{экв.}}(\text{HNO}_3) = 1; f_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = 1.$$

Рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой:

$$\tau = \frac{C_T^0(\text{OH}^-) \cdot V_T}{C_X^0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V_X} = \frac{C_T^0(\text{NaOH}) \cdot V_T}{C_X^0(\text{HNO}_3) \cdot V_X} = \frac{0.07575 \text{ моль/л} \cdot 5.81 \text{ мл}}{0.088 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.5001221591 \cong 0.50.$$

Раствор при степени оттитрованности  $\tau < 1$  называется недотитрованным. В таком растворе преобладают частицы определяемого компонента, продукты реакции и растворитель.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$

Укажем частицы, которые однозначно определяют pH раствора, и найдем значение  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH.

pH-определяющие частицы:  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [X]_{\tau < 1} = C_X^0(\text{HNO}_3) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X = \\ &= 0.088 \text{ моль/л} \cdot (1 - 0.50) \cdot 0.6325 = 2.78 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \\ R_X &= \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{10.00 \text{ мл}}{10.00 \text{ мл} + 5.81 \text{ мл}} = 0.6325 \\ \text{pH} &= -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(2.78 \cdot 10^{-2}) = 1.56. \end{aligned}$$

### Пример 2.2.1.3.

В ходе титрования к 10.00 мл раствора гидрата аммиака с концентрацией  $C^0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.095 \text{ моль/л}$  добавили 8.09 мл раствора хлороводородной кислоты с концентрацией  $C^0(\text{HCl}) = 0.08810 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Справочные данные:  $K_B(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.76 \cdot 10^{-5}$ .

Дано:

$X \equiv \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$C^0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.095 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 10.00 \text{ мл}$

$T \equiv \text{HCl}$

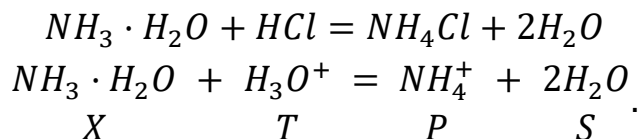
$C^0(\text{HCl}) = 0.08810 \text{ моль/л}$ ;  $V_T = 8.09 \text{ мл}$

$K_B(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.76 \cdot 10^{-5}$

$\tau = ?$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = ?$ ;  $\text{pH} = ?$

Решение:

Запишем уравнение титриметрической реакции в молекулярном и в ионном видах



Гидрат аммиака является слабым основанием и необходимо подтвердить возможность его титрования в водном растворе с концентрацией  $0.095 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%. Критерий осуществимости титрования слабого основания при допустимой погрешности не более 1% выглядит следующим образом:

$$\lg(K_P \cdot C_X^0(NH_3 \cdot H_2O)) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Выразим константу равновесия для данной титриметрической реакции через константу основности. Для этого рассчитаем константу равновесия:

$$K_P = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3 \cdot H_2O] \cdot [H_3O^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_B}{K_W} = \frac{1.76 \cdot 10^{-5}}{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.76 \cdot 10^9.$$

Численные значения критерия осуществимости и порогового значения:

$$\lg(K_P \cdot C_X^0(NH_3 \cdot H_2O)) = \lg(1.76 \cdot 10^9 \cdot 0.10) = \lg(1.67 \cdot 10^8) = 8.22$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$8.22 > 4$  – реакция нейтрализации протекает практически нацело, следовательно, титрование гидрата аммиака в водном растворе с концентрацией  $0.095 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%, возможно.

Отметим, что из уравнений титриметрической реакции следует, что

$$f_{\text{ЭКВ.}}(HCl) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(NH_3 \cdot H_2O) = 1.$$

Рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{C_T^0(H_3O^+) \cdot V_T}{C_X^0(NH_3 \cdot H_2O) \cdot V_X} = \frac{C_T^0(HCl) \cdot V_T}{C_X^0(NH_3 \cdot H_2O) \cdot V_X} = \frac{0.08810 \text{ моль/л} \cdot 8.09 \text{ мл}}{0.095 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = \\ &= 0.7502410526 \cong 0.75. \end{aligned}$$

Раствор при степени оттитрованности  $\tau < 1$  называется недотитрованным. В таком растворе преобладают частицы определяемого компонента, продукты реакции и растворитель.

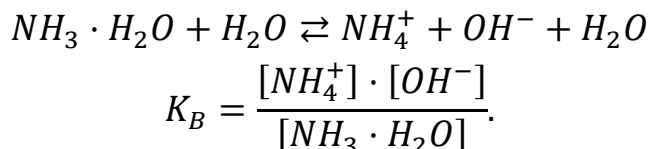
Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $NH_3 \cdot H_2O$ ;  $NH_4^+$ ;  $Cl^-$ ;  $H_2O$

Раствор, в котором одновременно находятся в соизмеримых концентрациях слабое основание ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) и сопряженная ему кислота ( $NH_4^+$ ) называется

буферным. Напомним, что буферные растворы обладают буферным действием, которое заключается в поддержании постоянного значения рН при разбавлении или добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

рН-определяющие частицы:  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4^+$ .

Выведем формулу для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  в буферном растворе, содержащем слабое основание и сопряженную ему кислоту – её соль. Для этого запишем реакцию протонирования основания и выражение для его константы основности:



В виду того, что гидрат аммиака является слабым основанием и степень протолиза в его растворах, как правило, не превышает 5%, можно записать, что

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = (1 - \alpha) \cdot C_X(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \approx C_X(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = [X]_{0 < \tau < 1} = C_X^0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X,$$

где  $\alpha$  – степень протолиза гидрата аммиака в водном растворе. Также отметим:

$$[\text{NH}_4^+] = [P]_{0 < \tau < 1} = C_X^0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \tau \cdot R_X.$$

Тогда получим следующее выражение:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{C_X^0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \tau \cdot R_X \cdot [\text{OH}^-]}{C_X^0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X} = \frac{\tau \cdot [\text{OH}^-]}{(1 - \tau)}.$$

Концентрации гидроксид-ионов и катионов оксония связывает ионное произведение воды. Тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{\tau}{(1 - \tau)}.$$

Запишем формулу для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и рН титруемого раствора и рассчитаем эти значения:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{\tau}{(1 - \tau)} = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{1.76 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{0.75}{(1 - 0.75)} = 1.71 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(1.71 \cdot 10^{-9}) = 8.77.$$

#### Пример 2.2.1.4.

В ходе титрования к 15.00 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией  $C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.10 \text{ моль/л}$  добавили 12.25 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией  $C_T^0(\text{NaOH}) = 0.1041 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и рН титруемого раствора после установления равновесия.

Справочные данные:  $K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$ .



Дано:



$$C^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.10 \text{ моль/л}; V_X = 15.00 \text{ мл}$$



$$C^0(\text{NaOH}) = 0.1041 \text{ моль/л}; V_T = 12.25 \text{ мл}$$

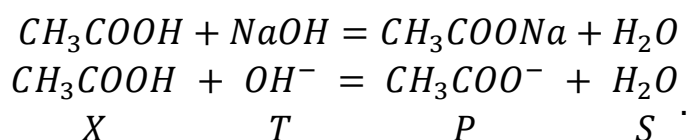
$$K_A(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

---

$$\tau = ?; [\text{H}_3\text{O}^+] = ?; \text{pH} = ?$$

Решение:

Запишем уравнение титриметрической реакции в молекулярном и в ионном видах



Уксусная кислота является слабой кислотой и необходимо подтвердить возможность её титрования в водном растворе с концентрацией  $0.10 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%. Критерий осуществимости титрования слабой кислоты при допустимой погрешности не более 1% выглядит следующим образом:

$$\lg(K_P \cdot C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH})) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Выразим константу равновесия для данной титриметрической реакции через константу кислотности. Для этого рассчитаем константу равновесия:

$$K_P = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_A}{K_W} = \frac{1.75 \cdot 10^{-5}}{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.75 \cdot 10^9.$$

Численные значения критерия осуществимости и порогового значения:

$$\lg(K_P \cdot C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH})) = \lg(1.75 \cdot 10^9 \cdot 0.10) = \lg(1.75 \cdot 10^8) = 8.24$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$8.24 > 4$  – реакция нейтрализации протекает практически нацело, следовательно, титрование уксусной кислоты в водном растворе с концентрацией  $0.10 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%, возможно.

Отметим, что из уравнений титриметрической реакции следует, что

$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{NaOH}) = 1.$$

Рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой:

$$\tau = \frac{C_T^0(\text{NaOH}) \cdot V_T}{C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V_X} = \frac{0.1041 \text{ моль/л} \cdot 12.25 \text{ мл}}{0.10 \text{ моль/л} \cdot 15.00 \text{ мл}} = 0.8502 \approx 0.85.$$

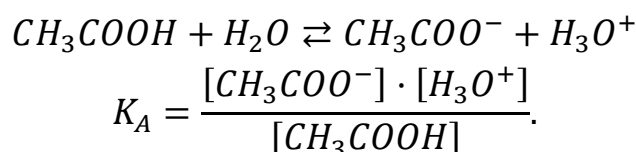
Раствор при степени оттитрованности  $\tau < 1$  называется недотитрованным. В таком растворе преобладают частицы определяемого компонента, продукты реакции и растворитель.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

Раствор, в котором одновременно находятся в соизмеримых концентрациях слабая кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и сопряженное ей основание ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) называется буферным. Напомним, что буферные растворы обладают буферным действием, которое заключается в поддержании постоянного значения рН при разбавлении или добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

рН-определяющие частицы:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Выведем формулу для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  в буферном растворе, содержащем слабую кислоту и сопряженное ей основание – её соль. Для этого запишем реакцию депротонирования кислоты и выражение для её константы кислотности:



В виду того, что уксусная кислота является слабой кислотой и степень протолиза в её растворах, как правило, не превышает 5%, можно записать, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) \cdot C_X(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx C_X(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{X}]_{0 < \tau < 1} = C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X,$$

где  $\alpha$  – степень протолиза уксусной кислоты. Также отметим, что

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{P}]_{0 < \tau < 1} = C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \tau \cdot R_X.$$

Тогда получим следующее выражение:

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \tau \cdot R_X \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_X^0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X} = \frac{\tau \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{(1 - \tau)}.$$

Выразим и запишем формулу для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и рН титруемого раствора и рассчитаем эти значения:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{(1 - \tau)}{\tau} = 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(1 - 0.85)}{0.85} = 3.09 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(3.09 \cdot 10^{-6}) = 5.51.$$

Пример 2.2.1.5.

В ходе титрования к 10.00 мл раствора смеси бромоводородной кислоты с концентрацией  $C_{X1}^0(\text{HBr}) = 0.12 \text{ моль/л}$  и пропионовой кислоты с концентрацией  $C_{X2}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 0.080 \text{ моль/л}$  добавили 16.83 мл раствора гидроксида калия с концентрацией  $C_T^0(\text{KOH}) = 0.09984 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Справочные данные:  $K_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 1.3 \cdot 10^{-5}$ .

Дано:

$X_1 \equiv \text{HBr}$

$C_{X1}^0(\text{HBr}) = 0.12 \text{ моль/л}$

$X_2 \equiv \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

$C_{X2}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 0.080 \text{ моль/л}$

$V_X = 10.00 \text{ мл}$

$T \equiv \text{KOH}$

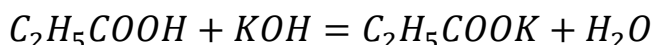
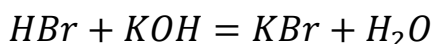
$C_T^0(\text{KOH}) = 0.09984 \text{ моль/л}; V_T = 16.83 \text{ мл}$

$K_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 1.3 \cdot 10^{-5}$

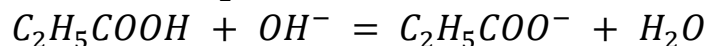
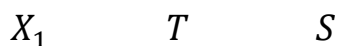
$\tau = ?; [\text{H}_3\text{O}^+] = ?; \text{pH} = ?$

Решение:

Титриметрические реакции имеют следующий вид:



или в ионном виде:



Наличие двух кислот в растворе приводит к необходимости проверки совместного или отдельного их титрования гидроксидом калия. Критерий осуществимости дифференцированного титрования выглядит следующим образом:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Для оценки возможности отдельного (дифференцированного) титрования выразим и рассчитаем константы равновесия для обеих титриметрических реакций.

$$K_{P1} = \frac{1}{[H_3O^+] \cdot [OH^-]} = \frac{1}{K_W} = \frac{1}{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.00 \cdot 10^{14}$$

$$K_{P2} = \frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH] \cdot [OH^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_A}{K_W} = \frac{1.3 \cdot 10^{-5}}{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.3 \cdot 10^9$$

Численные значения критерия осуществимости и порогового значения:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) = \lg\left(\frac{1.00 \cdot 10^{14}}{1.3 \cdot 10^9}\right) = \lg(7.70 \cdot 10^4) = 4.89$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$4.89 > 4$  – реакции нейтрализации протекают последовательно, отдельно одна от другой. Однако, пропионовая кислота является слабой кислотой и необходимо подтвердить возможность её титрования в водном растворе с концентрацией  $0.080 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%. Критерий осуществимости титрования слабой кислоты при допустимой погрешности не более 1% выглядит следующим образом:

$$\lg(K_{P2} \cdot C_{X2}^0(C_2H_5COOH)) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Численные значения критерия осуществимости и порогового значения:

$$\lg(K_{P2} \cdot C_{X2}^0(C_2H_5COOH)) = \lg(1.3 \cdot 10^9 \cdot 0.080) = \lg(1.04 \cdot 10^8) = 8.02$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$8.02 > 4$  – реакция нейтрализации протекает практически нацело, следовательно, титрование пропионовой кислоты в водном растворе с концентрацией  $0.080 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%, возможно.

Отметим, что из уравнений титриметрических реакций следует, что

$$f_{\text{экв.}}(HBr) = 1; f_{\text{экв.}}(C_2H_5COOH) = 1; f_{\text{экв.}}(KOH) = 1.$$

Выведем формулу для расчета и рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой. Здесь необходимо обратить внимание на то, что концентрации кислот существенно разные, следовательно, нужно отдельно учитывать степень оттитрованности каждой из кислот. Поскольку бромоводородная кислота титруется первой из смеси, следует начать с расчета степени оттитрованности по ней:

$$\tau = \frac{C_T^0(KOH) \cdot V_T}{C_{X1}^0(HBr) \cdot V_X} = \frac{0.09984 \text{ моль/л} \cdot 16.83 \text{ мл}}{0.12 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 1.400256 \cong 1.40.$$

Величина степени оттитрованности больше единицы, рассчитанная по концентрации бромоводородной кислоты, указывает нам на то, что она оттитрована полностью и степень оттитрованности по ней равен 1 (100%), а избыток титранта «пошел» на титрование пропионовой кислоты. Поэтому необходимо рассчитывать «исправленную» степень оттитрованности по пропионовой кислоте. Для этого учтём количество титранта, пошедшее на титрование бромоводородной кислоты, в выражении степени оттитрованности:

$$\tau' = \frac{C_T^0(\text{KOH}) \cdot V_T - C_{X1}^0(\text{HBr}) \cdot V_X}{C_{X2}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) \cdot V_X} =$$

$$= \frac{0.09984 \text{ моль/л} \cdot 16.83 \text{ мл} - 0.12 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}}{0.080 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.600384 \cong 0.60.$$

Таким образом, истинная общая степень оттитрованности равна не 1.40, а

$$\tau = 1 + \tau' = 1 + 0.60 = 1.60.$$

Величина общей степени оттитрованности равная 1.60 указывает нам на то, что бромоводородная кислота оттитрована полностью, а пропионовая кислота оттитрована лишь на 60%. Тогда для пропионовой кислоты это будет раствор при степени оттитрованности  $1 < \tau < 2$ , то есть недотитрованный раствор.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

Раствор, в котором одновременно находятся в соизмеримых концентрациях слабая кислота ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) и сопряженное ей основание ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ) называется буферным.

pH-определяющие частицы:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ .

Формула для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  в буферном растворе в случае титрования смеси сильной и слабой кислот отличается от формулы, выведенной в примере ранее, участием степени оттитрованности по слабой, то есть пропионовой кислоте:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{(1 - \tau')}{\tau'}.$$

Выразим данную формулу через общую степень оттитрованности  $\tau$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{(1 - \tau')}{\tau'} = K_A \cdot \frac{(2 - \tau)}{(\tau - 1)}.$$

Рассчитаем значения  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{(2 - \tau)}{(\tau - 1)} = 1.3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(2 - 1.60)}{(1.60 - 1)} = 8.67 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(8.67 \cdot 10^{-6}) = 5.06.$$

Пример 2.2.1.6.

В ходе титрования к 10.00 мл раствора смеси гидроксида натрия с концентрацией  $C_{X1}^0(\text{NaOH}) = 0.075 \text{ моль/л}$  и гидрата моноэтаноламина с концентрацией  $C_{X2}^0(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.15 \text{ моль/л}$  добавили 13.34 мл раствора серной кислоты с концентрацией  $T^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.963 \text{ мг/мл}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Справочные данные:  $K_B(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ;  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$X_1 \equiv \text{NaOH}$

$C_{X1}^0(\text{NaOH}) = 0.075 \text{ моль/л}$

$X_2 \equiv \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$C_{X2}^0(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.15 \text{ моль/л}$

$V_X = 10.00 \text{ мл}$

$T \equiv \text{H}_2\text{SO}_4$

$T^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.963 \text{ мг/мл}$ ;  $V_T = 13.34 \text{ мл}$

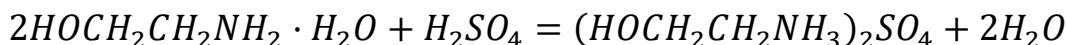
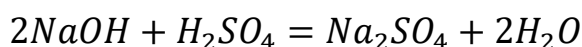
$K_B(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ г/моль}$

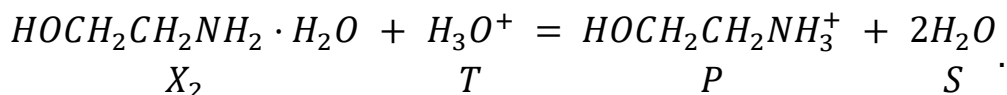
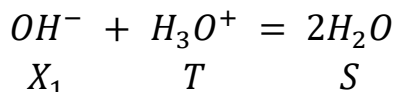
$\tau = ?$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = ?$ ;  $\text{pH} = ?$

Решение:

Титриметрические реакции имеют следующий вид:



или в ионном виде:



Аналогично предыдущему примеру наличие двух оснований в растворе приводит к необходимости проверки совместного или отдельного их титрования раствором серной кислоты. Критерий осуществимости дифференцированного титрования выглядит следующим образом:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Для оценки возможности отдельного (дифференцированного) титрования выразим и рассчитаем константы равновесия для титриметрических реакций:

$$K_{P1} = \frac{1}{[H_3O^+] \cdot [OH^-]} = \frac{1}{K_W} = \frac{1}{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.00 \cdot 10^{14}$$

$$K_{P2} = \frac{[HOCH_2CH_2NH_3^+]}{[HOCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O] \cdot [H_3O^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_B}{K_W} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{1.00 \cdot 10^{-14}} = 1.8 \cdot 10^9.$$

Численные значения критерия осуществимости и порогового значения:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) = \lg\left(\frac{1.00 \cdot 10^{14}}{1.8 \cdot 10^9}\right) = \lg(5.56 \cdot 10^4) = 4.74$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

4.74 > 4 – реакции нейтрализации протекают последовательно, отдельно одна от другой.

Однако, гидрат моноэтаноламина является слабым основанием и необходимо подтвердить возможность его титрования в водном растворе с концентрацией 0.15 моль/л и погрешностью, не превышающей 1%. Критерий осуществимости титрования слабого основания при допустимой погрешности не более 1% выглядит следующим образом:

$$\lg(K_{P2} \cdot C_{X2}^0(HOCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O)) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Численные значения критерия осуществимости и порогового значения:

$$\lg(K_{P2} \cdot C_{X2}^0(HOCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O)) = \lg(1.8 \cdot 10^9 \cdot 0.15) = \lg(2.70 \cdot 10^8) = 8.43$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

8.43 > 4 – реакция нейтрализации протекает практически нацело, следовательно, титрование гидрата моноэтаноламина в водном растворе с концентрацией 0.15 моль/л и погрешностью, не превышающей 1%, возможно.

Отметим, что из уравнений титриметрических реакций следует, что

$$f_{\text{ЭКВ.}}(NaOH) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(HOCH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}.$$

Тогда

$$C_T^0(H_3O^+) = C_T^0(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{C^0(H_2SO_4)}{f_{\text{ЭКВ.}}(H_2SO_4)} = \frac{T^0(H_2SO_4)}{f_{\text{ЭКВ.}}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4)} =$$

$$= \frac{4.963 \text{ мг/мл}}{\frac{1}{2} \cdot 98.08 \text{ г/моль}} = \frac{4.963 \text{ г/л}}{\frac{1}{2} \cdot 98.08 \text{ г/моль}} = 0.101203 \text{ моль/л} \cong 0.1012 \text{ моль/л}.$$

Выведем формулу для расчета и рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой. Здесь необходимо обратить внимание на то, что концентрации оснований существенно разные, следовательно, нужно отдельно учитывать степень оттитрованности каждой из них. Поскольку гидроксид натрия титруется первым из смеси, следует начать с расчета степени оттитрованности по нему:

$$\tau = \frac{C_T^0(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V_T}{C_{X1}^0(NaOH) \cdot V_X} = \frac{0.1012 \text{ моль/л} \cdot 13.34 \text{ мл}}{0.075 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 1.8000107 \approx 1.80.$$

Величина степени оттитрованности больше единицы, рассчитанная по концентрации гидроксида натрия, указывает нам на то, что он оттитрован полностью и степень оттитрованности по нему равен 1 (100%), а избыток титранта «пошел» на титрование гидрата моноэтаноламина. Поэтому необходимо рассчитать «исправленную» степень оттитрованности по гидрату моноэтаноламина. Для этого учтём количество титранта, пошедшее на титрование сильного основания, в выражении степени оттитрованности:

$$\begin{aligned} \tau' &= \frac{C_T^0(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V_T - C_{X1}^0(NaOH) \cdot V_X}{C_{X2}^0(НОСН_2СН_2NH_2 \cdot H_2O) \cdot V_X} = \\ &= \frac{0.1012 \text{ моль/л} \cdot 13.34 \text{ мл} - 0.075 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}}{0.15 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.40000533 \approx 0.40. \end{aligned}$$

Таким образом, истинная общая степень оттитрованности равна не 1.80, а

$$\tau = 1 + \tau' = 1 + 0.40 = 1.40.$$

Величина общей степени оттитрованности равная 1.40 указывает нам на то, что гидроксид натрия оттитрован полностью, а гидрат моноэтаноламина оттитрован лишь на 40%. Тогда для гидрата моноэтаноламина это будет раствор при степени оттитрованности  $1 < \tau < 2$ , то есть недотитрованный раствор.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $НОСН_2СН_2NH_2 \cdot H_2O$ ;  $НОСН_2СН_2NH_3^+$ ;  $Na^+$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $H_2O$ .

Раствор, в котором одновременно находятся в соизмеримых концентрациях слабое основание ( $НОСН_2СН_2NH_2 \cdot H_2O$ ) и сопряженная ему кислота ( $НОСН_2СН_2NH_3^+$ ) называется буферным.

pH-определяющие частицы:  $НОСН_2СН_2NH_2 \cdot H_2O$ ;  $НОСН_2СН_2NH_3^+$ .

Формула для расчета  $[H_3O^+]$  в буферном растворе в случае титрования смеси сильного и слабого основания отличается от формулы, выведенной в примере ранее, участием степени оттитрованности по слабому основанию, то есть гидрату моноэтаноламина:

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{\tau'}{(1 - \tau')}.$$



Выразим данную формулу через общую степень оттитрованности  $\tau$ :

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{\tau'}{(1 - \tau')} = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{(\tau - 1)}{(2 - \tau)}$$

Рассчитаем значения  $[H_3O^+]$  и pH титруемого раствора:

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{K_B} \cdot \frac{(\tau - 1)}{(2 - \tau)} = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{(1.40 - 1)}{(2 - 1.40)} = 3.70 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(3.70 \cdot 10^{-10}) = 9.43.$$

### Пример 2.2.1.7.

К 15.00 мл раствора  $H_3PO_4$  с молярной концентрацией  $0.10 \text{ моль/л}$  добавили 12.50 мл раствора NaOH с массовой концентрацией  $6.000 \text{ мг/мл}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[H_3O^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Оцените возможность использования индикатора, имеющего интервал перехода окраски  $\Delta pH_{\text{Ind}} = 2.5 \div 3.5$ , для определения точки эквивалентности с погрешностью, не превышающей 2%.

*Справочные данные:*  $K_{A1}(H_3PO_4) = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{A2}(H_3PO_4) = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{A3}(H_3PO_4) = 5.0 \cdot 10^{-13}$ ;  $M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$X \equiv H_3PO_4$

$C^0(H_3PO_4) = 0.10 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 15.00 \text{ мл}$

$T \equiv \text{NaOH}$

$T(\text{NaOH}) = 6.000 \text{ мг/мл}$ ;  $V_T = 12.50 \text{ мл}$

$K_{A1}(H_3PO_4) = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{A2}(H_3PO_4) = 6.2 \cdot 10^{-8}$

$K_{A3}(H_3PO_4) = 5.0 \cdot 10^{-13}$

$\Delta pH_{\text{Ind}} = 2.5 \div 3.5$ ;  $\Delta_{\text{r}} < 2\%$

$M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ г/моль}$

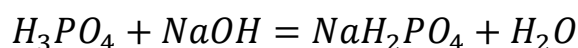
---

$\tau = ?$ ;  $[H_3O^+] = ?$ ; pH = ?

Решение:

Фосфорная кислота титруется сильным основанием последовательно и только по двум ступеням. Приведем обоснования этих фактов.

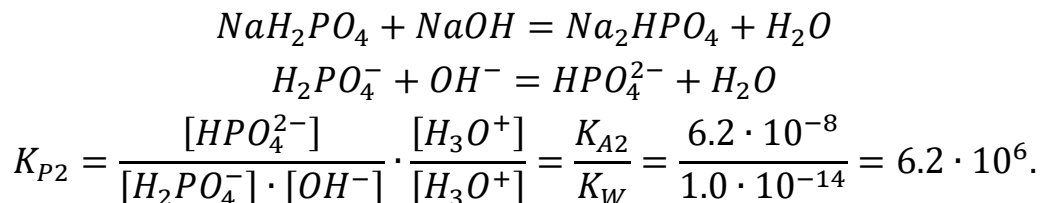
Титриметрическая реакция и константа равновесия титрования по первой ступени:



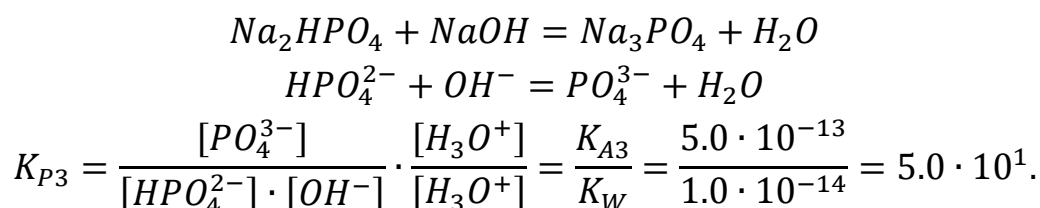
$$H_3PO_4 + OH^- = H_2PO_4^- + H_2O$$

$$K_{P1} = \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4] \cdot [OH^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_W} = \frac{7.1 \cdot 10^{-3}}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 7.1 \cdot 10^{11}.$$

Титриметрическая реакция и константа равновесия титрования по второй ступени:



Титриметрическая реакция и константа равновесия титрования по третьей ступени:



Критерий осуществимости дифференцированного титрования выглядит следующим образом:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) > -\lg(\Delta_r^2).$$

Вычислим его значение для проверки отдельного протекания первой ступени от второй, и второй ступени от третьей, принимая допустимую погрешность равную  $\Delta_r = 1\%$ :

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) = \lg\left(\frac{7.1 \cdot 10^{11}}{6.2 \cdot 10^6}\right) = \lg(1.145 \cdot 10^5) = 5.06$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$5.06 > 4$  – титрование по первой и второй ступени протекает отдельно, то есть реакции протекают последовательно.

$$\lg\left(\frac{K_{P2}}{K_{P3}}\right) = \lg\left(\frac{6.2 \cdot 10^6}{5.0 \cdot 10^1}\right) = \lg(1.24 \cdot 10^5) = 5.09.$$

$5.09 > 4$  – титрование по второй и третьей ступени протекает отдельно, то есть реакции протекают последовательно.

Проверим также и критерий осуществимости титрования слабой кислоты по каждой из ступеней при допустимой погрешности не более 1%:

$$\lg(K_{P1} \cdot C_X^0(H_3PO_4)) > -\lg(\Delta_r^2)$$

$$\lg(K_{P1} \cdot C_X^0(H_3PO_4)) = \lg(7.1 \cdot 10^{11} \cdot 0.10) = \lg(7.1 \cdot 10^{10}) = 10.85$$

$$-lg(\Delta_r^2) = -lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

10.85 > 4 – реакция нейтрализации по первой ступени протекает практически нацело, следовательно, титрование фосфорной кислоты в водном растворе с концентрацией 0.10 моль/л и погрешностью, не превышающей 1%, сильным основанием по первой ступени возможно.

$$lg(K_{P2} \cdot C_X^0(H_3PO_4)) > -lg(\Delta_r^2)$$

$$lg(K_{P2} \cdot C_X^0(H_3PO_4)) = lg(6.2 \cdot 10^6 \cdot 0.10) = lg(6.2 \cdot 10^5) = 5.79$$

$$-lg(\Delta_r^2) = -lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

5.79 > 4 – реакция нейтрализации по второй ступени протекает практически нацело, следовательно, титрование фосфорной кислоты в водном растворе с концентрацией 0.10 моль/л и погрешностью, не превышающей 1%, сильным основанием по второй ступени возможно.

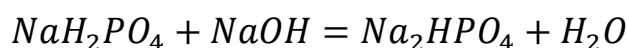
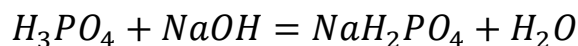
$$lg(K_{P3} \cdot C_X^0(H_3PO_4)) > -lg(\Delta_r^2)$$

$$lg(K_{P3} \cdot C_X^0(H_3PO_4)) = lg(5.0 \cdot 10^1 \cdot 0.10) = lg(5.0) = 0.70$$

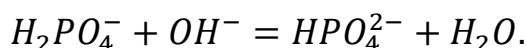
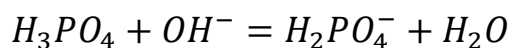
$$-lg(\Delta_r^2) = -lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

0.70 < 4 – реакция нейтрализации по третьей ступени протекает в пренебрежимо малой степени, следовательно, титрование фосфорной кислоты в водном растворе с концентрацией 0.10 моль/л и погрешностью, не превышающей 1%, сильным основанием по третьей ступени практически невозможно.

Поэтому итоговые титриметрические реакции запишем следующим образом:



или в ионной форме:



Поскольку нас интересует степень оттитрованности фосфорной кислоты по каждой ступени, то следует принять, что фактор эквивалентности фосфорной кислоты и дигидрофосфат-иона равны 1:

$$f_{\text{ЭКВ.}}(H_3PO_4) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(NaH_2PO_4) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(NaOH) = 1.$$

Рассчитаем степень оттитрованности:

$$C_T^0(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{6.000 \text{ мг/мл}}{40.00 \text{ г/моль}} = 0.1500 \text{ моль/л}$$

$$\tau = \frac{C_T^0(\text{NaOH}) \cdot V_T}{C_X^0(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_X} = \frac{0.1500 \text{ моль/л} \cdot 12.50 \text{ мл}}{0.10 \text{ моль/л} \cdot 15.00 \text{ мл}} = 1.25.$$

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 pH-определяющие частицы:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Поскольку в растворе находятся одновременно и кислота ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) и сопряженное ей основание ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), такой раствор является буферным. Рассчитаем  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH по формуле для буферных растворов:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{A2} \cdot \frac{(2 - \tau)}{(\tau - 1)} = 6.2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(2 - 1.25)}{(1.25 - 1)} = 1.86 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(1.86 \cdot 10^{-7}) = 6.73.$$

Для выполнения второй части задания необходимо уточнить о какой точки эквивалентности будет идти речь далее. Для этого рассчитаем pH в каждой из двух точек эквивалентности:

Первая точка эквивалентности (ТЭ) –  $\tau = 1$ :

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 pH-определяющие частицы:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH в растворе амфолита, используем приближенную формулу:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} = \sqrt{7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 6.2 \cdot 10^{-8}} = 2.10 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH}_{\text{ТЭ1}} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(2.10 \cdot 10^{-5}) = 4.68.$$

Вторая точка эквивалентности (ТЭ) –  $\tau = 2$ :

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 pH-определяющие частицы:  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH в растворе амфолита, используем приближенную формулу:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A2} \cdot K_{A3}} = \sqrt{6.2 \cdot 10^{-8} \cdot 5.0 \cdot 10^{-13}} = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH}_{\text{ТЭ2}} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(1.76 \cdot 10^{-10}) = 9.75.$$

Из вышеприведенных расчетов видно, что возможность использования индикатора, имеющего интервал перехода окраски  $\Delta\text{pH}_{\text{Ind}} = 2.5 \div 3.5$ , следует проверять для первой точки эквивалентности, поскольку она ближе расположена к интервалу.

Чтобы сделать данное заключение, необходимо рассчитать скачок титрования  $\Delta\text{pH}_{\text{скачок}}$ , который отвечает заданной погрешности. То есть такой интервал от  $\text{pH}_{\text{нач.}}$  до  $\text{pH}_{\text{кон.}}$ , который соответствует степени оттитрованности на

100% – 2% = 98% ( $\tau = 0.98$ ) и 100% + 2% = 102% ( $\tau = 1.02$ ), соответственно.

Приведем все расчеты:

$$pH_{\text{нач.}} - \tau = 0.98:$$

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $H_3PO_4$ ;  $H_2PO_4^-$ ;  $Na^+$ ;  $H_2O$ .

pH-определяющие частицы:  $H_3PO_4$ ;  $H_2PO_4^-$ .

$$[H_3O^+] = K_{A1} \cdot \frac{(1 - \tau)}{\tau} = 7.1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(1 - 0.98)}{0.98} = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH_{\text{нач.}} = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(1.45 \cdot 10^{-4}) = 3.84.$$

$$pH_{\text{кон.}} - \tau = 1.02:$$

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $H_2PO_4^-$ ;  $HPO_4^{2-}$ ;  $Na^+$ ;  $H_2O$ .

pH-определяющие частицы:  $H_2PO_4^-$ ;  $HPO_4^{2-}$ .

$$[H_3O^+] = K_{A2} \cdot \frac{(2 - \tau)}{(\tau - 1)} = 6.2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(2 - 1.02)}{(1.02 - 1)} = 3.04 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$pH_{\text{кон.}} = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(3.04 \cdot 10^{-6}) = 5.52.$$

Запишем  $\Delta pH_{\text{скачок}}$ , который отвечает заданной погрешности:

$$\Delta pH_{\text{скачок}} = [pH_{\text{нач.}}; pH_{\text{кон.}}] = [3.84; 5.52].$$

Сформулируем условия возможности использования кислотно-основного индикатора:

- 1) «достаточное условие»: весь интервал перехода окраски индикатора  $\Delta pH_{\text{Ind}}$  входит в скачок титрования  $\Delta pH_{\text{скачок}}$ , отвечающему заданной погрешности:

$$\Delta pH_{\text{Ind}} \in [pH_{\text{нач.}}; pH_{\text{кон.}}];$$

- 2) «необходимое условие»:  $pT_{\text{Ind}}$  входит в скачок титрования  $\Delta pH_{\text{скачок}}$ , отвечающему заданной погрешности:

$$pT_{\text{Ind}} \in [pH_{\text{нач.}}; pH_{\text{кон.}}].$$

Напомним, что значение  $pT_{\text{Ind}}$  называется показателем титрования и соответствует значению pH, при котором происходит наиболее яркое изменение окраски индикатора и прекращают титрование. Иначе говоря, значение pH в конечной точке титрования совпадает со значением  $pT_{\text{Ind}}$  ( $pT_{\text{Ind}} = pH_{\text{КТТ}}$ ). В общем случае, когда дополнительно  $pT_{\text{Ind}}$  не сообщается, уместно принимать  $pT_{\text{Ind}}$  равное середине интервала перехода окраски  $\Delta pH_{\text{Ind}}$ .

Таким образом, использование индикатора с  $\Delta pH_{\text{Ind}} = 2.5 \div 3.5$  невозможно, поскольку ни сам интервал перехода окраски  $\Delta pH_{\text{Ind}}$ , ни даже  $pT_{\text{Ind}} \approx 3.0$  не входит в скачок титрования  $\Delta pH_{\text{скачок}}$ :

$$[2.5; 3.5] \notin [3.84; 5.52] \rightarrow \Delta pH_{\text{Ind}} \notin [pH_{\text{нач.}}; pH_{\text{кон.}}]$$

$$3.0 \notin [3.84; 5.52] \rightarrow pT_{\text{Ind}} \notin [pH_{\text{нач.}}; pH_{\text{кон.}}].$$

Пример 2.2.1.8.

К 5.00 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с молярной концентрацией  $0.12 \text{ моль/л}$  добавили 6.15 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с массовой концентрацией  $8.040 \text{ мг/мл}$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Оцените погрешность определения момента эквивалентности при титровании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с индикатором бромфеноловым синим, имеющим  $\Delta\text{pH}_{\text{БФС}} = 3.0 \div 4.6$  и  $\text{pT}_{\text{БФС}} = 4.10$ .

Справочные данные:  $K_{\text{A1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{\text{A2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$ ;  $M(\text{HClO}_4) = 100.5 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$X \equiv \text{Na}_2\text{CO}_3$

$C^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.12 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 5.00 \text{ мл}$

$T \equiv \text{HClO}_4$

$T(\text{HClO}_4) = 8.040 \text{ г/л}$ ;  $V_T = 6.15 \text{ мл}$

$\text{Ind} \equiv \text{БФС}$ ;  $\Delta\text{pH}_{\text{БФС}} = 3.0 \div 4.6$ ;  $\text{pT}_{\text{БФС}} = 4.10$

$K_{\text{A1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{\text{A2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$

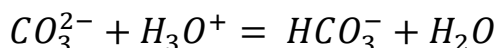
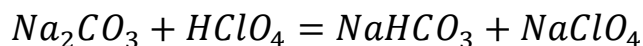
$M(\text{HClO}_4) = 100.5 \text{ г/моль}$

$\tau = ?$ ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] = ?$ ;  $\text{pH} = ?$

Решение:

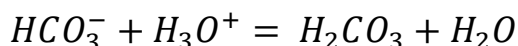
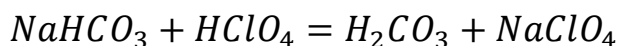
Карбонат натрия, как слабое основание, титруется сильной кислотой последовательно по двум ступеням. Аналогичным образом, как и для фосфорной кислоты в предыдущем примере, приведем доказательства.

Титриметрическая реакция и константа равновесия титрования по первой ступени:



$$K_{\text{P1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{B1}}}{K_{\text{W}}} = \frac{1}{K_{\text{A2}}} = \frac{1}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 2.08 \cdot 10^{10}.$$

Титриметрическая реакция и константа равновесия титрования по второй ступени:



$$K_{P2} = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_{B2}}{K_W} = \frac{1}{K_{A1}} = \frac{1}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2.22 \cdot 10^6.$$

Используя критерий осуществимости дифференцированного титрования покажем, что раздельное титрование по двум ступеням с погрешностью, не превышающей 1%, возможно:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) = \lg\left(\frac{2.08 \cdot 10^{10}}{2.22 \cdot 10^6}\right) = \lg(9.375 \cdot 10^3) = 3.97$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$3.97 \approx 4$  – титрование по первой и второй ступени протекает раздельно, то есть реакции протекают последовательно.

Проверим также и критерий осуществимости титрования слабого основания по каждой из ступеней при допустимой погрешности не более 1%:

$$\lg(K_{P1} \cdot C_X^0(Na_2CO_3)) > -\lg(\Delta_r^2)$$

$$\lg(K_{P1} \cdot C_X^0(Na_2CO_3)) = \lg(2.08 \cdot 10^{10} \cdot 0.12) = \lg(2.50 \cdot 10^9) = 9.40$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$9.40 > 4$  – нейтрализация по первой ступени протекает практически нацело, следовательно, титрование карбоната натрия в водном растворе с концентрацией  $0.12 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%, сильной кислотой по первой ступени осуществимо.

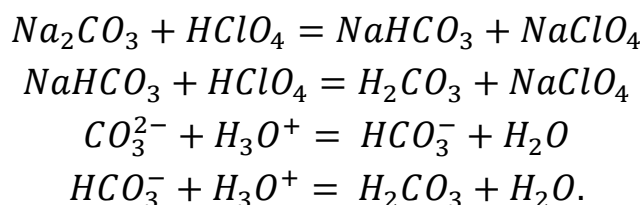
$$\lg(K_{P2} \cdot C_X^0(Na_2CO_3)) > -\lg(\Delta_r^2)$$

$$\lg(K_{P2} \cdot C_X^0(Na_2CO_3)) = \lg(2.22 \cdot 10^6 \cdot 0.12) = \lg(2.66 \cdot 10^5) = 5.43$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$5.43 > 4$  – нейтрализация по второй ступени протекает практически нацело, следовательно, титрование карбоната натрия в водном растворе с концентрацией  $0.12 \text{ моль/л}$  и погрешностью, не превышающей 1%, сильной кислотой по второй ступени осуществимо.

В связи с вышеприведенными доказательствами титриметрические реакции запишем следующим образом:



Аналогично, как и в случае с фосфорной кислотой, принимаем, что факторы эквивалентности карбонат-иона и гидрокарбонат-иона равны 1:

$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{CO}_3^{2-}) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCO}_3^-) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{HClO}_4) = 1.$$

Рассчитаем степень оттитрованности:

$$C_T^0(\text{H}_3\text{O}^+) = C_T^0(\text{HClO}_4) = \frac{T(\text{HClO}_4)}{M(\text{HClO}_4)} = \frac{8.040 \text{ Г/Л}}{100.5 \text{ Г/МОЛЬ}} = 0.08000 \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$\tau = \frac{C_T^0(\text{HClO}_4) \cdot V_T}{C_X^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_X} = \frac{0.08000 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot 6.15 \text{ мл}}{0.12 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot 5.00 \text{ мл}} = 0.82.$$

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

pH-определяющие частицы:  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ .

Рассчитаем  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH по формуле для буферных растворов:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{A2} \cdot \frac{\tau}{(1 - \tau)} = 4.8 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0.82}{(1 - 0.82)} = 2.19 \cdot 10^{-10} \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$pH = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(2.19 \cdot 10^{-10}) = 9.66.$$

Вторая часть данной задачи несколько отличается от предыдущего примера. В данном случае необходимо оценить погрешность определения момента эквивалентности при титровании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с индикатором бромфеноловым синим, имеющим  $\Delta p_{\text{БФС}} = 3.0 \div 4.6$  и  $p_{\text{ТБФС}} = 4.10$ .

Сперва уточним, о какой точки эквивалентности будет идти речь далее. Для этого рассчитаем pH в каждой из двух точек эквивалентности:

Первая точка эквивалентности (ТЭ) –  $\tau = 1$ :

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

pH-определяющие частицы:  $\text{HCO}_3^-$ .

Для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH в растворе амфолита, используем приближенную формулу:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11}} = 4.65 \cdot 10^{-9} \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$pH_{\text{ТЭ1}} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(4.65 \cdot 10^{-9}) = 8.33.$$

Вторая точка эквивалентности (ТЭ) –  $\tau = 2$ :

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

pH-определяющие частицы:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Для расчета  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH в растворе слабого электролита, используем приближенную формулу:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot C^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot R_X} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 0.12 \cdot 0.25} =$$

$$= 1.16 \cdot 10^{-4} \text{ МОЛЬ/Л}$$



$$R_X = \frac{1}{1 + \frac{C_X^0}{C_T^0} \cdot \tau} = \frac{1}{1 + \frac{0.12 \text{ моль/л}}{0.08000 \text{ моль/л}} \cdot 2} = 0.25$$

$$pH_{TЭ2} = -lg([H_3O^+]) = -lg(1.16 \cdot 10^{-4}) = 3.93.$$

Из вышеприведенных расчетов видно, что с бромфеноловым синим, имеющим  $\Delta pH_{БФС} = 3.0 \div 4.6$ , возможна индикация именно второй точки эквивалентности.

Для оценки погрешности титрования, необходимо понять в какой области относительно второй точки эквивалентности находится система. Напомним, значение  $pT_{Ind}$  и совпадает со значением  $pH$  в конечной точке титрования ( $pT_{Ind} = pH_{КТТ}$ ). Поскольку  $pT_{БФС} = 4.10$  лежит «до» второй точки эквивалентности ( $4.10 > 3.93$ ;  $pT_{БФС} > pT_{ТЭ2}$ ), то, следовательно, раствор недотитрован. В таком растворе преобладают следующие частицы:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $HCO_3^-$ ;  $H_2CO_3$ ;  $Na^+$ ;  $ClO_4^-$ ;  $H_2O$ .

$pH$ -определяющие частицы:  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ .

Запишем формулу для расчета  $[H_3O^+]$  и  $pH$  данного раствора и подставим в нее известное нам значение  $pT_{БФС} = pH_{КТТ}$ :

$$[H_3O^+] = K_{A1} \cdot \frac{(\tau_{КТТ} - 1)}{(2 - \tau_{КТТ})} = 10^{-pT_{БФС}}.$$

Тогда,

$$\tau_{КТТ} = \frac{2 \cdot 10^{-pT_{БФС}} + K_{A1}}{10^{-pT_{БФС}} + K_{A1}} = 1.9944.$$

Для оценки погрешности используем следующую формулу:

$$\Delta_r = (\tau_{ТЭ} - \tau_{КТТ}) \cdot 100\% = (2 - 1.9944) \cdot 100\% = 0.56\%.$$

### 2.2.2. Задания для самостоятельного решения

Условие для задач №№ 31 – 60, приведенных в таблице ниже:

«В ходе титрования к раствору определяемого компонента **X** объемом  $V_X$  и концентрацией  $C^0(X)$  добавили раствор титранта **T** с концентрацией  $C^0(T)$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[H_3O^+]$  и  $pH$  титруемого раствора.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.»

Таблица 5. Задания для самостоятельного решения

№	X	$C^0(X)$ , моль/л	$V_X$ , мл	T	$C^0(T)$ , моль/л	$V_T$ , мл
31	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.050	10.00	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.04585	8.75
32	HCl	0.035	10.00	NaOH	0.03670	9.54
33	HBr	0.035	20.00	KOH	0.03570	22.30
34	HClO <sub>4</sub>	0.045	10.00	CsOH	0.04085	11.02
35	HI	0.045	10.00	NaOH	0.04085	13.50
36	HNO <sub>3</sub>	0.025	10.00	KOH	0.03010	7.15
37	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.030	25.00	HBr	0.02500	30.00
38	NaOH	0.025	10.00	HCl	0.03100	9.10
39	KOH	0.020	10.00	HBr	0.02120	8.50
40	CsOH	0.025	20.00	HClO <sub>4</sub>	0.02020	27.50
41	NaOH	0.022	10.00	HI	0.02505	8.78
42	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.025	10.00	CsOH	0.02340	12.40
43	HCl	0.033	20.00	KOH	0.03165	25.15
44	NaOH	0.018	10.00	HBr	0.02000	8.50
45	KOH	0.020	20.00	HCl	0.01850	21.62
46	CH <sub>3</sub> COOH	0.020	10.00	CsOH	0.01850	12.50
47	HN <sub>3</sub>	0.025	10.00	NaOH	0.02840	8.55
48	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.015	20.00	KOH	0.01875	20.00
49	HF	0.015	10.00	CsOH	0.01670	8.98
50	HNO <sub>2</sub>	0.020	10.00	NaOH	0.01500	8.75
51	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0.016	10.00	KOH	0.01575	8.52
52	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	0.0085	20.00	CsOH	0.02010	7.50
53	HCOOH	0.019	10.00	NaOH	0.02000	9.50
54	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.020	10.00	HCl	0.02120	11.45
55	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.020	25.00	HBr	0.02500	20.00
56	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH·H <sub>2</sub> O	0.015	10.00	HClO <sub>4</sub>	0.02030	7.00
57	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N·H <sub>2</sub> O	0.020	25.00	HI	0.02310	24.50
58	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.018	20.00	HNO <sub>3</sub>	0.02000	18.00
59	NH <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	0.025	10.00	HCl	0.02575	15.00
60	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.037	5.00	HBr	0.03648	4.11

Условие для задач №№ 61 – 90, приведенных в таблице ниже:

«В ходе титрования к раствору смеси определяемых компонентов  $X_1$  и  $X_2$  с концентрациями  $C^0(X_1)$  и  $C^0(X_2)$  соответственно и объемом  $V_X$  добавили раствор титранта  $T$  с концентрацией  $C^0(T)$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[H_3O^+]$  и pH титруемого раствора после установления равновесия.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.»

Таблица 6. Задания для самостоятельного решения

№	$X_1$	$C^0(X_1)$ , моль/л	$X_2$	$C^0(X_2)$ , моль/л	$V_X$ , мл	$T$	$C^0(T)$ , моль/л	$V_T$ , мл
61	HClO <sub>4</sub>	0.096	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.084	10.00	NaOH	0.09585	13.87
62	HClO <sub>4</sub>	0.096	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.084	10.00	NaOH	0.09585	7.81
63	HClO <sub>4</sub>	0.096	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	0.084	10.00	NaOH	0.09585	10.02
64	HCl	0.056	CH <sub>3</sub> COOH	0.077	10.00	LiOH	0.08670	10.90
65	HCl	0.056	CH <sub>3</sub> COOH	0.077	10.00	LiOH	0.08670	5.30
66	HCl	0.056	CH <sub>3</sub> COOH	0.077	10.00	LiOH	0.08670	15.34
67	HBr	0.11	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0.095	20.00	KOH	0.08888	16.09
68	HBr	0.11	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0.095	20.00	KOH	0.08888	30.74
69	HBr	0.11	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0.095	20.00	KOH	0.08888	24.75
70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.045	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	0.085	10.00	CsOH	0.09008	16.00
71	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.045	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	0.085	10.00	CsOH	0.09008	8.00
72	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.045	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	0.085	10.00	CsOH	0.09008	19.43
73	HI	0.066	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	0.078	10.00	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.04085	11.32
74	HI	0.066	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	0.078	10.00	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.04085	6.46
75	HI	0.066	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	0.078	10.00	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.04085	8.08
76	NaOH	0.075	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.10	10.00	HClO <sub>4</sub>	0.09010	13.21
77	NaOH	0.075	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.10	25.00	HClO <sub>4</sub>	0.09010	16.23
78	NaOH	0.075	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.10	10.00	HClO <sub>4</sub>	0.09010	8.32
79	LiOH	0.12	NH <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	0.094	10.00	HCl	0.08816	18.94
80	LiOH	0.12	NH <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	0.094	20.00	HCl	0.08816	22.32
81	LiOH	0.12	NH <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	0.094	10.00	HCl	0.08816	24.27

№	X <sub>1</sub>	C <sup>0</sup> (X <sub>1</sub> ), моль/л	X <sub>2</sub>	C <sup>0</sup> (X <sub>2</sub> ), моль/л	V <sub>X</sub> , мл	T	C <sup>0</sup> (T), моль/л	V <sub>T</sub> , мл
82	KOH	0.10	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.12	10.00	HBr	0.1114	5.83
83	KOH	0.10	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.12	20.00	HBr	0.1114	23.99
84	KOH	0.10	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.12	10.00	HBr	0.1114	8.98
85	CsOH	0.083	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.090	20.00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04850	24.91
86	CsOH	0.083	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.090	10.00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04850	6.42
87	CsOH	0.083	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.090	10.00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04850	17.84
88	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.065	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.095	20.00	HI	0.1275	29.33
89	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.065	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.095	10.00	HI	0.1275	7.95
90	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.065	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.095	10.00	HI	0.1275	10.20

Условие для задач №№ 91 – 105, приведенных в таблице ниже:

«К раствору H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> объемом V<sub>X</sub> с молярной концентрацией C<sup>0</sup>(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) добавили раствор KOH объемом V<sub>T</sub> и массовой концентрацией T(KOH).

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] и pH титруемого раствора.

Оцените погрешность определения точки эквивалентности при титровании H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с индикатором, имеющим интервал перехода окраски ΔpH<sub>Ind</sub>.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.»

Таблица 7. Задания для самостоятельного решения

№	C <sup>0</sup> (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), моль/л	V <sub>X</sub> , мл	T(KOH), мг/мл	V <sub>T</sub> , мл	ΔpH <sub>Ind</sub>
91	0.050	20.00	5.611	8.80	3.0 ÷ 4.8
92	0.075	10.00	6.733	9.56	8.8 ÷ 9.6
93	0.12	10.00	5.050	13.33	2.8 ÷ 3.8
94	0.085	10.00	7.855	11.05	9.0 ÷ 11.0
95	0.10	10.00	6.172	13.45	8.7 ÷ 9.9
96	0.15	5.00	7.014	12.00	4.4 ÷ 6.2
97	0.12	5.00	4.208	17.60	2.1 ÷ 4.5
98	0.025	25.00	8.417	5.12	9.8 ÷ 11.2
99	0.20	10.00	10.100	8.56	7.9 ÷ 9.3

№	$C^0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ , моль/л	$V_X$ , мл	$T(\text{KOH})$ , мг/мл	$V_T$ , мл	$\Delta\text{pH}_{\text{Ind}}$
100	0.090	20.00	4.489	37.12	2.5 ÷ 4.0
101	0.12	10.00	6.453	8.76	3.5 ÷ 4.5
102	0.065	20.00	9.258	10.40	8.5 ÷ 10.1
103	0.035	20.00	7.575	7.26	9.9 ÷ 11.5
104	0.084	15.00	7.294	8.53	5.0 ÷ 6.2
105	0.14	10.00	11.220	14.00	4.0 ÷ 6.0

Условие для задач №№ 106 – 120, приведенных в таблице ниже:

«К раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  объемом  $V_X$  с молярной концентрацией  $C^0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  добавили раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  объемом  $V_T$  и массовой концентрацией  $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH титруемого раствора.

Оцените возможность использования индикатора, имеющего интервал перехода окраски  $\Delta\text{pH}_{\text{Ind}}$ , для определения точки эквивалентности с погрешностью, не превышающей  $\Delta_r$ .

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия».

Таблица 8. Задания для самостоятельного решения

№	$C^0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , моль/л	$V_X$ , мл	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , мг/мл	$V_T$ , мл	$\Delta\text{pH}_{\text{Ind}}$	$\Delta_r$ , %
106	0.10	10.00	4.904	13.40	2.7 ÷ 4.5	1.5
107	0.12	10.00	7.356	14.08	8.6 ÷ 9.4	2.0
108	0.065	20.00	5.885	9.32	2.7 ÷ 3.7	0.5
109	0.035	20.00	5.394	6.36	9.0 ÷ 11.0	2.5
110	0.20	10.00	9.808	4.20	8.8 ÷ 10.0	3.0
111	0.12	5.00	6.375	9.23	3.6 ÷ 5.4	2.0
112	0.090	20.00	6.866	28.28	2.4 ÷ 4.8	2.2
113	0.085	10.00	7.846	9.56	8.1 ÷ 9.9	1.8
114	0.14	10.00	9.808	14.00	7.7 ÷ 8.5	5.0
115	0.025	25.00	4.904	5.13	2.3 ÷ 3.9	3.0
116	0.050	20.00	5.394	9.09	3.7 ÷ 4.5	3.2

№	$C^0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ , моль/л	$V_X$ , мл	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , мг/мл	$V_T$ , мл	$\Delta\text{pH}_{\text{Ind}}$	$\Delta_r$ , %
117	0.12	10.00	3.923	9.75	8.6 ÷ 10.2	0.8
118	0.075	10.00	3.433	16.07	10.1 ÷ 11.3	1.2
119	0.15	5.00	5.885	11.31	4.3 ÷ 5.7	1.4
120	0.084	15.00	6.866	6.75	4.0 ÷ 5.6	1.5

### 2.3. Предварительные оценочные расчеты при проведении титриметрического анализа

#### 2.3.1. Решение типовых задач

##### Пример 2.3.1.1.

Объектом анализа является смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\omega_1 = 20 \div 40\%$ ) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\omega_2 = 60 \div 80\%$ ). Содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси определяют ацидиметрическим титрованием. В лаборатории имеется раствор серной кислоты с приблизительной концентрацией  $0.040$  моль/л, раствор метилового оранжевого (индикатор) и следующая мерная посуда: пипетка на 10 мл, бюретка на 25 мл, мерные колбы вместимостью 100 и 250 мл.

Напишите уравнения титриметрических реакций. Оцените массу навески смеси солей, которую необходимо взять для приготовления анализируемого раствора в мерной колбе на 100 мл, и массу навески декагидрата тетрабората натрия, необходимую для приготовления стандартного раствора в мерной колбе на 250 мл.

*Справочные данные:*  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286.0$  г/моль;  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0$  г/моль;  $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381.4$  г/моль;  $\Delta\text{pH}_{\text{MO}} = 3.1 \div 4.0$ ;  $K_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{A2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$ ;  $K_{A1}(\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]) = 7.1 \cdot 10^{-10}$ .

Дано:

X  $\equiv$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $\omega_1 = 20 \div 40\%$ ) +

+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O ( $\omega_2 = 60 \div 80\%$ )

T  $\equiv$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; C(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0.040 моль/л

V<sub>П</sub> = 10 мл; V<sub>Б</sub> = 25 мл; V<sub>К1</sub> = 100 мл; V<sub>К2</sub> = 250 мл

Ind  $\equiv$  MO;  $\Delta pH_{MO} = 3.1 \div 4.0$

St  $\equiv$  Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O

M(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O) = 286.0 г/моль

M(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 106.0 г/моль

M(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O) = 381.4 г/моль

---

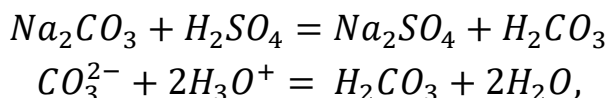
m<sub>смеси</sub>, [г] = ?

m<sub>St</sub>(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O), [г] = ?

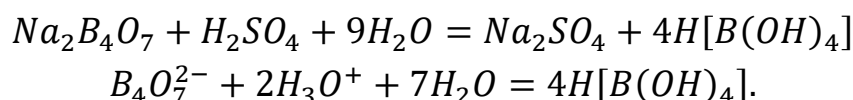
Решение:

При использовании в качестве индикатора метилового оранжевого фиксируются окончания следующих титриметрических реакций:

при титровании определяемого компонента –



при титровании раствора стандартного вещества –



Подтвердим это. В оттитрованном растворе тетрабората натрия преобладают только продукты реакции.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе: H[B(OH)<sub>4</sub>]; Na<sup>+</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; H<sub>2</sub>O.

pH-определяющая частица: H[B(OH)<sub>4</sub>].

Рассчитаем значения [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] и pH в данном растворе, условно принимая концентрацию C(H[B(OH)<sub>4</sub>])  $\approx$  0.10 моль/л, а значением разбавления – пренебрегая:

$$\begin{aligned}[H_3O^+] &= \sqrt{K_{A1} \cdot C(H[B(OH)_4])} = \sqrt{7.1 \cdot 10^{-10} \cdot 0.10} = 8.43 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \\pH_{TЭ} &= -\lg([H_3O^+]) = -\lg(8.43 \cdot 10^{-6}) = 5.07.\end{aligned}$$

Данное значение pH хотя и не входит в диапазон  $\Delta pH_{MO} = 3.1 \div 4.0$ , однако располагается очень близко к нему.

Аналогичные расчеты следует провести и для карбоната натрия. Однако, здесь следует обратить внимание на возможность индикации уже двух ступеней реакции. Запишем преобладающие в растворе частицы при оттитровывании карбонат-иона до гидрокарбонат-иона и рассчитаем значения  $[H_3O^+]$  и pH.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $HCO_3^-$ ;  $Na^+$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $H_2O$ .

pH-определяющие частицы:  $HCO_3^-$ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11}} = 4.65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$pH_{TЭ1} = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(4.65 \cdot 10^{-9}) = 8.33.$$

Далее запишем преобладающие в растворе частицы при оттитровывании карбонат-иона до угольной кислоты и рассчитаем значения  $[H_3O^+]$  и pH, условно принимая концентрацию  $C(H_2CO_3) \approx 0.10 \text{ моль/л}$ , а значением разбавления – пренебрегая.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $H_2CO_3$ ;  $Na^+$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $H_2O$ .

pH-определяющие частицы:  $H_2CO_3$ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot C(H_2CO_3)} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 0.10} = 2.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH_{TЭ2} = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(2.12 \cdot 10^{-4}) = 3.67.$$

В интервал перехода окраски индикатора метилового оранжевого ( $\Delta pH_{MO} = 3.1 \div 4.0$ ) входит значение pH именно второй точки эквивалентности ( $pH_{TЭ2} = 3.67$ ). Следует отметить, что значение  $pH_{TЭ1} = 8.33$  входит в интервал перехода окраски индикатора фенолфталеина ( $\Delta pH_{ФФ} = 8.2 \div 10.0$ ). Поэтому с индикатором метиловый оранжевый карбонат натрия титруется по двум ступеням (до угольной кислоты), а с индикатором фенолфталеин – только по первой ступени (до гидрокарбонат-иона).

В соответствии с вышеприведенными уравнениями:

$$f_{\text{ЭКВ.}}(H_2SO_4) = 1/2; f_{\text{ЭКВ.}}(Na_2CO_3) = 1/2;$$

$$f_{\text{ЭКВ.}}(Na_2B_4O_7) = f_{\text{ЭКВ.}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 1/2.$$

По закону эквивалентов имеем:

$$n_{St}(1/2Na_2B_4O_7) = n_{T1}(1/2H_2SO_4)$$

$$C_{St}(1/2Na_2B_4O_7) \cdot V_{\Pi} = C_T(1/2H_2SO_4) \cdot V_{T \rightarrow St}$$

$$n_X(1/2Na_2CO_3) = n_{T2}(1/2H_2SO_4)$$

$$C_X(1/2Na_2CO_3) \cdot V_{\Pi} = C_T(1/2H_2SO_4) \cdot V_{T \rightarrow X},$$

где  $V_{T \rightarrow St}$  и  $V_{T \rightarrow X}$  – средние объемы раствора серной кислоты (титранта), затраченные на титрование аликвотной части раствора. Для упрощения расчетов принимаем, что

$$V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X}.$$

Для получения небольшой относительной погрешности измерения объема титранта задаются такими объемами, чтобы на титрование пошло от  $1/3$  до  $2/3$



вместимости используемой бюретки. В нашем случае вместимость бюретки 25 мл, а вместимость пипетки 10 мл. Можно выбрать объем титранта из интервала значений от 8 мл ( $\frac{1}{3}V_B$ ) до 17 мл ( $\frac{2}{3}V_B$ ). Выберем среднее значение, равное половине бюретки, – 12.5 мл. Запись данных рассуждений выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{3}V_B \leq V_T \leq \frac{2}{3}V_B; V_{T \rightarrow st} \approx V_{T \rightarrow X} \approx \frac{1}{2}V_B$$

$$8 \text{ мл} \leq V_T \leq 17 \text{ мл}; V_{T \rightarrow st} \approx V_{T \rightarrow X} \approx \frac{1}{2}V_B = 12.5 \text{ мл.}$$

Рассчитаем эквивалентную концентрацию титранта (серной кислоты), а затем эквивалентные концентрации стандартного вещества и анализируемого раствора:

$$C_T(H_3O^+) = C_T(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{C(H_2SO_4)}{f_{\text{экв.}}(H_2SO_4)} = \frac{0.040 \text{ моль/л}}{\frac{1}{2}} = 0.080 \text{ моль/л}$$

$$C_{St}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) = \frac{C_T(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot V_{T \rightarrow St}}{V_{\Pi}} = \frac{C_T(\frac{1}{2}H_2SO_4) \cdot \frac{1}{2}V_B}{V_{\Pi}} =$$

$$= \frac{0.080 \text{ моль/л} \cdot 12.5 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0.10 \text{ моль/л.}$$

Поскольку мы приняли, что  $V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X}$ , то

$$C_X(\frac{1}{2}Na_2CO_3) = C_{St}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) = 0.10 \text{ моль/л.}$$

Для приготовления раствора стандартного вещества используют мерную колбу вместимостью 250 мл ( $V_{K2}$ ), а для пробы карбонатов – колбу вместимостью 100 мл ( $V_{K1}$ ). Тогда

$$m_{st}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = C_{St}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot M(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_{K2} =$$

$$= 0.10 \text{ моль/л} \cdot (\frac{1}{2} \cdot 381.4) \text{ г/моль} \cdot (250 \cdot 10^{-3}) \text{ л} = 4.7675 \text{ г} \approx 4.8 \text{ г.}$$

Оценим массу навески смеси ( $m_{\text{смеси}}$ )  $Na_2CO_3$  и  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ :

$$C_X(\frac{1}{2}Na_2CO_3) = \frac{n_{\Sigma}(\frac{1}{2}Na_2CO_3)}{V_{K1}} = \frac{n(\frac{1}{2}Na_2CO_3) + n(\frac{1}{2}Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)}{V_{K1}} =$$

$$= \frac{\left( \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}_1(Na_2CO_3)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3)} + \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}_2(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)} \right)}{V_{K1}} =$$

$$= \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \left( \frac{\bar{\omega}_1(Na_2CO_3)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3)} + \frac{\bar{\omega}_2(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)} \right)}{V_{K1}}$$

$$m_{\text{смеси}} = \frac{C_X(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot V_{K1}}{\left( \frac{\bar{\omega}_1(Na_2CO_3)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3)} + \frac{\bar{\omega}_2(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)} \right)} =$$

$$= \frac{0.10 \text{ моль/л} \cdot (100 \cdot 10^{-3}) \text{ л}}{\left( \frac{(30\% \cdot 10^{-2})}{(\frac{1}{2} \cdot 106.0) \text{ г/моль}} + \frac{(70\% \cdot 10^{-2})}{(\frac{1}{2} \cdot 286.0) \text{ г/моль}} \right)} = 0.9474 \text{ г} \approx 0.95 \text{ г.}$$

Пример 2.3.1.2.

Объектом анализа является смесь, содержащая  $H_2C_2O_4$  ( $60 \div 80\%$ ) и  $NaCl$  ( $20 \div 40\%$ ). Содержание щавелевой кислоты определяют алкалиметрическим титрованием (титрант – раствор гидроксида натрия). При приготовлении стандартного раствора навеска вещества ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) массой 1.5245 г растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. Для проведения анализа взята следующая мерная посуда: пипетка на 20 мл, бюретка на 50 мл, мерные колбы на 200 и 250 мл.

Напишите уравнение титриметрической реакции. Оцените концентрацию титранта и массу навески смеси, необходимую взять для приготовления анализируемого раствора.

Справочные данные:  $K_{A1}(H_2C_2O_4) = 5.6 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{A2}(H_2C_2O_4) = 5.4 \cdot 10^{-5}$ ;  $M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126.06 \text{ г/моль}$ ;  $M(H_2C_2O_4) = 90.04 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$X \equiv H_2C_2O_4$ :

$H_2C_2O_4$  ( $\omega_1 = 60 \div 80\%$ ) +  $NaCl$  ( $\omega_2 = 20 \div 40\%$ )

$T \equiv NaOH$

$St \equiv H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

$m_{St}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 1.5245 \text{ г}$

$V_{П} = 20 \text{ мл}$ ;  $V_{Б} = 50 \text{ мл}$ ;  $V_{K1} = 200 \text{ мл}$ ;  $V_{K2} = 250 \text{ мл}$

$M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126.06 \text{ г/моль}$

$M(H_2C_2O_4) = 90.04 \text{ г/моль}$

$K_{A1}(H_2C_2O_4) = 5.6 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{A2}(H_2C_2O_4) = 5.4 \cdot 10^{-5}$

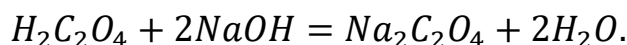
---

$C_T(NaOH), [\text{моль/л}] = ?$

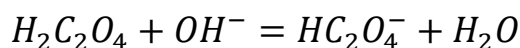
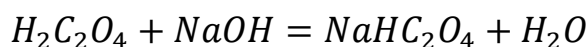
$m_{\text{смеси}}, [\text{г}] = ?$

Решение:

Щавелевая кислота реагирует с гидроксидом натрия по уравнению:



Приведем подтверждение этого. Запишем предполагаемые последовательные стадии оттитровывания щавелевой кислоты, рассчитаем их константы равновесия и проверим по критерию раздельность их протекания:



$$K_{P1} = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4] \cdot [OH^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{A1}}{K_W} = \frac{5.6 \cdot 10^{-2}}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 5.6 \cdot 10^{12}$$

$$\begin{aligned}
 \text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{NaOH} &= \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \\
 \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^- &= \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \\
 K_{P2} &= \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{A2}}{K_W} = \frac{5.4 \cdot 10^{-5}}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 5.4 \cdot 10^9 \\
 \lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) &= \lg\left(\frac{5.6 \cdot 10^{12}}{5.4 \cdot 10^9}\right) = \lg(1.037 \cdot 10^3) = 3.02 \\
 -\lg(\Delta_r^2) &= -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.
 \end{aligned}$$

3.02 < 4 – титриметрические реакции идут совместно.

Критерий осуществимости титрования щавелевой кислоты по второй ступени при допустимой погрешности не более 1% и приблизительной концентрации  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 0.10$  моль/л выполняется:

$$\begin{aligned}
 \lg(K_{P2} \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)) &= \lg(5.4 \cdot 10^9 \cdot 0.10) = \lg(5.4 \cdot 10^8) = 8.73 \\
 -\lg(\Delta_r^2) &= -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.
 \end{aligned}$$

8.73 > 4 – нейтрализация по второй ступени протекает практически нацело, следовательно, титрование щавелевой кислоты в водном растворе с концентрацией около 0.10 моль/л и погрешностью, не превышающей 1%, сильным основанием осуществимо.

Из вышеприведенного уравнения реакции следует, что:

$$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2, f_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = 1.$$

В качестве стандартного вещества также используется щавелевая кислота.

По закону эквивалентов:

$$\begin{aligned}
 n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= n_T(\text{NaOH}) \\
 C_X(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{II}} &= C_T(\text{NaOH}) \cdot V_{T \rightarrow X} \\
 C_{St}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{II}} &= C_T(\text{NaOH}) \cdot V_{T \rightarrow St}.
 \end{aligned}$$

Для получения небольшой относительной погрешности измерения объема титранта примем, что (обоснование смотреть в примере выше):

$$\begin{aligned}
 1/3 V_B \leq V_T \leq 2/3 V_B; V_{T \rightarrow X} \approx V_{T \rightarrow St} \approx 1/2 V_B \\
 17 \text{ мл} \leq V_T \leq 33 \text{ мл}; V_{T \rightarrow X} \approx V_{T \rightarrow St} \approx 1/2 V_B = 25 \text{ мл}.
 \end{aligned}$$

По массе навески стандартного вещества можно оценить  $C_{St}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  в растворе стандартного вещества.

$$\begin{aligned}
 C_{St}(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= \frac{m_{St}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{K1}} = \\
 &= \frac{1.5245 \text{ г}}{(1/2 \cdot 126.06) \text{ г/моль} \cdot (200 \cdot 10^{-3}) \text{ л}} = 0.1209 \text{ моль/л} \cong 0.12 \text{ моль/л}.
 \end{aligned}$$

Тогда

$$C_T(\text{NaOH}) = \frac{C_{St}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{П}}}{V_{T \rightarrow St}} = \frac{C_{St}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{П}}}{\frac{1}{2}V_{\text{Б}}} = \frac{0.12 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot 20 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} = 0.096 \text{ МОЛЬ/Л}$$

Поскольку  $V_{T \rightarrow X} \approx V_{T \rightarrow St}$ , то

$$C_{St}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C_X(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$C_X(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{K2}} = \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{K2}}$$

$$m_{\text{смеси}} = \frac{C_T(\text{NaOH}) \cdot V_{K2} \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{\omega}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} =$$

$$= \frac{0.12 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot (250 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot (\frac{1}{2} \cdot 90.04) \text{ Г/МОЛЬ}}{(70\% \cdot 10^{-2})} = 1.9294 \text{ г} \approx 1.9 \text{ г}$$

### 2.3.2. Задания для самостоятельного решения

При решении задач №№ 121 – 137, приведенных в таблице ниже, напишите уравнения титриметрических реакций и проведите вычисления для оценки требуемых величин.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.

*Сокращения:* МО – метиловый оранжевый; МК – метиловый красный; ТФ – тимолфталеин; ФФ – фенолфталеин; БФС – бромфеноловый синий;  $V_{\text{П}}$  – объем пипетки;  $V_{\text{Б}}$  – объем бюретки;  $V_{\text{К}}$  – объем колбы;  $m_{\text{смеси}}$  – масса анализируемой смеси;  $m_{\text{St}}$  – масса стандартного вещества.

Таблица 9. Задания для самостоятельного решения

№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определяемый компонент	Титрант; индикатор	Стандартное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
121	20 мл NaOH ( $\rho = 1.19 \text{ кг/л}$ ; $\omega = 17.3\%$ ) + H <sub>2</sub> O до 1.0 л	NaOH	HCl; МК	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{К}} = 250$	C(HCl); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{К}}$
122	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (60 ÷ 80%) + NaCl (20 ÷ 40%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; БФС	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O; $m_{\text{St}} = 4.8500 \text{ г}$ $\rightarrow V_{\text{К2}}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{К1}} = 100$ $V_{\text{К2}} = 250$	C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); $m_{\text{смеси}} \rightarrow V_{\text{К1}}$

№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определяемый компонент	Титрант; индикатор	Стандартное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
123	NaCN (20 ÷ 40%) + NaCl (60 ÷ 80%) $m_{\text{смеси}} = 2.5000 \text{ г}$ → $V_{K1}$	NaCN	HCl; МО	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{K1} = 200$ $V_{K2} = 250$	C(HCl); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{K2}$
124	10 мл NaOH ( $\rho = 1.08 \text{ кг/л}$ ; $\omega = 3.7\%$ ) + 250 мл $\text{H}_2\text{O}$	NaOH	$\text{H}_2\text{SO}_4$ . МО	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{К}} = 500$	C( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{К}}$
125	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (20 ÷ 40%) + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (60 ÷ 80%)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	HCl; МО	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; $m_{\text{St}} = 2.1785 \text{ г}$ → $V_{K2}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 10$ $V_{K1} = 100$ $V_{K2} = 250$	C(HCl); $m_{\text{смеси}} \rightarrow V_{K1}$
126	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (55 ÷ 85%) + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (15 ÷ 45%) $m_{\text{смеси}} = 2.1516 \text{ г}$ → $V_{K1}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ; МО	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{K1} = 200$ $V_{K2} = 250$	C( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{K2}$
127	20 мл $\text{H}_3\text{PO}_4$ ( $\rho = 1.13 \text{ кг/л}$ ; $\omega = 22.6\%$ ) + $\text{H}_2\text{O}$ до 500 мл	$\text{H}_3\text{PO}_4$	NaOH; ФФ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{К}} = 250$	C(NaOH); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{К}}$
128	20 мл $\text{HClO}_4$ ( $\rho = 1.06 \text{ кг/л}$ ; $\omega = 10.0\%$ ) + $\text{H}_2\text{O}$ до 200 мл	$\text{HClO}_4$	NaOH; ФФ	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (гидрофталат калия)	$V_{\text{П}} = 25$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{К}} = 250$	C(NaOH); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{К}}$
129	КОН (20 ÷ 40%) + $\text{K}_2\text{SO}_4$ (60 ÷ 80%)	КОН	HCl; МО	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; $m_{\text{St}} = 3.9500 \text{ г}$ → $V_{K2}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{K1} = 100$ $V_{K2} = 200$	C(HCl); $m_{\text{см}} \rightarrow V_{K1}$
130	20 мл $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ( $\rho = 1.08 \text{ кг/л}$ ; $\omega = 7.9\%$ ) + $\text{H}_2\text{O}$ до 400 мл	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	HCl; ТФ	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 10$ $V_{\text{К}} = 250$	C(HCl); $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{К}}$
131	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (40 ÷ 60%) + NaCl (40 ÷ 60%)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	HCl; МК	$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $=$ $0.04685 \text{ моль/л}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{К}} = 200$	C(HCl); $m_{\text{смеси}} \rightarrow V_{\text{К}}$

№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определяемый компонент	Титрант; индикатор	Стандартное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
132	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (20 ÷ 40%) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (60 ÷ 80%) $m_{\text{смеси}} = 3.5000 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ; МО	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 25$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ; $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{K2}}$
133	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (70 ÷ 90%) + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (10 ÷ 30%) $m_{\text{смеси}} = 1.5685 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCl}$ ; ФФ	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$V_{\text{П}} = 25$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 500$	$C(\text{HCl})$ ; $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{K2}}$
134	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (40 ÷ 50%) + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 ÷ 60%) $m_{\text{смеси}} = 0.2688 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{NaOH}$ ; ТФ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C(\text{NaOH})$ ; $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{K2}}$
135	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (30 ÷ 50%) + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 ÷ 70%)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{NaOH}$ ; ФФ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $m_{\text{St}} = 1.6215 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C(\text{NaOH})$ ; $m_{\text{смеси}} \rightarrow V_{\text{K1}}$
136	$\text{KHCO}_3$ (40 ÷ 60%) + $\text{NaHCO}_3$ (40 ÷ 60%)	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HCl}$ ; БФС	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; $m_{\text{St}} = 3.0120 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C(\text{HCl})$ ; $m_{\text{смеси}} \rightarrow V_{\text{K1}}$
137	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 ÷ 40%)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{NaOH}$ ; ТФ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $m_{\text{St}} = 1.5500 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C(\text{NaOH})$ ; $m_{\text{навески}} \rightarrow V_{\text{K1}}$

## 2.4. Вычисления по результатам титриметрического анализа

### 2.4.1. Решение типовых задач

#### Пример 2.4.1.1.

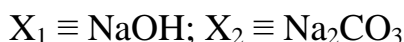
Анализ загрязненной смеси гидроксида и карбоната натрия проводили с использованием ацидиметрического титрования. Для анализа была взята навеска массой 7.6610 г и растворена в мерной колбе 500.0 мл. На титрование пробы полученного раствора объемом 10.00 мл с фенолфталеин затратили 16.19 мл

раствора серной кислоты с концентрацией  $0.05348 \text{ моль/л}$ , а на титрование той же пробы с метиловым оранжевым – 28.08 мл.

Напишите уравнение титриметрических реакций. Рассчитайте массовые доли гидроксида и карбоната натрия в исходной смеси.

*Справочные данные:*  $M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0 \text{ г/моль}$ ;  $K_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{A2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$ ;  $\Delta\text{pH}_{\text{ФФ}} = 8.2 \div 10.0$ ;  $\Delta\text{pH}_{\text{МО}} = 3.1 \div 4.0$ .

Дано:



$$m_{\text{навески}} = 7.6600 \text{ г}; V_{\text{К}} = 500.0 \text{ мл}; V_{\text{пробы}} = 10.00 \text{ мл}$$

$$T \equiv \text{H}_2\text{SO}_4; C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05350 \text{ моль/л}$$

$$\text{Ind} \equiv \text{ФФ}; \Delta\text{pH}_{\text{ФФ}} = 8.2 \div 10.0$$

$$\text{Ind} \equiv \text{МО}; \Delta\text{pH}_{\text{МО}} = 3.1 \div 4.0$$

$$V_{\text{T}}^{\text{ФФ}} = 15.77 \text{ мл}; V_{\text{T}}^{\text{МО}} = 27.25 \text{ мл}$$

$$M(\text{NaOH}) = 40.00 \text{ г/моль}; M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0 \text{ г/моль}$$

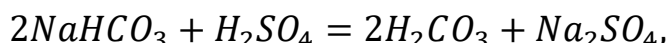
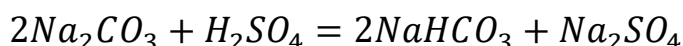
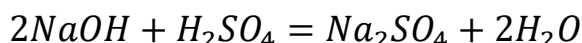
$$K_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}; K_{A2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}$$

$$\omega(\text{NaOH}), [\%] = ?$$

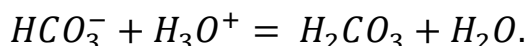
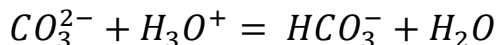
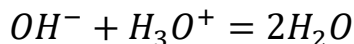
$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3), [\%] = ?$$

Решение:

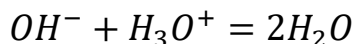
Титриметрические реакции для смеси гидроксида и карбоната натрия выглядят следующим образом:



или в ионном виде:



Проверим отдельное или совместное протекание данных реакций, используя критерий осуществимости дифференцированного титрования (допустимая погрешность – не более 1%). Для этого выразим и рассчитаем константы равновесия каждой предполагаемой ступени:



$$K_{P1} = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_W} = \frac{1}{1.0 \cdot 10^{-14}} = 1.00 \cdot 10^{14}$$

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$$

$$K_{P2} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_{B1}}{K_W} = \frac{1}{K_{A2}} = \frac{1}{4.8 \cdot 10^{-11}} = 2.08 \cdot 10^{10}$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ = H_2CO_3 + H_2O$$

$$K_{P3} = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_{B2}}{K_W} = \frac{1}{K_{A1}} = \frac{1}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2.22 \cdot 10^6.$$

Численные значения критериев осуществимости отдельного титрования и порогового значения:

$$\lg\left(\frac{K_{P1}}{K_{P2}}\right) = \lg\left(\frac{1.00 \cdot 10^{14}}{2.08 \cdot 10^{10}}\right) = \lg(4.808 \cdot 10^3) = 3.68$$

$$\lg\left(\frac{K_{P2}}{K_{P3}}\right) = \lg\left(\frac{2.08 \cdot 10^{11}}{2.22 \cdot 10^6}\right) = \lg(9.375 \cdot 10^3) = 3.97$$

$$-\lg(\Delta_r^2) = -\lg\left(\left(\frac{1\%}{100\%}\right)^2\right) = 4.$$

$3.68 < 4$  – реакции титрования гидроксида натрия и карбоната натрия по первой ступени протекают совместно.  $3.97 \approx 4$  – реакции титрования карбоната натрия по первой ступени и второй ступеням протекают отдельно. То есть, при титровании смеси гидроксида и карбоната натрия на кривой титрования будет лишь два ярко-выраженных скачка, для которых обнаруживаются две точки эквивалентности. Для того, чтобы выяснить, окончание каких реакций можно наблюдать с каждым из используемых индикаторов, запишем Частицы, преобладающие в титруемом растворе и рассчитаем  $[H_3O^+]$  и pH после достижения каждой из точек эквивалентности.

Первая точка эквивалентности – оттитрованы гидроксид-ион и карбонат-ион до гидрокарбонат-иона:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $HCO_3^-$ ;  $Na^+$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $H_2O$ .

pH-определяющая частица:  $HCO_3^-$ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11}} = 4.65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

$$pH_{TЭ1} = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(4.65 \cdot 10^{-9}) = 8.33.$$

Вторая точка эквивалентности – оттитрованы гидроксид-ион и карбонат-ион по двум ступеням, до угольной кислоты (примем концентрацию  $C(H_2CO_3) \approx 0.10$  моль/л, а значением разбавления – пренебрежем):

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $H_2CO_3$ ;  $Na^+$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $H_2O$ .

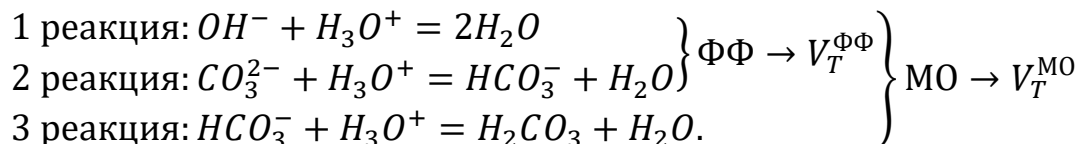
pH-определяющая частица:  $H_2CO_3$ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot C(H_2CO_3)} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 0.10} = 2.12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$pH_{TЭ2} = -\lg([H_3O^+]) = -\lg(2.12 \cdot 10^{-4}) = 3.67.$$



В интервал перехода окраски индикатора метилового оранжевого ( $\Delta pH_{MO} = 3.1 \div 4.0$ ) входит значение  $pH$  именно второй точки эквивалентности ( $pH_{TЭ2} = 3.67$ ), а значение  $pH_{TЭ1} = 8.33$  входит в интервал перехода окраски индикатора фенолфталеина ( $\Delta pH_{ФФ} = 8.2 \div 10.0$ ). Поэтому с индикатором фенолфталеин оттитровываются гидроксид натрия и карбонат натрия по первой ступени (до гидрокарбоната натрия), а с индикатором метиловый оранжевый – гидроксид натрия и карбонат натрия по двум ступеням (до угольной кислоты):



Запишем закон эквивалентов для титрования смеси гидроксида и карбоната натрия в присутствии индикатора фенолфталеина:

$$n_{X_1}(OH^-) + n_{X_2}(CO_3^{2-}) = n_T^{ФФ}(H_3O^+).$$

Закон эквивалентов для титрования смеси гидроксида и карбоната натрия в присутствии индикатора метиловый оранжевый:

$$n_{X_1}(OH^-) + n_{X_2}(CO_3^{2-}) + n(HCO_3^-) = n_T^{MO}(H_3O^+).$$

Отметим, что объем титранта пошедший на титрование образовавшегося гидрокарбонат-иона до угольной кислоты равен разнице между объемами титранта затраченных с метиловым оранжевым и фенолфталеином:

$$V_T(\text{на } HCO_3^-) = (V_T^{MO} - V_T^{ФФ}).$$

Поскольку при титровании карбоната натрия по первой ступени образуется равное количество гидрокарбоната натрия, то на его титрование потребуется такой же объем титранта

$$V_T(\text{на } CO_3^{2-}) = V_T(\text{на } HCO_3^-) = (V_T^{MO} - V_T^{ФФ}).$$

Поскольку с фенолфталеином оттитровывается и гидроксид натрия и карбонат натрия по первой ступени, то разница между объемами титранта с фенолфталеином и пошедшего на титрование карбоната натрия будет соответствовать титрованию гидроксида натрия:

$$V_T(\text{на } OH^-) = V_T^{ФФ} - V_T(\text{на } CO_3^{2-}) = V_T^{ФФ} - (V_T^{MO} - V_T^{ФФ}) = (2 \cdot V_T^{ФФ} - V_T^{MO}).$$

Запишем оба закона эквивалентов с учетом известных по условию задачи объемов титранта и выразим концентрации гидроксида и карбоната натрия в аликвотной части:

$$C_T(H_3O^+) = \frac{C(H_2SO_4)}{f_{\text{экр.}}(H_2SO_4)} = \frac{0.05350 \text{ моль/л}}{1/2} = 0.1070 \text{ моль/л}$$

$$C_{X_2}(CO_3^{2-}) \cdot V_{\text{пробы}} = C_T(H_3O^+) \cdot (V_T^{MO} - V_T^{ФФ})$$

$$C_{X_2}(CO_3^{2-}) = \frac{C_T(H_3O^+) \cdot (V_T^{MO} - V_T^{\Phi\Phi})}{V_{\text{пробы}}}$$

$$C_{X_1}(OH^-) \cdot V_{\text{пробы}} = C_T(H_3O^+) \cdot (2 \cdot V_T^{\Phi\Phi} - V_T^{MO})$$

$$C_{X_1}(OH^-) = \frac{C_T(H_3O^+) \cdot (2 \cdot V_T^{\Phi\Phi} - V_T^{MO})}{V_{\text{пробы}}}$$

Данные концентрации гидроксида и карбоната натрия в аликвотной части – концентрации и в мерной колбе объемом 500.0 мл. Таким образом, выразим соответствующие им массы чистых веществ и вычислим массовые доли гидроксида и карбоната натрия в исходной смеси:

$$m(Na_2CO_3) = C_{X_2}(CO_3^{2-}) \cdot V_K \cdot M(Na_2CO_3) =$$

$$= \frac{C_T(H_3O^+) \cdot (V_T^{MO} - V_T^{\Phi\Phi}) \cdot V_K \cdot M(Na_2CO_3)}{V_{\text{пробы}}}$$

$$\omega(Na_2CO_3) = \frac{C_T(H_3O^+) \cdot (V_T^{MO} - V_T^{\Phi\Phi}) \cdot V_K \cdot M(Na_2CO_3)}{V_{\text{пробы}} \cdot m_{\text{навески}}} \cdot 10^2\% =$$

$$= \frac{0.1070 \text{ моль/л} \cdot (27.25 - 15.77) \text{ мл} \cdot (500.0 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 106.0 \text{ г/моль}}{10.00 \text{ мл} \cdot 7.6600 \text{ г}} \cdot 10^2\% = 84.9910\% \cong 84.99\%$$

$$m(NaOH) = C_{X_1}(OH^-) \cdot V_K \cdot M(NaOH) =$$

$$= \frac{C_T(H_3O^+) \cdot (2 \cdot V_T^{\Phi\Phi} - V_T^{MO}) \cdot V_K \cdot M(NaOH)}{V_{\text{пробы}}}$$

$$\omega(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{m_{\text{навески}}} \cdot 10^2\% =$$

$$= \frac{C_T(H_3O^+) \cdot (2 \cdot V_T^{\Phi\Phi} - V_T^{MO}) \cdot V_K \cdot M(NaOH)}{V_{\text{пробы}} \cdot m_{\text{навески}}} \cdot 10^2\% =$$

$$= \frac{0.1070 \text{ моль/л} \cdot (2 \cdot 15.77 - 27.25) \text{ мл} \cdot (500.0 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 40.00 \text{ г/моль}}{10.00 \text{ мл} \cdot 7.6600 \text{ г}} \cdot 10^2\% = 11.9851\% \cong 11.99\%$$

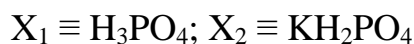
#### Пример 2.4.1.2.

Пробу раствора, содержащего фосфорную кислоту и дигидрофосфат калия, объемом 10.00 мл перенесли в мерную колбу объемом 200.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвотной части полученного раствора объемом 20.00 мл с индикатором метиловый оранжевый затратили 11.35 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0.1040 моль/л, а на титрование той же пробы с индикатором фенолфталеин – 34.25 мл.

Напишите уравнение титриметрических реакций. Рассчитайте массовые концентрации фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия в пробе.

Справочные данные:  $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.00 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136.1 \text{ г/моль}$ ;  $K_{A1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{A2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{A3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5.0 \cdot 10^{-13}$ ;  $\Delta\text{pH}_{\text{ФФ}} = 8.2 \div 10.0$ ;  $\Delta\text{pH}_{\text{МО}} = 3.1 \div 4.0$ .

Дано:



$$V_{\text{пробы}} = 10.00 \text{ мл}; V_{\text{К}} = 200.0 \text{ мл}; V_{\text{ал.ч.}} = 20.00 \text{ мл}$$

$$T \equiv \text{KOH}; C(\text{KOH}) = 0.1040 \text{ моль/л}$$

$$\text{Ind} \equiv \text{ФФ}; \Delta\text{pH}_{\text{ФФ}} = 8.2 \div 10.0$$

$$\text{Ind} \equiv \text{МО}; \Delta\text{pH}_{\text{МО}} = 3.1 \div 4.0$$

$$V_{\text{T}}^{\text{МО}} = 11.35 \text{ мл}; V_{\text{T}}^{\text{ФФ}} = 34.25 \text{ мл}$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.00 \text{ г/моль}; M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136.1 \text{ г/моль}$$

$$K_{A1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.1 \cdot 10^{-3}; K_{A2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

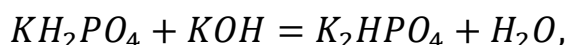
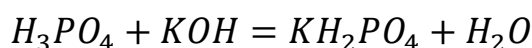
$$K_{A3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5.0 \cdot 10^{-13}$$

$$T(\text{H}_3\text{PO}_4), [\text{г/л}] = ?$$

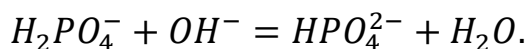
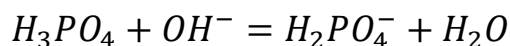
$$T(\text{KH}_2\text{PO}_4), [\text{г/л}] = ?$$

Решение:

Титриметрические реакции для смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия выглядят следующим образом:



или в ионной форме:



Подтверждение отдельного титрования фосфорной кислоты приведено в примере ранее. Определим, окончание каких реакций можно наблюдать с индикаторами метиловый оранжевый и фенолфталеин. Для этого запишем Частицы, преобладающие в титруемом растворе и рассчитаем  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и pH после достижения каждой из точек эквивалентности.

Первая Т. Э. – оттитрована фосфорная кислота до дигидрофосфат-иона:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

pH-определяющая частица:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}} = \sqrt{7.1 \cdot 10^{-3} \cdot 6.2 \cdot 10^{-8}} = 2.10 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH}_{\text{TЭ1}} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(2.10 \cdot 10^{-5}) = 4.68.$$

Вторая Т. Э. – оттитрованы фосфорная кислота и дигидрофосфат-ион до гидрофосфат-иона:

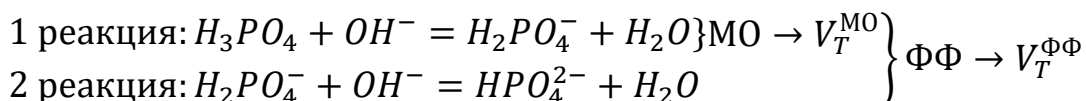
Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

pH-определяющая частица:  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{A2} \cdot K_{A3}} = \sqrt{6.2 \cdot 10^{-8} \cdot 5.0 \cdot 10^{-13}} = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH}_{\text{TЭ2}} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\lg(1.76 \cdot 10^{-10}) = 9.75.$$

В интервал перехода окраски индикатора метилового оранжевого ( $\Delta\text{pH}_{\text{МО}} = 3.1 \div 4.0$ ) входит значение pH первой точки эквивалентности ( $\text{pH}_{\text{TЭ2}} = 4.68$ ), а значение  $\text{pH}_{\text{TЭ2}} = 9.75$  входит в интервал перехода окраски индикатора фенолфталеина ( $\Delta\text{pH}_{\text{ФФ}} = 8.2 \div 10.0$ ). Поэтому с индикатором метиловый оранжевый оттитровывается фосфорная кислота по первой ступени (до дигидрофосфат-иона), а с индикатором фенолфталеин – фосфорная кислота по двум ступеням (до гидрофосфат-иона) и дигидрофосфат калия:



Закон эквивалентов для титрования смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия в присутствии индикатора метиловый оранжевый:

$$n_{X_1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = n_T^{\text{МО}}(\text{OH}^-).$$

Запишем закон эквивалентов для титрования смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия в присутствии индикатора фенолфталеина:

$$n_{X_1}(\text{H}_3\text{PO}_4) + n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = n_T^{\text{ФФ}}(\text{OH}^-).$$

Поскольку при титровании фосфорной кислоты по первой ступени образуется равное количество дигидрофосфат-иона, то на его титрование потребуется такой же объем титранта:

$$V_T(\text{на } \text{H}_2\text{PO}_4^-)_{\text{из } \text{H}_3\text{PO}_4} = V_T(\text{на } \text{H}_3\text{PO}_4) = V_T^{\text{МО}}.$$

Тогда на титрование дигидрофосфата калия, присутствовавшего в исходной смеси, расходуется разница между объемом титранта с фенолфталеином и объемами титранта, затраченными на титрования фосфорной кислоты и образовавшегося дигидрофосфат-иона:

$$\begin{aligned} V_T(\text{на } \text{H}_2\text{PO}_4^-)_{\text{из смеси}} &= V_T^{\text{ФФ}} - V_T(\text{на } \text{H}_3\text{PO}_4) - V_T(\text{на } \text{H}_2\text{PO}_4^-)_{\text{из } \text{H}_3\text{PO}_4} = \\ &= (V_T^{\text{ФФ}} - 2 \cdot V_T^{\text{МО}}). \end{aligned}$$

Запишем оба закона эквивалентов с учетом известных по условию задачи объемов титранта и выразим концентрации фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия в аликвотной части:

$$C_{X_1}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{ал.ч.}} = C_T(\text{KOH}) \cdot V_T^{\text{МО}}$$

$$C_{X_1}(H_3PO_4) = \frac{C_T(KOH) \cdot V_T^{MO}}{V_{ал.ч.}}$$

$$C_{X_2}(KH_2PO_4) \cdot V_{ал.ч.} = C_T(KOH) \cdot (V_T^{ФФ} - 2 \cdot V_T^{MO})$$

$$C_{X_2}(KH_2PO_4) = \frac{C_T(KOH) \cdot (V_T^{ФФ} - 2 \cdot V_T^{MO})}{V_{ал.ч.}}$$

Напомним, что концентрация веществ в аликвотной части и мерной колбе объемом 200.0 мл одна и та же. Исходя из сохранения количества вещества при разведении пробы в мерной колбе, вычислим массовые концентрации фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия в исходной пробе:

$$n_{конц.в\ пробе}(H_3PO_4) = n_{разб.в\ мерной\ колбе}(H_3PO_4)$$

$$C_{конц.}(H_3PO_4) \cdot V_{ал.ч.} = C_{X_1}(H_3PO_4) \cdot V_K$$

$$\frac{T(H_3PO_4)}{M(H_3PO_4)} \cdot V_{ал.ч.} = C_{X_1}(H_3PO_4) \cdot V_K$$

$$T(H_3PO_4) = \frac{C_T(KOH) \cdot V_T^{MO} \cdot V_K \cdot M(H_3PO_4)}{V_{ал.ч.} \cdot V_{пробы}} =$$

$$= \frac{0.1040 \text{ моль/л} \cdot 11.35 \text{ мл} \cdot 200.0 \text{ мл} \cdot 98.00 \text{ г/моль}}{20.00 \text{ мл} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 115.6792 \text{ г/л} \cong$$

$$\cong 115.7 \text{ г/л}$$

$$T(KH_2PO_4) = \frac{C_T(KOH) \cdot (V_T^{ФФ} - 2 \cdot V_T^{MO}) \cdot V_K \cdot M(H_3PO_4)}{V_{ал.ч.} \cdot V_{пробы}} =$$

$$= \frac{0.1040 \text{ моль/л} \cdot (34.25 - 2 \cdot 11.35) \text{ мл} \cdot 200.0 \text{ мл} \cdot 136.1 \text{ г/моль}}{20.00 \text{ мл} \cdot 10.00 \text{ мл}} =$$

$$= 163.4833 \text{ г/л} \cong 163.5 \text{ г/л}$$

#### 2.4.2. Задания для самостоятельного решения

При решении задач №№ 138 – 153 необходимо написать уравнения титриметрических реакций и обосновать, окончание каких реакций фиксируется с указанными индикаторами.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.

138. Раствор, содержащий карбонат- и гидрокарбонат-ионы, титруют раствором хлороводородной кислоты с концентрацией  $0.1500 \text{ моль/л}$ . При использовании фенолфталеина в качестве индикатора на титрование аликвотной части объемом 20.00 мл затрачено 12.50 мл раствора титранта, а с метиловым оранжевым – 33.20 мл. Рассчитайте молярные концентрации ( $\text{моль/л}$ ) карбонат- и гидрокарбонат-ионов в анализируемом растворе.

139. Анализируемый раствор содержит смесь хлорной и фосфорной кислот. Аликвотную часть раствора объемом 50.00 мл оттитровали раствором гидроксида калия ( $0.1120 \text{ моль/л}$ ), последовательно с двумя индикаторами. На титрование с метиловым красным затратили 14.25 мл раствора титранта, а с фенолфталеином затратили еще 4.75 мл. Рассчитайте массовые концентрации ( $\text{г/л}$ ) каждой из кислот в исходном растворе.
140. Навеску технического гидроксида натрия массой 0.5300 г, содержащего в качестве примеси карбонат натрия, растворили в мерной колбе вместимостью 50.00 мл. На титрование 10.00 мл этого раствора с фенолфталеином израсходовали 22.87 мл раствора хлороводородной кислоты ( $0.1000 \text{ моль/л}$ ), а на титрование такой же аликвотной части с метиловым оранжевым – 25.07 мл. Вычислите массовую долю (%) гидроксида натрия в образце.
141. На титрование аликвотной части раствора, содержащего смесь фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия, с индикатором метиловым оранжевым пошло 6.85 мл, а с индикатором фенолфталеином – 28.10 мл, раствора гидроксида натрия ( $0.1000 \text{ моль/л}$ ). Определите массу (мг) каждого компонента в аликвотной части раствора.
142. В мерную колбу вместимостью 50.00 мл поместили 1.000 мл смеси, содержащей серную и фосфорную кислоты и объем раствора довели до метки дистиллированной водой. Аликвотные части объемом по 12.00 мл оттитровали раствором гидроксида калия с концентрацией  $0.1035 \text{ моль/л}$ . При этом на титрование с метиловым оранжевым затрачено 15.40 мл раствора титранта, а с фенолфталеином – 22.00 мл. Рассчитайте массовую концентрацию ( $\text{г/л}$ ) каждой из кислот в исходном растворе.
143. Смесь гидроксида и карбонат натрия массой 0.5000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100.0 мл. На титрование 20.00 мл этого раствора с фенолфталеином израсходовали 13.77 мл раствора хлороводородной кислоты ( $0.1250 \text{ моль/л}$ ), а на титрование такой же аликвотной части с метиловым оранжевым – 17.55 мл. Вычислите массовые доли (%) гидроксида и карбоната натрия в образце.
144. На титрование 15.00 мл раствора, содержащего смесь фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия, с индикатором метиловым оранжевым затрачено 17.35 мл, а с фенолфталеином – 37.63 мл, раствора гидроксида натрия с концентрацией  $0.1003 \text{ моль/л}$ . Определите титры ( $\text{мг/мл}$ ) каждого компонента в аликвотной части раствора.

145. Навеску смеси карбоната натрия, гидрокарбоната натрия и нитрата натрия массой 5.3000 г растворили в дистиллированной воде и раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 250.0 мл. На титрование 10.00 мл полученного раствора с тимолфталейном затрачено 12.00 мл раствора серной кислоты с концентрацией эквивалента  $0.1200 \text{ моль/л}$ , а на титрование такой же аликвотной части с метиловым оранжевым – 26.10 мл. Рассчитайте массовую долю (%) карбоната и гидрокарбоната натрия в исходной смеси.
146. Аликвотную часть (20.00 мл) раствора, содержащего хлороводородную и ортофосфорную кислоты, разбавили водой в мерной колбе вместимостью 1000.0 мл. На титрование 18.00 мл полученного раствора с метиловым красным израсходовали 20.50 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией  $0.1880 \text{ моль/л}$ , а на титрование такой же пробы с фенолфталейном – 30.85 мл раствора титранта. Напишите уравнения титриметрических реакций в соответствии с используемыми индикаторами. Вычислите массовые концентрации ( $\text{г/л}$ ) каждой из кислот в исходном растворе.
147. Пробу анализируемого раствора, содержащего фосфорную кислоту и дигидрофосфат калия, объемом 20.00 мл перенесли в мерную колбу объемом 500.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 15.00 мл с индикатором метиловым оранжевым пошло 24.00 мл, а с индикатором тимоловый синий – 58.00 мл, раствора гидроксида калия ( $0.08550 \text{ моль/л}$ ). Определите молярные концентрации ( $\text{моль/л}$ ) каждого компонента в анализируемом растворе.
148. Навеску смеси карбоната натрия, гидрокарбоната натрия и хлорида натрия массой 1.4770 г растворили в дистиллированной воде и оттитровали раствором хлорной кислоты с концентрацией  $0.2000 \text{ моль/л}$ . При этом на титрование с фенолфталейном затрачено 10.45 мл раствора кислоты, а с метиловым оранжевым – 34.09 мл. Рассчитайте массовую долю (%) карбоната и гидрокарбоната натрия в исходной смеси.
149. При определении качества твердого гидроксида натрия, загрязненного карбонатом натрия, из его навески массой 0.5601 г приготовили 250.0 мл раствора. На титрование 50.00 мл этого раствора с фенолфталейном затратили 22.67 мл раствора соляной кислоты с концентрацией  $0.1120 \text{ моль/л}$ , а на титрование такой же аликвотной части с метиловым оранжевым – 24.08 мл. Вычислите массовую долю (%) гидроксида натрия в анализируемом образце.

150. На титрование 25.00 мл раствора, содержащего смесь фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия, с индикатором метиловым оранжевым затрачено 12.00 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией  $0.1650 \text{ моль/л}$ , а с индикатором фенолфталеином – 28.50 мл. Вычислите массовую концентрацию ( $\text{г/мл}$ ) каждого компонента смеси.
151. Смесь хлороводородной и фосфорной кислот объемом 50.00 мл перенесли в мерную колбу на 2000.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. Аликвотные части полученного раствора объемом 10.00 мл оттитровали раствором гидроксида натрия ( $0.06812 \text{ моль/л}$ ). При этом на титрование с метиловым оранжевым пошло 18.20 мл раствора титранта, а с фенолфталеином – 34.70 мл. Рассчитайте молярные концентрации ( $\text{моль/л}$ ) хлороводородной и фосфорной кислот в исходной смеси.
152. Пробу анализируемого раствора, содержащего карбонат, гидрокарбонат и хлорида калия, массой 1.6352 г перенесли в мерную колбу объемом 100.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвотной части полученного раствора объемом 20.00 мл с индикатором тимолфталеин затратили 10.08 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией  $0.05230 \text{ моль/л}$ , а на титрование той же пробы с индикатором метиловый красный – 24.25 мл. Рассчитайте массовые доли (%) карбоната и гидрокарбоната калия в анализируемом растворе.
153. Раствор, содержащий гидроксид калия и карбонат натрия, оттитровали раствором хлорной кислоты с массовой концентрацией  $0.01206 \text{ г/мл}$ , затратив на титрование с фенолфталеином 22.20 мл раствора кислоты, а на титрование того же раствора с метиловым оранжевым – 34.00 мл. Рассчитайте количества вещества (ммоль) гидроксида калия и карбоната натрия в титруемом растворе.



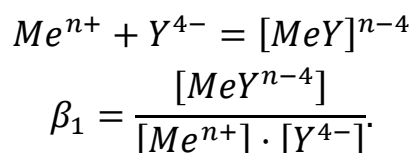
### 3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### 3.1. Расчет равновесных концентраций металла $[Me^{n+}]$ в растворах с различной степенью оттитрованности

Напомним основные формулы, используемые в этом разделе без вывода:

$$\tau = \frac{C_T^0 \cdot V_T}{C_X^0 \cdot V_X}; R_X = \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{1}{1 + \frac{C_X^0}{C_T^0} \cdot \tau}$$

Кроме вышперечисленных в задачах данного типа будут использоваться и формулы для расчета равновесных концентраций различных частиц в разные моменты процесса титрования. Приведем вывод данных формул ниже. Для удобства запишем уравнение реакции в общем виде и запишем константу равновесия, описывающую его:



В виду того, что и металл, и лиганд ЭДТА чаще всего находятся не в свободном виде, а в закомплексованном и протонированном виде соответственно, введем понятия мольных долей незакомплексованного металла и непротонированного лиганда. Мольную долю незакомплексованного металла можно представить следующим образом:

$$\alpha(Me^{n+}) = \frac{[Me^{n+}]}{C_{\Sigma}(Me^{n+})}$$

где  $[Me^{n+}]$  – равновесная концентрация незакомплексованного металла в растворе;  $C_{\Sigma}(Me^{n+})$  – суммарная концентрация все частиц, с том или ином виде содержащих металл. Используя выражения для констант образующихся комплексов с данным металлом и известной равновесной концентрацией постороннего лиганда в растворе, имеем следующее:

$$\beta_1([MeL]) = \frac{[MeL]}{[Me^{n+}] \cdot [L]}, [MeL] = \beta_1([MeL]) \cdot [Me^{n+}] \cdot [L]$$
$$\beta_2([MeL_2]) = \frac{[MeL_2]}{[Me^{n+}] \cdot [L]^2}, [MeL_2] = \beta_2([MeL_2]) \cdot [Me^{n+}] \cdot [L]^2$$
$$\beta_3([MeL_3]) = \frac{[MeL_3]}{[Me^{n+}] \cdot [L]^3}, [MeL_3] = \beta_3([MeL_3]) \cdot [Me^{n+}] \cdot [L]^3$$
$$\beta_i([MeL_i]) = \frac{[MeL_i]}{[Me^{n+}] \cdot [L]^i}, [MeL_i] = \beta_i([MeL_i]) \cdot [Me^{n+}] \cdot [L]^i$$

Тогда

$$\begin{aligned}\alpha(Me^{n+}) &= \frac{[Me^{n+}]}{C_{\Sigma}(Me^{n+})} = \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] + [MeL] + [MeL_2] + [MeL_3] + \dots + [MeL_i]} = \\ &= \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] + \beta_1 \cdot [Me^{n+}] \cdot [L] + \beta_2 \cdot [Me^{n+}] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_i \cdot [Me^{n+}] \cdot [L]^i} = \\ &= \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + \beta_i \cdot [L]^i} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n (\beta_i \cdot [L]^i)}.\end{aligned}$$

Мольную долю непротонированного лиганда ЭДТА можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned}\alpha(Y^{4-}) &= \frac{[Y^{4-}]}{C_{\Sigma}(Y^{4-})} = \\ &= \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}]},\end{aligned}$$

где  $[Y^{4-}]$  – равновесная концентрация непротонированного лиганда ЭДТА;  $C_{\Sigma}(Y^{4-})$  – суммарная концентрация все частиц, с том или иным виде содержащих ЭДТА. Мольную долю непротонированного лиганда выразим аналогичным образом с мольной долей незакомплексованного металла, но через константы кислотности этилендиаминтетрауксусной кислоты:

$$K_{A1}(H_6Y^{2+}) = \frac{[H_5Y^{+}] \cdot [H_3O^{+}]}{[H_6Y^{2+}]}, [H_6Y^{2+}] = K_{A1}(H_6Y^{2+}) \cdot [H_5Y^{+}] \cdot [H_3O^{+}]$$

$$K_{A2}(H_6Y^{2+}) = \frac{[H_4Y] \cdot [H_3O^{+}]}{[H_5Y^{+}]}, [H_5Y^{+}] = K_{A2}(H_6Y^{2+}) \cdot [H_4Y] \cdot [H_3O^{+}]$$

$$K_{A3}(H_6Y^{2+}) = \frac{[H_3Y^{-}] \cdot [H_3O^{+}]}{[H_4Y]}, [H_4Y] = K_{A3}(H_6Y^{2+}) \cdot [H_3Y^{-}] \cdot [H_3O^{+}]$$

$$K_{A4}(H_6Y^{2+}) = \frac{[H_2Y^{2-}] \cdot [H_3O^{+}]}{[H_3Y^{-}]}, [H_3Y^{-}] = K_{A4}(H_6Y^{2+}) \cdot [H_2Y^{2-}] \cdot [H_3O^{+}]$$

$$K_{A5}(H_6Y^{2+}) = \frac{[HY^{3-}] \cdot [H_3O^{+}]}{[H_2Y^{2-}]}, [H_2Y^{2-}] = K_{A5}(H_6Y^{2+}) \cdot [HY^{3-}] \cdot [H_3O^{+}]$$

$$K_{A6}(H_6Y^{2+}) = \frac{[Y^{4-}] \cdot [H_3O^{+}]}{[HY^{3-}]}, [HY^{3-}] = K_{A6}(H_6Y^{2+}) \cdot [Y^{4-}] \cdot [H_3O^{+}].$$

Подставляя данные выражения друг в друга и сводя всё к одному выражению имеем:

$$\alpha(Y^{4-}) = \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^{+}] + [H_6Y^{2+}]} =$$

$$= \frac{1}{1 + K_{A1}[H_3O^{+}] + K_{A1}K_{A2}[H_3O^{+}]^2 + \dots + K_{A1}K_{A2}K_{A3}K_{A4}K_{A5}K_{A6}[H_3O^{+}]^6} =$$

$$= \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n (\prod_{i=1}^n (K_{Ai} \cdot [H_3O^{+}]^i))},$$

Поскольку величины констант кислотности известны и являются постоянными величинами, то мольная доля непротонированного лиганда ЭДТА оказывается полностью зависящей от рН раствора. Эти данные являются табличными и приведены в приложении данного пособия. На рисунке приведена распределительная диаграмма для ЭДТА в растворе в зависимости от рН.

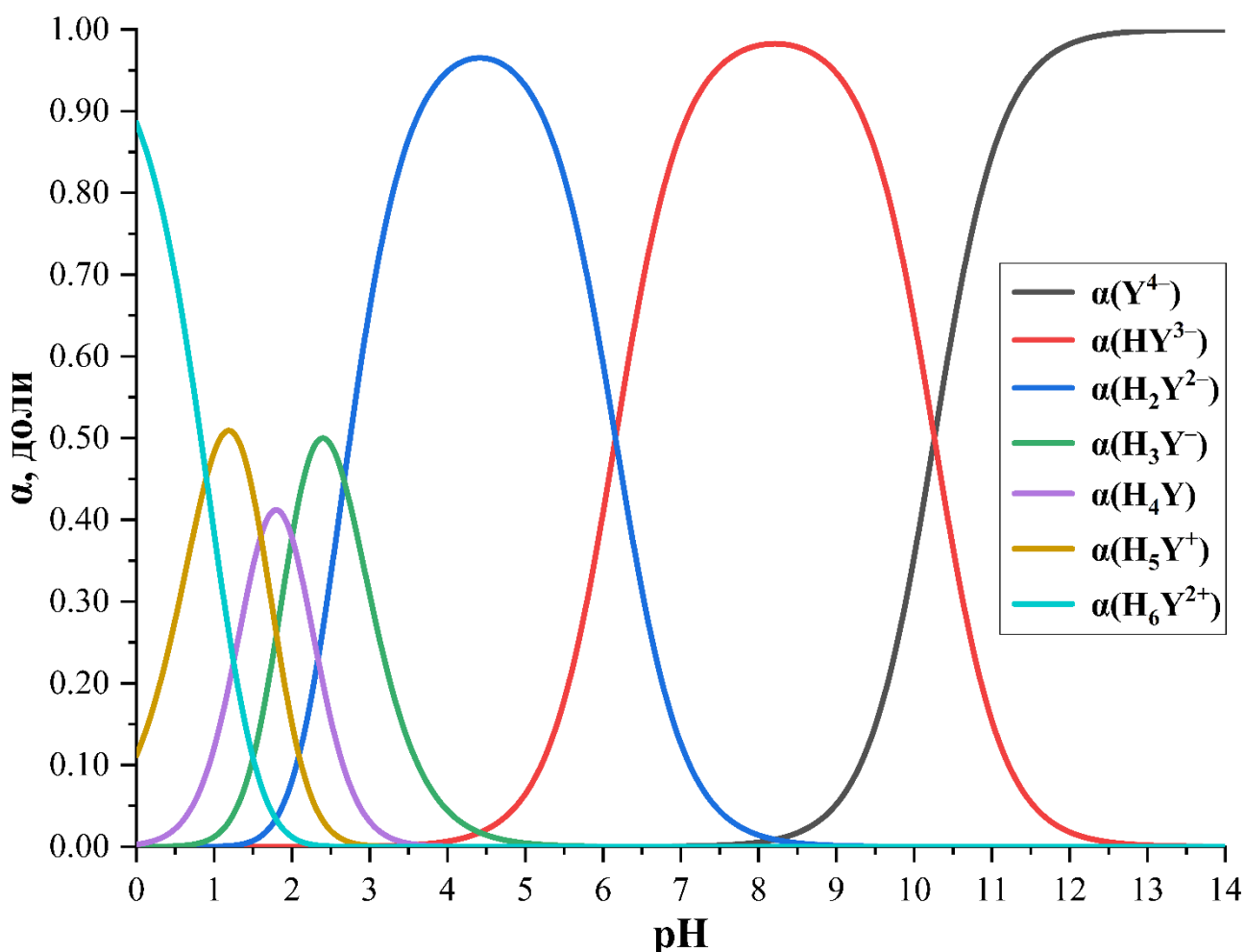


Рисунок 1. Распределительная диаграмма для ЭДТА в растворе в зависимости от рН

По данной диаграмме можно определить, какая из частиц протонированного лиганда ЭДТА находится в растворе в преобладающем количестве.

Как упоминалось ранее и металл и лиганд ЭДТА чаще всего находятся не в свободном виде, а в закомплексованном и протонированном виде

соответственно, следовательно, имеет смысл переписать выражение для константы равновесия титриметрической реакции следующим образом:

$$Me^{n+} + Y^{4-} = [MeY]^{n-4}$$

$$\beta_1 = \frac{[MeY^{n-4}]}{[Me^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{[MeY^{n-4}]}{\alpha(Me^{n+}) \cdot C_{\Sigma}(Me^{n+}) \cdot \alpha(Y^{4-}) \cdot C_{\Sigma}(Y^{4-})}$$

Как и в случае мольной доли непротонированного лиганда ЭДТА, при известной концентрации мешающего лиганда L в растворе величины констант образования комплекса известны и являются постоянными величинами. Тогда мольная доля незакомплексованного металла является величиной расчетной. Сведем все условно постоянные и расчетные величины в одну и назовем условной константой образования комплекса –  $\beta'$ :

$$\beta_1' = \beta_1([MeY]^{n-4}) \cdot \alpha(Me^{n+}) \cdot \alpha(Y^{4-}) = \frac{[MeY^{n-4}]}{C_{\Sigma}(Me^{n+}) \cdot C_{\Sigma}(Y^{4-})}$$

### 3.1.1. Решение типовых задач

#### Пример 3.1.1.1.

К 12.00 мл раствора сульфата меди с концентрацией  $C^0(Cu^{2+}) = 0.025$  моль/л добавили 18.24 мл раствора трилона Б с концентрацией  $C^0(Na_2H_2Y) = 0.02365$  моль/л. Комплексометрическое титрование проводят при pH = 9.0.

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и равновесную концентрацию металла в титруемом растворе.

*Справочные данные:*  $\lg\beta_1([CuY]^{2-}) = 18.80$ ;  $\alpha(Y^{4-})_{pH=9} = 5.20 \cdot 10^{-2}$ .

Дано:

X  $\equiv$  Cu<sup>2+</sup>

$C^0(Cu^{2+}) = 0.025$  моль/л; V<sub>X</sub> = 12.00 мл; pH = 9.0

T  $\equiv$  Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y

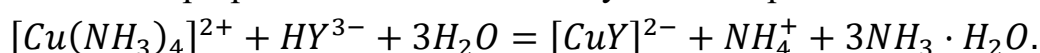
$C^0(Na_2H_2Y) = 0.02365$  моль/л; V<sub>T</sub> = 18.24 мл

$\lg\beta_1([CuY]^{2-}) = 18.80$ ;  $\alpha(Y^{4-})_{pH=9} = 5.20 \cdot 10^{-2}$

$\tau = ?$ ; [Cu<sup>2+</sup>] = ?

Решение:

Уравнение титриметрической реакции при комплексометрическом титровании меди при pH = 9.0 выглядит следующим образом:



Отметим, что поскольку в условии задачи не указаны ни используемый буферный раствор, ни присутствие посторонних лигандов, то образование побочных комплексных частиц не учитываем, то есть  $\alpha(M^{n+}) = 1$ . Форма нахождения в растворе трилона Б при  $pH = 9.0$  –  $HY^{3-}$ , мольная доля непротонированного лиганда ЭДТА –  $\alpha(Y^{4-})_{pH=9} = 5.20 \cdot 10^{-2}$ .

Рассчитаем степень оттитрованности, округлив результат до двух знаков после запятой:

$$\tau = \frac{C_T^0(Na_2H_2Y) \cdot V_T}{C_X^0(Cu^{2+}) \cdot V_X} = \frac{0.02365 \text{ моль/л} \cdot 18.24 \text{ мл}}{0.025 \text{ моль/л} \cdot 12.00 \text{ мл}} = 1.4379 \cong 1.44.$$

Раствор при степени оттитрованности  $\tau > 1$  – перетитрован. В таком растворе преобладают частицы избыточно добавленного титранта, продукты реакции и растворитель:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $[CuY]^{2-}$ ;  $HY^{3-}$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $Na^+$ ;  $H_2O$ .

Выведем формулу для расчета равновесной концентрации ионов меди  $[Cu^{2+}]$  в данном растворе. Для этого запишем условную константу образования комплекса  $[CuY]^{2-}$  и подставим туда все известные величины:

$$\beta_1'([CuY]^{2-}) = \beta_1([CuY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})_{pH=9} = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}] \cdot C(HY^{3-})}.$$

Отметим, что

$$[CuY^{2-}] = [P]_{\tau > 1} = C_X^0(Cu^{2+}) \cdot R_X$$

$$C(HY^{3-}) = [T]_{\tau > 1} = C_X^0(Cu^{2+}) \cdot (\tau - 1) \cdot R_X.$$

Тогда

$$[Cu^{2+}] = \frac{[CuY^{2-}]}{\beta_1'([CuY]^{2-}) \cdot C(HY^{3-})} = \frac{C_X^0(Cu^{2+}) \cdot R_X}{\beta_1'([CuY]^{2-}) \cdot C_X^0(Cu^{2+}) \cdot (\tau - 1) \cdot R_X} =$$

$$= \frac{1}{\beta_1'([CuY]^{2-}) \cdot (\tau - 1)} = \frac{1}{\beta_1([CuY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})_{pH=9} \cdot (\tau - 1)}.$$

Рассчитаем равновесную концентрацию ионов меди  $[Cu^{2+}]$ :

$$[Cu^{2+}] = \frac{1}{\beta_1([CuY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})_{pH=9} \cdot (\tau - 1)} =$$

$$= \frac{1}{10^{18.80} \cdot 5.20 \cdot 10^{-2} \cdot (1.44 - 1)} = 6.93 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л}.$$

### Пример 3.1.1.2.

К 8.00 мл раствора хлорида кобальта(II) с концентрацией  $C^0(CoCl_2) = 0.030 \text{ моль/л}$  добавили 7.84 мл раствора трилона Б с концентрацией  $C^0(Na_2H_2Y) = 0.02448 \text{ моль/л}$ . Комплексометрическое титрование проводят при  $pH = 8.0$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и равновесную концентрацию металла в титруемом растворе.

*Справочные данные:*  $\lg\beta_1([\text{CoY}]^{2-}) = 16.31$ ;  $\alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=8} = 5.39 \cdot 10^{-3}$ .

Дано:

$X \equiv \text{Co}^{2+}$

$C^0(\text{Co}^{2+}) = 0.030 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 8.00 \text{ мл}$ ;  $\text{pH} = 8.0$

$T \equiv \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

$C^0(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0.02448 \text{ моль/л}$ ;  $V_T = 7.84 \text{ мл}$

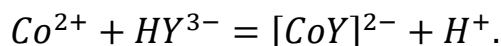
$\lg\beta_1([\text{CoY}]^{2-}) = 16.31$ ;  $\alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=8} = 5.39 \cdot 10^{-3}$

---

$\tau = ?$ ;  $[\text{Co}^{2+}] = ?$

Решение:

Уравнение титриметрической реакции:



Отметим, что поскольку в условии задачи не указаны ни используемый буферный раствор, ни присутствие посторонних лигандов, то образование побочных комплексных частиц не учитываем, то есть  $\alpha(\text{M}^{n+}) = 1$ . Форма нахождения в растворе трилона Б при  $\text{pH} = 8.0$  –  $\text{HY}^{3-}$ , мольная доля непротонированного лиганда ЭДТА –  $\alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=8} = 5.39 \cdot 10^{-3}$ .

Рассчитаем степень оттитрованности:

$$\tau = \frac{C_T^0(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_T}{C_X^0(\text{Co}^{2+}) \cdot V_X} = \frac{0.02448 \text{ моль/л} \cdot 7.84 \text{ мл}}{0.030 \text{ моль/л} \cdot 8.00 \text{ мл}} = 0.7997 \cong 0.80.$$

Раствор при степени оттитрованности  $\tau < 1$  – недотитрован. В таком растворе преобладают частицы недотитрованного определяемого компонента, продукты реакции и растворитель:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $[\text{CoY}]^{2-}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в значительном количестве в растворе из-за их неполной оттитрованности. Исходя из этого, запишем известную формулу для их расчета и вычислим численное значение:

$$[\text{Co}^{2+}] = C_X^0 \cdot (1 - \tau) \cdot R_X = 0.030 \text{ моль/л} \cdot (1 - 0.80) \cdot 0.5051 = \\ = 0.0030306 \text{ моль/л} \cong 3.03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$R_X = \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{8.00 \text{ мл}}{8.00 \text{ мл} + 7.84 \text{ мл}} = 0.5051.$$

Пример 3.1.1.3.

11.66 мл раствора комплексона III с концентрацией  $C^0(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0.02230 \text{ моль/л}$  добавили к раствору сульфата цинка с концентрацией  $C^0(\text{ZnSO}_4) = 0.026 \text{ моль/л}$  и объемом 10.00 мл. Титрование проводят при  $\text{pH} = 9.0$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и равновесную концентрацию металла в титруемом растворе.

Справочные данные:  $\lg\beta_1([\text{ZnY}]^{2-}) = 16.26$ ;  $\alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=9} = 5.20 \cdot 10^{-2}$ .

Дано:

$X \equiv \text{Zn}^{2+}$

$C^0(\text{Zn}^{2+}) = 0.026 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 10.00 \text{ мл}$ ;  $\text{pH} = 9.0$

$T \equiv \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$

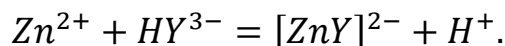
$C^0(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.02231 \text{ моль/л}$ ;  $V_T = 11.65 \text{ мл}$

$\lg\beta_1([\text{ZnY}]^{2-}) = 16.26$ ;  $\alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=9} = 5.20 \cdot 10^{-2}$

$\tau = ?$ ;  $[\text{Co}^{2+}] = ?$

Решение:

Уравнение титриметрической реакции:



Образование побочных комплексных частиц не учитываем. Форма нахождения в растворе трилона Б при  $\text{pH} = 9.0$  –  $\text{HY}^{3-}$ , мольная доля протонированного лиганда ЭДТА –  $\alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=9} = 5.20 \cdot 10^{-2}$ .

Рассчитаем степень оттитрованности:

$$\tau = \frac{C_T^0(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_T}{C_X^0(\text{Zn}^{2+}) \cdot V_X} = \frac{0.02231 \text{ моль/л} \cdot 11.65 \text{ мл}}{0.026 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.9997 \cong 1.00.$$

Раствор полностью оттитрован. Преобладающие в растворе частицы – продукт реакции и растворитель:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $[\text{ZnY}]^{2-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

Выведем формулу для расчета равновесной концентрации ионов цинка  $[\text{Zn}^{2+}]$  в данном растворе. Для этого запишем условную константу образования комплекса  $[\text{ZnY}]^{2-}$  и подставим туда все известные величины:

$$\beta_1'([\text{ZnY}]^{2-}) = \beta_1([\text{ZnY}]^{2-}) \cdot \alpha(\text{Y}^{4-})_{\text{pH}=9} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot C(\text{HY}^{3-})}$$

Отметим, что

$$[\text{ZnY}^{2-}] = [P]_{\tau=1} = C_X^0(\text{Zn}^{2+}) \cdot R_X,$$

а поскольку образование частиц  $Zn^{2+}$  и  $Y^{4-}$  происходит из-за диссоциации комплекса, то

$$[Zn^{2+}] = C(HY^{3-}).$$

Тогда

$$\beta_1'([ZnY]^{2-}) = \frac{C_X^0(Zn^{2+}) \cdot R_X}{[Zn^{2+}]^2}$$

$$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{C_X^0(Zn^{2+}) \cdot R_X}{\beta_1'([ZnY]^{2-})}} = \sqrt{\frac{C_X^0(Zn^{2+}) \cdot R_X}{\beta_1([ZnY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})}}.$$

Рассчитаем равновесную концентрацию ионов цинка  $[Zn^{2+}]$ :

$$[Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{C_X^0(Zn^{2+}) \cdot R_X}{\beta_1([ZnY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})}} = \sqrt{\frac{0.026 \text{ моль/л} \cdot 0.4619}{10^{16.31} \cdot 5.20 \cdot 10^{-2}}} = 3.36 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$R_X = \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{10.00 \text{ мл}}{10.00 \text{ мл} + 11.65 \text{ мл}} = 0.4619.$$

#### Пример 3.1.1.4.

К 10.00 мл раствора трилона Б с концентрацией  $C^0(Na_2H_2Y) = 0.025 \text{ моль/л}$  добавили 7.00 мл раствора хлорида кадмия(II) с концентрацией  $C^0(CdCl_2) = 0.03002 \text{ моль/л}$ . Комплексометрическое титрование проводят при  $pH = 8.0$ .

Напишите уравнение титриметрической реакции и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и равновесную концентрацию металла в титруемом растворе.

*Справочные данные:*  $\lg\beta_1([CdY]^{2-}) = 16.46$ ;  $\alpha(Y^{4-})_{pH=8} = 5.39 \cdot 10^{-3}$ .

Дано:

$X \equiv Na_2H_2Y$

$C^0(Na_2H_2Y) = 0.025 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 10.00 \text{ мл}$ ;  $pH = 8.0$

$T \equiv Cd^{2+}$

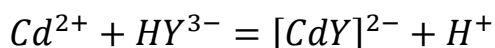
$C^0(Cd^{2+}) = 0.03002 \text{ моль/л}$ ;  $V_T = 7.00 \text{ мл}$

$\lg\beta_1([CdY]^{2-}) = 16.46$ ;  $\alpha(Y^{4-})_{pH=8} = 5.39 \cdot 10^{-3}$

$\tau = ?$ ;  $[Cd^{2+}] = ?$

Решение:

Уравнение титриметрической реакции:





Отметим, что поскольку в условии задачи не указаны ни используемый буферный раствор, ни присутствие посторонних лигандов, то образование побочных комплексных частиц не учитываем, то есть  $\alpha(M^{n+}) = 1$ . Форма нахождения в растворе трилона Б при  $pH = 8.0$  –  $HY^{3-}$ , мольная доля непротонированного лиганда ЭДТА –  $\alpha(Y^{4-})_{pH=8} = 5.39 \cdot 10^{-3}$ .

Рассчитаем степень оттитрованности:

$$\tau = \frac{C_T^0(Cd^{2+}) \cdot V_T}{C_X^0(Na_2H_2Y) \cdot V_X} = \frac{0.03002 \text{ моль/л} \cdot 7.00 \text{ мл}}{0.025 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 0.84056 \cong 0.84.$$

Раствор при степени оттитрованности  $\tau < 1$  – недотитрован. В таком растворе преобладают частицы недотитрованного определяемого компонента, продукты реакции и растворитель.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $[CdY]^{2-}$ ;  $HY^{3-}$ ;  $Cl^-$ ;  $Na^+$ ;  $H_2O$ .

Выведем формулу для расчета равновесной концентрации ионов кадмия  $[Cd^{2+}]$  в данном растворе. Для этого запишем условную константу образования комплекса  $[CdY]^{2-}$  и подставим туда все известные величины:

$$\beta_1'([CdY]^{2-}) = \beta_1([CdY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})_{pH=8} = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}] \cdot C(HY^{3-})}.$$

Отметим, что

$$\begin{aligned} [CdY^{2-}] &= [P]_{\tau < 1} = C_X^0(Cd^{2+}) \cdot \tau \cdot R_X \\ C(HY^{3-}) &= [X]_{\tau < 1} = C_X^0(Cd^{2+}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} [Cd^{2+}] &= \frac{[CdY^{2-}]}{\beta_1'([CdY]^{2-}) \cdot C(HY^{3-})} = \frac{C_X^0(Cd^{2+}) \cdot \tau \cdot R_X}{\beta_1'([CdY]^{2-}) \cdot C_X^0(Cd^{2+}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X} = \\ &= \frac{\tau}{\beta_1'([CdY]^{2-}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X} = \frac{\tau}{\beta_1([CdY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})_{pH=8} \cdot (1 - \tau)}. \end{aligned}$$

Рассчитаем равновесную концентрацию ионов кадмия  $[Cd^{2+}]$ :

$$\begin{aligned} [Cd^{2+}] &= \frac{\tau}{\beta_1([CdY]^{2-}) \cdot \alpha(Y^{4-})_{pH=8} \cdot (1 - \tau)} = \\ &= \frac{0.84}{10^{16.46} \cdot 5.39 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 0.84)} = 3.38 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

### 3.1.2. Задания для самостоятельного решения

Условие для задач №№ 1 – 30, приведенных в таблице ниже:

«В ходе титрования к раствору определяемого компонента  $X$  объемом  $V_X$  и концентрацией  $C^0(X)$  добавили раствор трилона Б  $Na_2H_2Y$  с концентрацией  $C^0_T(Na_2H_2Y)$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в растворе после достижения равновесия. Рассчитайте степень оттитрованности и оцените  $[Me^{n+}]$  в титруемом растворе. (Образованием комплексных соединений титруемого иона с посторонними лигандами и нерастворимых осадков – пренебречь.)

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия».

Таблица 10. Задания для самостоятельного решения

№	X	$C^0(X)$ , моль/л	$V_X$ , мл	$C^0_T(Na_2H_2Y)$ , моль/л	$V_T$ , мл	pH р-ра
1	$Ca(NO_3)_2$	0.050	10.00	0.04585	8.75	8
2	$MgCl_2$	0.035	10.00	0.03670	9.54	9
3	$MgSO_4$	0.035	20.00	0.03570	22.30	9
4	$CaCl_2$	0.045	10.00	0.04085	11.02	10
5	$CaCl_2$	0.045	10.00	0.04085	13.50	9
6	$MnSO_4$	0.025	10.00	0.03010	11.15	6
7	$MnSO_4$	0.030	25.00	0.02500	30.00	6
8	$MgCl_2$	0.025	10.00	0.03100	9.10	8
9	$ZnSO_4$	0.020	10.00	0.02120	8.50	5
10	$ZnSO_4$	0.025	20.00	0.02020	27.50	6
11	$CuSO_4$	0.022	10.00	0.02505	8.78	6
12	$CuSO_4$	0.025	10.00	0.02340	12.40	6
13	$CuSO_4$	0.033	20.00	0.03165	25.15	9
14	$NiCl_2$	0.018	10.00	0.02000	8.50	4
15	$NiSO_4$	0.020	20.00	0.01850	21.62	5
16	$Ni(NO_3)_2$	0.020	10.00	0.01850	11.50	5
17	$Fe(NO_3)_3$	0.025	10.00	0.02840	8.55	4
18	$BaCl_2$	0.015	20.00	0.01875	20.00	9
19	$Ba(NO_3)_2$	0.015	10.00	0.01670	8.98	10

№	X	$C^0(X)$ , моль/л	$V_X$ , мл	$C^0_T(Na_2H_2Y)$ , моль/л	$V_T$ , мл	pH р-ра
20	BaBr <sub>2</sub>	0.020	10.00	0.01500	8.75	9
21	FeCl <sub>3</sub>	0.016	10.00	0.01575	9.50	2
22	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.0085	20.00	0.02010	7.50	2
23	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.0095	10.00	0.02000	9.50	2
24	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.010	10.00	0.02120	11.45	2
25	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.020	25.00	0.02500	20.00	2
26	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.015	10.00	0.02030	7.00	2
27	CoSO <sub>4</sub>	0.020	25.00	0.02310	24.50	4
28	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.018	20.00	0.02000	18.00	2
29	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.025	10.00	0.02575	15.00	4
30	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.027	20.00	0.02931	15.66	4

Условие для задач №№ 31 – 60, приведенных в таблице ниже:

«В ходе титрования к раствору определяемого компонента трилона Б  $Na_2H_2Y$  объемом  $V_X$  и концентрацией  $C^0(Na_2H_2Y)$  добавили раствор титранта  $T$  с концентрацией  $C^0(T)$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в растворе после достижения равновесия. Рассчитайте степень оттитрованности и оцените  $[Me^{n+}]$  в титруемом растворе. (Образованием комплексных соединений титруемого иона с посторонними лигандами и нерастворимых осадков – пренебречь.)

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия».

Таблица 11. Задания для самостоятельного решения

№	$C^0_X(Na_2H_2Y)$ , моль/л	$V_X$ , мл	T	$C^0(T)$ , моль/л	$V_T$ , мл	pH р-ра
31	0.050	10.00	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.04585	8.75	8
32	0.035	10.00	MgCl <sub>2</sub>	0.03670	9.54	9
33	0.035	20.00	MgSO <sub>4</sub>	0.03570	17.22	9
34	0.045	10.00	CaCl <sub>2</sub>	0.04085	11.02	10
35	0.045	10.00	CaCl <sub>2</sub>	0.04085	8.56	9
36	0.025	10.00	MnSO <sub>4</sub>	0.03010	11.15	6
37	0.030	25.00	MnSO <sub>4</sub>	0.02500	30.00	6

№	$C^0_X(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}),$ моль/л	$V_X,$ мл	T	$C^0(T),$ моль/л	$V_T,$ мл	pH р-ра
38	0.025	10.00	MgCl <sub>2</sub>	0.03100	6.62	8
39	0.020	10.00	ZnSO <sub>4</sub>	0.02120	8.50	5
40	0.025	20.00	ZnSO <sub>4</sub>	0.02020	27.50	6
41	0.022	10.00	CuSO <sub>4</sub>	0.02505	8.78	6
42	0.025	10.00	CuSO <sub>4</sub>	0.02340	9.00	6
43	0.033	20.00	CuSO <sub>4</sub>	0.03165	15.11	9
44	0.018	10.00	NiCl <sub>2</sub>	0.02000	8.50	4
45	0.020	20.00	NiSO <sub>4</sub>	0.01850	21.62	5
46	0.020	10.00	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01850	11.50	5
47	0.025	10.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.02840	7.05	4
48	0.015	20.00	BaCl <sub>2</sub>	0.01875	20.00	9
49	0.015	10.00	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01670	8.98	10
50	0.020	10.00	BaBr <sub>2</sub>	0.01500	8.75	9
51	0.016	10.00	FeCl <sub>3</sub>	0.01575	9.50	2
52	0.0085	20.00	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.01010	7.50	2
53	0.0095	10.00	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.00500	9.50	2
54	0.010	10.00	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.00620	11.45	2
55	0.020	25.00	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02500	20.00	2
56	0.015	10.00	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02030	7.00	2
57	0.020	25.00	CoSO <sub>4</sub>	0.02310	24.50	4
58	0.018	20.00	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.02000	18.00	2
59	0.025	10.00	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.02575	12.00	4
60	0.027	20.00	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02931	15.66	4

## 3.2. Предварительные оценочные расчеты при проведении комплексонометрического анализа

### 3.2.1. Решение типовых задач

#### Пример 3.2.1.1.

Объектом анализа является смесь солей  $\text{CuSO}_4$  (20 ÷ 30%) и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (70 ÷ 80%). Содержание меди в этой смеси определяют комплексонометрическим титрованием с использованием аммонийного буферного раствора (pH = 9.0). Для приготовления анализируемого раствора взята навеска смеси солей массой 1.1520 г и растворена в мерной колбе объемом 100 мл. В ходе анализа была использована следующая мерная посуда: пипетка на 20 мл, бюретка на 25 мл, мерные колбы на 100 и 250 мл.

Напишите уравнение титриметрической реакции, оцените концентрацию титранта и массу навески металлической меди, необходимую для приготовления стандартного раствора.

*Справочные данные:*  $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.7 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{CuSO}_4) = 159.6 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$X \equiv \text{Cu}^{2+}$

$\text{CuSO}_4$  ( $\omega_1 = 20 \div 30\%$ ) +  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\omega_2 = 70 \div 80\%$ )

$m_{\text{смеси}} = 1.1520 \text{ г}$ ; pH = 9.0 (аммонийный буфер)

$T \equiv \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (комплексометрия)

$V_{\text{П}} = 20 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{Б}} = 25 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{К1}} = 100 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{К2}} = 250 \text{ мл}$

$St \equiv \text{Cu}$

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.7 \text{ г/моль}$

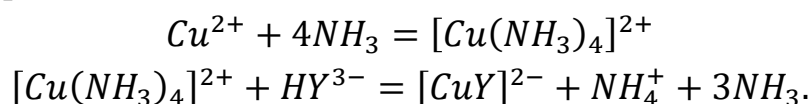
$M(\text{CuSO}_4) = 159.6 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{Cu}) = 63.55 \text{ г/моль}$

$C_{\text{T}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ , [ $\text{моль/л}$ ] = ?

$m_{\text{St}}(\text{Cu})$ , [г] = ?

Решение:

С учетом доминирующих в аммонийном буферном растворе при pH = 9.0 комплексных частиц, уравнение титриметрической реакции следует написать следующим образом:



Поскольку и в объекте анализа и в стандартном веществе комплексонометрически титруется один и тот же ион  $\text{Cu}^{2+}$ , титрование проводят в одинаковых условиях.

По закону эквивалентов:

$$\begin{aligned}n_X(\text{Cu}^{2+}) &= n_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \\C_X(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{П}} &= C_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_{T1} \\n_{\text{St}}(\text{Cu}^{2+}) &= n_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \\C_{\text{St}}(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{П}} &= C_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_{T2}.\end{aligned}$$

Для получения небольшой относительной погрешности объема титранта примем, что

$$\begin{aligned}\frac{1}{3}V_{\text{Б}} \leq V_T \leq \frac{2}{3}V_{\text{Б}}; V_{T \rightarrow \text{st}} \approx V_{T \rightarrow X} \approx \frac{1}{2}V_{\text{Б}} \\8 \text{ мл} \leq V_T \leq 17 \text{ мл}; V_{T \rightarrow \text{st}} \approx V_{T \rightarrow X} \approx \frac{1}{2}V_{\text{Б}} = 12.5 \text{ мл} \\C_X(\text{Cu}^{2+}) = \frac{n_{\Sigma}(\text{Cu}^{2+})}{V_{\text{К1}}} = \frac{n(\text{CuSO}_4) + n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{К1}}} = \\= \frac{\left(\frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}_1(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} + \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}_2(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}\right)}{V_{\text{К1}}} = \\= \frac{\left(\frac{1.1520 \text{ г} \cdot (25\% \cdot 10^{-2})}{159.6 \text{ г/моль}} + \frac{1.1520 \text{ г} \cdot (75\% \cdot 10^{-2})}{249.7 \text{ г/моль}}\right)}{(100 \cdot 10^{-3}) \text{ л}} = 0.05265 \text{ моль/л} \cong \\ \cong 0.053 \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

Тогда получим:

$$\begin{aligned}C_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{C_X(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{П}}}{V_{T \rightarrow X}} = \frac{C_X(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{П}}}{\frac{1}{2}V_{\text{Б}}} = \frac{0.053 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл}}{12.5 \text{ мл}} = \\ = 0.0848 \text{ моль/л} \cong 0.085 \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

Поскольку мы приняли, что  $V_{T \rightarrow \text{st}} \approx V_{T \rightarrow X}$ , то

$$C_{\text{St}}(\text{Cu}^{2+}) = C_X(\text{Cu}^{2+}) = 0.053 \text{ моль/л}.$$

Для приготовления раствора стандартного вещества используют мерную колбу вместимостью 250 мл ( $V_{\text{К2}}$ ). Тогда

$$\begin{aligned}m_{\text{St}}(\text{Cu}) = C_{\text{St}}(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{К2}} \cdot M(\text{Cu}) = \\ = 0.053 \text{ моль/л} \cdot (250 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 63.55 \text{ г/моль} = 0.8420 \text{ г} \cong 0.85 \text{ г}.\end{aligned}$$

### Пример 3.2.1.2.

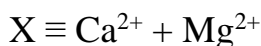
Проводят анализ водопроводной воды средней жесткости, что соответствует от 1.0 до 9.0 ммоль суммарного содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в 1 литре воды. Содержание  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  определяют комплексонометрическим титрованием с использованием аммонийного буферного раствора ( $\text{pH} = 9.5$ ). Для

титрования анализируемой воды взята проба объемом 100 мл. В лаборатории имеется следующая мерная посуда: пипетка на 10 мл, бюретка на 50 мл, мерная колба на 500 мл.

Напишите уравнения титриметрических реакций, оцените концентрацию титранта и массу навески стандартного вещества ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), необходимую для приготовления стандартного раствора в мерной колбе объемом 500 мл.

Справочные данные:  $M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 246.5 \text{ г/моль}$ .

Дано:



$$C_X(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = (1.0 \div 9.0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{пробы}} = 100 \text{ мл}; \text{pH} = 9.5 \text{ (аммонийный буфер)}$$



$$V_{\Pi} = 10 \text{ мл}; V_{\text{Б}} = 50 \text{ мл}; V_{\text{К}} = 500 \text{ мл}$$



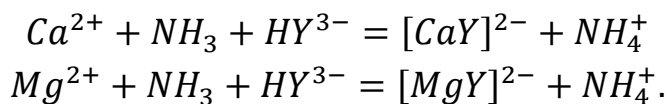
$$M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) = 246.5 \text{ г/моль}$$

$$C_T(Na_2H_2Y), [\text{моль/л}] = ?$$

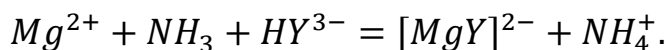
$$m_{St}(MgSO_4 \cdot 7H_2O), [\text{г}] = ?$$

Решение:

Поскольку ни кальций, ни магний в растворе не образуют устойчивых комплексных частиц, то уравнения титриметрических реакций следует написать следующим образом:



Титрование стандартного вещества  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  проводят в тех же условиях и уравнение титриметрической реакции для него выглядит аналогично:



По закону эквивалентов:

$$n_X(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = n_T(Na_2H_2Y)$$

$$\bar{C}_X(Ca^{2+} + Mg^{2+}) \cdot V_{\text{пробы}} = C_T(Na_2H_2Y) \cdot V_{T \rightarrow X}$$

$$n_{St}(Mg^{2+}) = n_T(Na_2H_2Y)$$

$$C_{St}(Mg^{2+}) \cdot V_{\Pi} = C_T(Na_2H_2Y) \cdot V_{T \rightarrow St}$$

Для получения небольшой относительной погрешности объема титранта примем, что

$$\frac{1}{3}V_{\text{Б}} \leq V_T \leq \frac{2}{3}V_{\text{Б}}; V_{T \rightarrow X} \approx V_{T \rightarrow St} \approx \frac{1}{2}V_{\text{Б}}$$

$$17 \text{ мл} \leq V_T \leq 33 \text{ мл}; V_{T \rightarrow X} \approx V_{T \rightarrow St} \approx \frac{1}{2}V_{\text{Б}} = 25 \text{ мл}$$

Тогда получим:

$$\bar{C}_X(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{(1.0 + 9.0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{2} = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$C_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{\bar{C}_X(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{пробы}}}{V_{T \rightarrow X}} = \frac{\bar{C}_X(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{пробы}}}{\frac{1}{2}V_B} =$$

$$= \frac{(5.0 \cdot 10^{-3}) \text{ моль/л} \cdot 100 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} = 0.020 \text{ моль/л.}$$

Используя закон эквивалентов для аликвотной части раствора стандартного вещества, найдем его концентрацию, а затем массу, необходимую для приготовления стандартного раствора:

$$C_{St}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{C_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V_{T \rightarrow St}}{V_{\Pi}} = \frac{C_T(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot \frac{1}{2}V_B}{V_{\Pi}} =$$

$$= \frac{0.020 \text{ моль/л} \cdot 25 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0.050 \text{ моль/л}$$

$$m_{St}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = C_{St}(\text{Mg}^{2+}) \cdot V_K \cdot M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 0.050 \text{ моль/л} \cdot (500 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 246.5 \text{ г/моль} = 6.1625 \text{ г} \cong 6.2 \text{ г.}$$

### 3.2.2. Задания для самостоятельного решения

При решении задач №№ 61 – 80, приведенных в таблице ниже, напишите уравнения титриметрических реакций и проведите вычисления для оценки требуемых величин.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.

*Сокращения:*  $V_{\Pi}$  – объем пипетки;  $V_B$  – объем бюретки;  $V_K$  – объем колбы;  $V_{\text{исх.}}$  – объем исходного раствора, который необходимо взять для приготовления анализируемого раствора;  $m_{\text{смеси}}$  – масса анализируемой смеси;  $m_{St}$  – масса стандартного вещества.

Таблица 12. Задания для самостоятельного решения

№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определ яемый компонент	Условия титрования	Стандарт ное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
61	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (60 ÷ 80%) + $\text{KNO}_3$ (20 ÷ 40%) $m_{\text{смеси}} = 1.5450 \text{ г}$ → $V_{K1}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ pH = 9.0	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$V_{\Pi} = 10$ $V_B = 25$ $V_{K1} = 100$ $V_{K2} = 250$	$C_T$ ; $m_{St}$ → $V_{K2}$



№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определ яемый компонент	Условия титрования	Стандарт ное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
62	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (40 ÷ 60%) + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (60 ÷ 40%) m <sub>смеси</sub> = 1.2500 г → V <sub>K1</sub>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl pH = 8.0	Zn	V <sub>П</sub> = 20 V <sub>Б</sub> = 50 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 200	C <sub>T</sub> ; m <sub>St</sub> → V <sub>K2</sub>
63	MgSO <sub>4</sub> (20 ÷ 40%) + MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (60 ÷ 80%)	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl pH = 9.0	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O m <sub>St</sub> = = 3.1850 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 20 V <sub>Б</sub> = 10 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
64	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	pH = 3.0	Fe m <sub>St</sub> = = 1.1250 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 20 V <sub>Б</sub> = 50 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>X</sub> → V <sub>K1</sub>
65	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (70 ÷ 80%) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20 ÷ 30%) m <sub>смеси</sub> = 2.4585 г → V <sub>K1</sub>	Fe <sup>3+</sup>	pH = 2.0	Fe	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 200 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>St</sub> → V <sub>K2</sub>
66	CdO (20 ÷ 30%) + CdCO <sub>3</sub> (70 ÷ 80%)	Cd <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl pH = 9.0	Cu m <sub>St</sub> = = 0.5220 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
67	ZnCl <sub>2</sub> (40 ÷ 60%) + ZnSO <sub>4</sub> (40 ÷ 60%)	Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl pH = 9.0	Zn m <sub>St</sub> = = 0.5425 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 20 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 200	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
68	Сплав ω <sub>Zn</sub> = 10 ÷ 20%	Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl pH = 10.0	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O m <sub>St</sub> = = 2.5500 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 200	C <sub>T</sub> ; m <sub>сплава</sub> → V <sub>K1</sub>

№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определ яемый компонент	Условия титрования	Стандарт ное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
69	Раствор $\text{CuSO}_4$ (150 ÷ 250 г/л)	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ pH = 9.5	$\text{Cu}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.7515 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 25$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $V_{\text{исх.}}$ → $V_{\text{K1}}$
70	$\text{ZnCl}_2$ (25 ÷ 30 г/л) + $\text{ZnSO}_4$ (40 ÷ 60 г/л)	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ pH = 9.0	$\text{Zn}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.6212 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 500$	$C_{\text{T}}$ ; $V_{\text{исх.}}$ → $V_{\text{K1}}$
71	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (20 ÷ 40%) + $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (80 ÷ 60%) $m_{\text{смеси}} = 2.8300 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ pH = 10.0	$\text{MgSO}_4 \cdot$ $7\text{H}_2\text{O}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{St}}$ → $V_{\text{K2}}$
72	Смесь солей $\text{Cu}$ $\omega_{\text{Cu}} = 15 \div 20\%$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ pH = 10.0	$\text{Cu}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.9255 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 500$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$
73	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (60 ÷ 80%) + $\text{K}_2\text{SO}_4$ (20 ÷ 40%)	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ $\text{CH}_3\text{COONa}$ pH = 5.0	$\text{Zn}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.6565 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$
74	$\text{MnCl}_2$ (40 ÷ 50%) + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50 ÷ 60%)	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ $\text{CH}_3\text{COONa}$ pH = 5.5	$\text{Cu}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.4252 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 25$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$
75	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (70 ÷ 80%) + $\text{NaNO}_3$ (20 ÷ 30%)	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ $\text{CH}_3\text{COONa}$ pH = 6.0	$\text{Zn}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.4885 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$

№	Объект анализа; способ подготовки к анализу	Определ яемый компонент	Условия титрования	Стандарт ное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
76	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (70 ÷ 90%) + $\text{CH}_3\text{COONa}$ (10 ÷ 30%) $m_{\text{смеси}} = 2.1875 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ $\text{CH}_3\text{COONa}$ $\text{pH} = 5.5$	$\text{Cu}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 500$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{K2}}$
77	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (200 ÷ 250 г/л) → 10.00 мл → $V_{\text{K1}}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ $\text{CH}_3\text{COONa}$ $\text{pH} = 5.0$	$\text{Zn}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 10$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{St}} \rightarrow V_{\text{K2}}$
78	Сплав $\omega_{\text{Co}} = 7 \div 10\%$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{pH} = 9.5$	$\text{Cu}$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.3688 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 200$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{сплава}}$ → $V_{\text{K1}}$
79	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{pH} = 2.0$ для X; $\text{pH} = 9.0$ для St	$C(\text{Cu}^{2+}) =$ $= 0.02655$ моль/л	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K}} = 200$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{соли}} \rightarrow$ $V_{\text{K}}$
80	$\text{CoSO}_4$ (10 ÷ 30%) + $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (70 ÷ 90%)	$\text{Co}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{pH} = 9.0$	$C(\text{Cu}^{2+}) =$ $= 0.03118$ моль/л	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K}} = 200$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K}}$

## 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### 4.1. Предварительные оценочные расчеты при проведении окислительно-восстановительного титриметрического анализа

#### 4.1.1. Решение типовых задач

##### Пример 4.1.1.1.

Объектом анализа является смесь солей  $\text{CuSO}_4$  ( $20 \div 30\%$ ) и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $70 \div 80\%$ ). Содержание меди в этой смеси определяют йодометрическим титрованием. Для приготовления анализируемого раствора взята навеска смеси солей массой 2.3632 г и растворена в мерной колбе объемом 200 мл. В ходе анализа была использована следующая мерная посуда: пипетка на 10 мл, бюретка на 50 мл, мерные колбы на 200 и 500 мл.

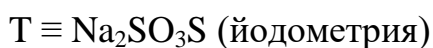
Напишите уравнение титриметрической реакции, оцените концентрацию титранта и массу навески дихромата калия, необходимую для приготовления стандартного раствора.

*Справочные данные:*  $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.7 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{CuSO}_4) = 159.6 \text{ г/моль}$ ;  $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2 \text{ г/моль}$ .

Дано:



$$m_{\text{смеси}} = 2.3632 \text{ г}$$



$$V_{\text{П}} = 10 \text{ мл}; V_{\text{Б}} = 50 \text{ мл}; V_{\text{К1}} = 200 \text{ мл}; V_{\text{К2}} = 500 \text{ мл}$$



$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.7 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{CuSO}_4) = 159.6 \text{ г/моль}; M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294.2 \text{ г/моль}$$

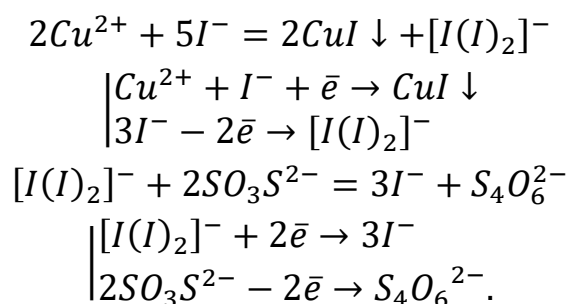
---

$$C_{\text{T}}(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}), [\text{моль/л}] = ?$$

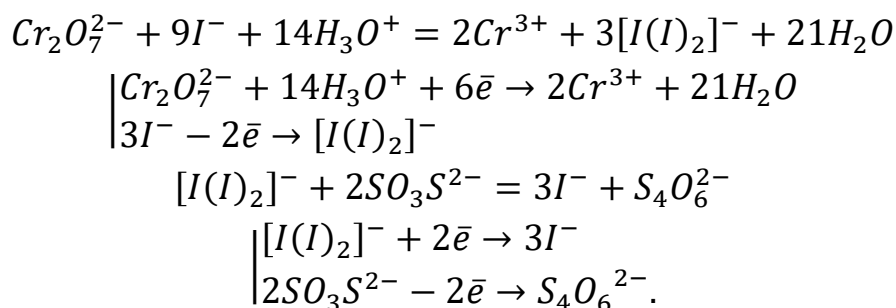
$$m_{\text{St}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7), [\text{г}] = ?$$

Решение:

Суть косвенного йодометрического титрования меди заключается в добавлении к подкисленному раствору  $\text{Cu}^{2+}$  избытка йодида калия и оттитровывания тиосульфатом натрия выделившегося при этом йода. Запишем данные реакции:



Титрование дихромата калия йодометрическим методом проводят аналогичным образом: к подкисленному раствору дихромата калия добавляют избыток йодида калия и оттитровывают выделившийся йод тиосульфатом натрия. Реакции, протекающие при титровании раствора дихромата калия:



В соответствии с вышеприведенными уравнениями:

$$f_{\text{экв.}}(Cu^{2+}) = 1; f_{\text{экв.}}(SO_3S^{2-}) = 1; f_{\text{экв.}}([I(I)_2]^{-}) = 1/2; f_{\text{экв.}}(Cr_2O_7^{2-}) = 1/6.$$

По закону эквивалентов с учетом аликвотных частей растворов имеем:

$$\begin{array}{l}
n_X(Cu^{2+}) = n(1/2[I(I)_2]^{-}) = n_{T1}(SO_3S^{2-}) \\
C_X(Cu^{2+}) \cdot V_{\Pi} = C_T(SO_3S^{2-}) \cdot V_{T \rightarrow X} \\
n_{St}(1/6Cr_2O_7^{2-}) = n_{T2}(SO_3S^{2-}) \\
C_{St}(1/6Cr_2O_7^{2-}) \cdot V_{\Pi} = C_T(SO_3S^{2-}) \cdot V_{T \rightarrow St}
\end{array}$$

Для получения небольшой относительной погрешности измерения объема титранта примем, что:

$$\begin{array}{l}
1/3V_B \leq V_T \leq 2/3V_B; V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X} \approx 1/2V_B \\
17 \text{ мл} \leq V_T \leq 33 \text{ мл}; V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X} \approx 1/2V_B = 25 \text{ мл.}
\end{array}$$

Оценим концентрацию определяемого компонента (ион  $Cu^{2+}$ ) в анализируемом растворе и концентрацию стандартного вещества (дихромат-ион):

$$\begin{aligned}
C_X(Cu^{2+}) &= \frac{n_{\Sigma}(Cu^{2+})}{V_{K1}} = \frac{n(CuSO_4) + n(CuSO_4 \cdot 5H_2O)}{V_{K1}} = \\
&= \frac{\left( \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}_1(CuSO_4)}{M(CuSO_4)} + \frac{m_{\text{смеси}} \cdot \bar{\omega}_2(CuSO_4 \cdot 5H_2O)}{M(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} \right)}{V_{K1}} = \\
&= \frac{\left( \frac{2.3632 \text{ г} \cdot (25\% \cdot 10^{-2})}{159.6 \text{ г/моль}} + \frac{2.3632 \text{ г} \cdot (75\% \cdot 10^{-2})}{249.7 \text{ г/моль}} \right)}{(200 \cdot 10^{-3}) \text{ л}} = 0.053999 \text{ моль/л} \cong \\
&\cong 0.054 \text{ моль/л}.
\end{aligned}$$

Тогда получим:

$$\begin{aligned}
C_T(SO_3S^{2-}) &= \frac{C_X(Cu^{2+}) \cdot V_{\Pi}}{V_{T \rightarrow X}} = \frac{C_X(Cu^{2+}) \cdot V_{\Pi}}{\frac{1}{2}V_B} = \frac{0.054 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} = \\
&= 0.0216 \text{ моль/л} \cong 0.022 \text{ моль/л}.
\end{aligned}$$

Поскольку мы приняли, что  $V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X}$ , то

$$C_X(Cu^{2+}) = C_{St}(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}) = 0.054 \text{ моль/л}.$$

Для приготовления раствора стандартного вещества используют мерную колбу вместимостью 500 мл ( $V_{K2}$ ). Тогда:

$$\begin{aligned}
m_{St}(K_2Cr_2O_7) &= C_{St}(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}) \cdot M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V_{K2} = \\
&= 0.054 \text{ моль/л} \cdot (\frac{1}{6} \cdot 294.2) \text{ г/моль} \cdot (500 \cdot 10^{-3}) \text{ л} = 1.3239 \text{ г} \approx 1.3 \text{ г}.
\end{aligned}$$

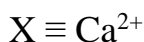
#### Пример 4.1.1.2.

Объектом анализа является концентрированный раствор  $CaCl_2$  с массовой концентрацией в интервале  $55 \div 85 \text{ г/л}$ . Содержание кальция определяют перманганатометрическим титрованием по способу замещения. Для приготовления анализируемого раствора проба концентрированного раствора объемом 10 мл разбавлена дистиллированной водой в мерной колбе объемом 200 мл. В лаборатории имеется следующая мерная посуда: пипетка на 20 мл, бюретка на 25 мл, мерные колбы на 200 и 250 мл.

Напишите уравнения титриметрических реакций, оцените концентрацию титранта и массу навески соли Мора (гексагидрат сульфата железа(II)-аммония), необходимую для приготовления стандартного раствора.

*Справочные данные:*  $M(CaCl_2) = 111.0 \text{ г/моль}$ ;  $M((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 392.1 \text{ г/моль}$ .

Дано:



$$T(\text{CaCl}_2) = 55 \div 85 \text{ г/л}; V_{\text{пробы}} = 10 \text{ мл}$$

$T \equiv \text{KMnO}_4$  (перманганатометрия)

$$V_{\text{П}} = 20 \text{ мл}; V_{\text{Б}} = 25 \text{ мл}; V_{\text{К1}} = 200 \text{ мл}; V_{\text{К2}} = 250 \text{ мл}$$



$$M(\text{CaCl}_2) = 111.0 \text{ г/моль}$$

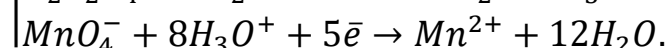
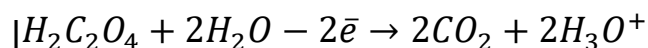
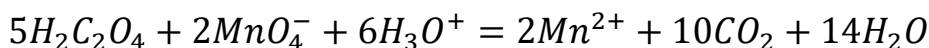
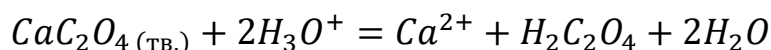
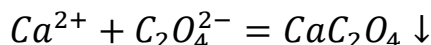
$$M((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392.1 \text{ г/моль}$$

$$C_T(1/5\text{KMnO}_4), [\text{моль/л}] = ?$$

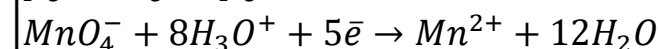
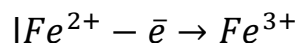
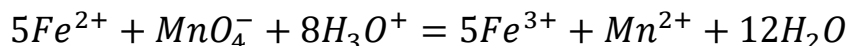
$$m_{\text{St}}((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}), [\text{г}] = ?$$

Решение:

Содержание кальция в растворе можно определить косвенным перманганатометрическим титрованием. К раствору, содержащему ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , добавляется избыток раствора оксалат-иона. Выпавший осадок оксалата кальция промывают и тщательно отмывают от избыточного раствора оксалат-ионов. Затем осадок растворяют в кислоте (чаще в серной) и выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом калия. Запишем реакции, протекающие при этом:



Соль Мора, содержащая в своем составе Fe(II), титруется перманганатом калия напрямую и не требует предварительных обработок. Для неё уравнение титриметрической реакции выглядит следующим образом:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Ca}^{2+}) = f_{\text{ЭКВ.}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1/2; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Fe}^{2+}) =$$

$$= 1; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

Закон эквивалентов:

$$n_T(1/5\text{MnO}_4^-) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(1/2\text{CaC}_2\text{O}_4) = n_X(1/2\text{Ca}^{2+})$$

$$C_X(1/2\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{П}} = C_T(1/5\text{MnO}_4^-) \cdot V_{T \rightarrow X}$$

$$n_{\text{St}}(\text{Fe}^{2+}) = n_T(1/5\text{MnO}_4^-)$$

$$C_{\text{St}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{П}} = C_T(1/5\text{MnO}_4^-) \cdot V_{T \rightarrow \text{St}}$$

Для получения небольшой относительной погрешности объема титранта примем, что

$$\frac{1}{3}V_B \leq V_T \leq \frac{2}{3}V_B; V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X} \approx \frac{1}{2}V_B$$

$$8.3 \text{ мл} \leq V_T \leq 16.7 \text{ мл}; V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X} \approx \frac{1}{2}V_B = 12.5 \text{ мл.}$$

Используя данные из условия задачи, найдем молярную концентрацию эквивалента анализируемого раствора:

$$\begin{aligned} \bar{T}(CaCl_2) &= \frac{(55 + 85) \text{ г/л}}{2} = 70 \text{ г/л} \\ C_X(\frac{1}{2}Ca^{2+}) &= \frac{C_{\text{конц.}}(\frac{1}{2}Ca^{2+}) \cdot V_{\text{пробы}}}{V_{K1}} = \frac{\bar{T}(CaCl_2) \cdot V_{\text{пробы}}}{M(\frac{1}{2}CaCl_2) \cdot V_{K1}} = \\ &= \frac{70 \text{ г/л} \cdot 10 \text{ мл}}{(\frac{1}{2} \cdot 111.0) \text{ г/моль} \cdot 200 \text{ мл}} = 0.06306 \text{ моль/л} \approx 0.063 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} C_T(\frac{1}{5}MnO_4^-) &= \frac{C_X(\frac{1}{2}Ca^{2+}) \cdot V_{\Pi}}{V_{T \rightarrow X}} = \frac{C_X(\frac{1}{2}Ca^{2+}) \cdot V_{\Pi}}{\frac{1}{2}V_B} = \frac{0.063 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ мл}}{12.5 \text{ мл}} = \\ &= 0.1008 \text{ моль/л} \approx 0.10 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Поскольку мы приняли, что  $V_{T \rightarrow St} \approx V_{T \rightarrow X}$ , то

$$C_X(Ca^{2+}) = C_{St}(Fe^{2+}) = 0.063 \text{ моль/л.}$$

Вычислим массу навески соли Мора, необходимую для приготовления раствора в мерной колбе вместимостью 500 мл ( $V_{K2}$ ):

$$\begin{aligned} m_{St}((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) &= C_{St}(Fe^{2+}) \cdot M((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) \cdot V_{K2} = \\ &= 0.063 \text{ моль/л} \cdot 392.1 \text{ г/моль} \cdot (250 \cdot 10^{-3}) \text{ л} = 6.1756 \text{ г} \approx 6.2 \text{ г.} \end{aligned}$$

#### 4.1.2. Задания для самостоятельного решения

При решении задач №№ 1 – 20, приведенных в таблице ниже, напишите уравнения титриметрических реакций и проведите вычисления для оценки требуемых величин.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.

*Сокращения:*  $V_{\Pi}$  – объем пипетки;  $V_B$  – объем бюретки;  $V_K$  – объем колбы;  $V_{\text{исх.}}$  – объем исходного раствора, который необходимо взять для приготовления анализируемого раствора;  $m_{\text{смеси}}$  – масса анализируемой смеси;  $m_{St}$  – масса стандартного вещества.



Таблица 13. Задания для самостоятельного решения

№	Объект анализа	Определяемый компонент	Титрант и условия титрования	Стандартное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
1	FeSO <sub>4</sub> (40 ÷ 50%) + Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (50 ÷ 60%)	Fe <sup>2+</sup>	KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.)	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> m <sub>St</sub> = = 3.5000 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
2	FeSO <sub>4</sub> (40 ÷ 50%) + Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (50 ÷ 60%)	Fe <sup>3+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> m <sub>St</sub> = = 0.2550 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
3	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (20 ÷ 40%) + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (60 ÷ 80%)	Cr(VI)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> m <sub>St</sub> = = 0.4950 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 20 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 200 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
4	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (20 ÷ 40%) + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (60 ÷ 80%)	Cr(VI)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> m <sub>St</sub> = = 1.8000 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 20 V <sub>Б</sub> = 20 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
5	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (40 ÷ 60%) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (40 ÷ 60%) m <sub>смеси</sub> = 0.6500 г → V <sub>K1</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> ([I(I) <sub>2</sub> I <sup>-</sup> ])	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>П</sub> = 25 V <sub>Б</sub> = 50 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>St</sub> → V <sub>K2</sub>
6	BaCl <sub>2</sub> (60 ÷ 80%) + BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (20 ÷ 40%)	Ba <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> m <sub>St</sub> = = 0.2575 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 20 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>K1</sub>
7	BaCl <sub>2</sub> (60 ÷ 80%) + BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (20 ÷ 40%) m <sub>смеси</sub> = 1.2500 г → V <sub>K1</sub>	Ba <sup>2+</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	V <sub>П</sub> = 25 V <sub>Б</sub> = 20 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 250	C <sub>T</sub> ; m <sub>St</sub> → V <sub>K2</sub>
8	СПЛАВ, ω(Pb) = = 6.0 ÷ 10.0%	Pb	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> m <sub>St</sub> = = 0.3150 г → V <sub>K2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>K1</sub> = 100 V <sub>K2</sub> = 200	C <sub>T</sub> ; m <sub>сплава</sub> . → V <sub>K1</sub>

№	Объект анализа	Определяемый компонент	Титрант и условия титрования	Стандартное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (60 ÷ 80%) + $\text{MgCl}_2$ (20 ÷ 40%) $m_{\text{смеси}} = 1.7500 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{St}}$ → $V_{\text{K2}}$
10	Руда, $\omega(\text{Cr}) =$ $= 3.0 \div 5.0\%$ $m_{\text{руды}} = 1.8550 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	Cr	$\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 200$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{St}}$ → $V_{\text{K2}}$
11	$\text{NaAsO}_2$ (60 ÷ 80%) + $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (20 ÷ 40%)	As(III)	$\text{I}_2$ ( $[\text{I}(\text{I})_2\text{I}^-]$ ) $\text{pH} = 8.5$	$\text{NaAsO}_2$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.6500 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$
12	$\text{CaCl}_2$ (50 ÷ 60%) + $\text{KCl}$ (40 ÷ 50%) $m_{\text{смеси}} = 1.6500 \text{ г}$ → $V_{\text{K1}}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{KMnO}_4 +$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{St}}$ → $V_{\text{K2}}$
13	$\text{CaCl}_2$ (50 ÷ 60%) + $\text{KCl}$ (40 ÷ 50%)	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{KMnO}_4 +$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $m_{\text{St}} =$ $= 1.1000 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$
14	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (60 ÷ 80%) + $\text{CH}_3\text{COONa}$ (20 ÷ 40%)	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $m_{\text{St}} =$ $= 0.2500 \text{ г}$ → $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 20$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 200$	$C_{\text{T}}$ ; $m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$
15	$\text{CaCl}_2$ (60 ÷ 70%) + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 ÷ 40%)	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{C}(\text{MnO}_4^-) =$ $= 0.010 \text{ моль/л}$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$V_{\text{П}} = 10$ $V_{\text{Б}} = 25$ $V_{\text{K1}} = 100$ $V_{\text{K2}} = 250$	$m_{\text{смеси}}$ → $V_{\text{K1}}$ ; $m_{\text{St}}$ → $V_{\text{K2}}$
16	Техническая щавелевая кислота, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (85 ÷ 95%)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{KMnO}_4 +$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $m_{\text{St}} =$ $= 3.1000 \text{ г} \rightarrow$ $V_{\text{K2}}$	$V_{\text{П}} = 20$ $V_{\text{Б}} = 50$ $V_{\text{K1}} = 200$ $V_{\text{K2}} = 500$	$m_{\text{техн.щав.ки}}$ слоты → $V_{\text{K1}}$

№	Объект анализа	Определяемый компонент	Титрант и условия титрования	Стандартное вещество	Мерная посуда, мл	Оценить
17	Ca <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (20 ÷ 40%) + CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (60 ÷ 80%), m <sub>смеси</sub> = 0.9585 г + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → V <sub>К1</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	KMnO <sub>4</sub> + + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.)	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>К1</sub> = 200 V <sub>К2</sub> = 250	C <sub>Т</sub> ; m <sub>St</sub> → V <sub>К2</sub>
18	Электролит меднения, 200 ÷ 250 г/л CuSO <sub>4</sub>	Cu <sup>2+</sup>	C <sub>Т</sub> (SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup> ) = = 0.020 моль/л	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>К1</sub> = 200 V <sub>К2</sub> = 250	V <sub>эл-та</sub> → V <sub>К1</sub> ; m <sub>St</sub> → V <sub>К2</sub>
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 ÷ 45%) ρ = 1.45 г/мл	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub> + + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб.)	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> m <sub>St</sub> = = 1.2000 г → V <sub>К2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>К1</sub> = 250 V <sub>К2</sub> = 500	C <sub>Т</sub> ; V <sub>перекиси</sub> → V <sub>К2</sub>
20	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 ÷ 80%) + KCl (20 ÷ 40%)	As(III)	I <sub>2</sub> ([I(I <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> ]); pH = 8.0	NaAsO <sub>2</sub> m <sub>St</sub> = = 0.5600 г → V <sub>К2</sub>	V <sub>П</sub> = 10 V <sub>Б</sub> = 25 V <sub>К1</sub> = 100 V <sub>К2</sub> = 250	C <sub>Т</sub> ; m <sub>смеси</sub> → V <sub>К1</sub>

## 4.2. Вычисления по результатам титрования

### 4.2.1. Решение типовых задач

#### Пример 4.2.1.1.

Навеску руды, содержащей оксиды железа, массой 3.0135 г растворили, железо восстановили до Fe<sup>2+</sup> и раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 250.0 мл. На титрование 20.00 мл полученного раствора в сернокислотной среде затратили 18.35 мл 0.02044 моль/л раствора перманганата калия. Вычислите массовую долю (%) железа в руде.

Справочные данные: M(Fe) = 55.85 г/моль.

Дано:

m<sub>руды</sub> = 3.0135 г; V<sub>К</sub> = 250.0 мл; V<sub>П</sub> = 20.00 мл

C(KMnO<sub>4</sub>) = 0.02044 моль/л

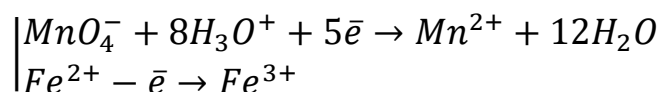
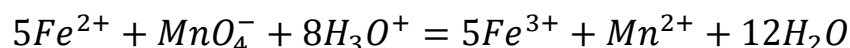
V<sub>Т</sub> = 18.35 мл

M(Fe) = 55.85 г/моль

ω(Fe), [%] = ?

Решение:

Сущность прямого перманганатометрического определения  $Fe^{2+}$  описывается следующей реакцией:



$$f_{\text{экв.}}(Fe^{2+}) = 1; f_{\text{экв.}}(KMnO_4) = 1/5$$

$$C_T(1/5MnO_4^-) = \frac{C(KMnO_4)}{f_{\text{экв.}}(KMnO_4)} = \frac{0.02044 \text{ моль/л}}{1/5} = 0.1022 \text{ моль/л.}$$

Исходя из закона эквивалентов для аликвотной части растворов найдем массовую долю железа в руде:

$$n_X(Fe^{2+}) = n_T(1/5MnO_4^-)$$

$$C_X(Fe^{2+}) \cdot V_{\Pi} = C_T(1/5MnO_4^-) \cdot V_T$$

$$C_X(Fe^{2+}) = \frac{n(Fe^{2+})}{V_K} = \frac{m(Fe)}{M(Fe) \cdot V_K}$$

$$m(Fe) = C_X(Fe^{2+}) \cdot V_K \cdot M(Fe) = \frac{C_T(1/5MnO_4^-) \cdot V_T \cdot V_K \cdot M(Fe)}{V_{\Pi}}$$

$$\begin{aligned} \omega(Fe) &= \frac{m(Fe)}{m_{\text{руды}}} \cdot 10^2\% = \frac{C_T(1/5KMnO_4) \cdot V_T \cdot V_K \cdot M(Fe)}{V_{\Pi} \cdot m_{\text{руды}}} \cdot 10^2 = \\ &= \frac{0.1022 \text{ моль/л} \cdot 18.35 \text{ мл} \cdot (250.0 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot 55.85 \text{ г/моль}}{20.00 \text{ мл} \cdot 3.0135 \text{ г}} \cdot 10^2\% = \\ &= 43.4459\% \cong 43.45\%. \end{aligned}$$

#### Пример 4.2.1.2.

Навеску технической щавелевой кислоты массой 0.1995 г растворили в воде и оттитровали в кислотной среде, затратив 28.70 мл раствора перманганата калия с концентрацией  $C(KMnO_4) = 0.02012 \text{ моль/л}$ . Вычислите массовую долю (%)  $H_2C_2O_4$  в образце кислоты.

Справочные данные:  $M(H_2C_2O_4) = 90.04 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$$m_{\text{техн.}} = 0.1995 \text{ г}$$

$$C(KMnO_4) = 0.02012 \text{ моль/л}$$

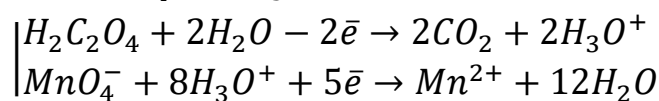
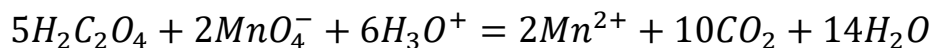
$$V_T = 28.70 \text{ мл}$$

$$M(H_2C_2O_4) = 90.04 \text{ г/моль}$$

$$\omega(H_2C_2O_4), [\%] = ?$$

Решение:

При титровании раствором перманганата калия щавелевой кислоты протекает следующая реакция:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(KMnO_4) = 1/5; f_{\text{ЭКВ.}}(H_2C_2O_4) = 1/2$$

$$C_T(1/5MnO_4^-) = \frac{C(KMnO_4)}{f_{\text{ЭКВ.}}(KMnO_4)} = \frac{0.02012 \text{ МОЛЬ/Л}}{1/5} = 0.1006 \text{ МОЛЬ/Л.}$$

Запишем закон эквивалентов:

$$n_X(1/2H_2C_2O_4) = n_T(1/5MnO_4^-).$$

В отличие от метода пипетирования, где титруется аликвотная часть заранее приготовленного раствора, в данном случае используется метод отдельных навесок. В таком методе точно взвешенная навеска растворяется в дистиллированной воде и титруется напрямую титрантом в необходимых условиях (в случае с щавелевой кислотой – с добавлением разбавленной серной кислоты). Здесь количество щавелевой кислоты уже следует «расписывать» через массу кислоты и ее молярную массу, а количество титранта по-прежнему через концентрацию и объем титранта:

$$\frac{m(H_2C_2O_4)}{M(1/2H_2C_2O_4)} = C_T(1/5MnO_4^-) \cdot V_T.$$

Далее найдем массу чистой щавелевой кислоты и ее массовую долю:

$$\begin{aligned} m(H_2C_2O_4) &= C_T(1/5MnO_4^-) \cdot V_T \cdot M(1/2H_2C_2O_4) \\ \omega(H_2C_2O_4) &= \frac{m(H_2C_2O_4)}{m_{\text{ТЕХН.}}} \cdot 10^2\% = \frac{C_T(1/5MnO_4^-) \cdot V_T \cdot M(1/2H_2C_2O_4)}{m_{\text{ТЕХН.}}} \cdot 10^2\% = \\ &= \frac{0.1006 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot (28.70 \cdot 10^{-3}) \text{ Л} \cdot (1/2 \cdot 90.04) \text{ Г/МОЛЬ}}{0.1995 \text{ Г}} \cdot 10^2\% = 65.1542\% \cong \\ &\cong 65.15\%. \end{aligned}$$

### Пример 4.2.1.3.

Навеску руды, содержащей диоксид марганца, массой 0.3556 г обработали раствором разбавленной серной кислоты с добавлением навески щавелевой кислоты массой 0.4555 г. На титрование непрореагировавшей с диоксидом марганца щавелевой кислоты израсходовали 24.45 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента равной 0.1045 МОЛЬ/Л. Вычислите массовую долю (%) диоксида марганца в руде.

Справочные данные:  $M(H_2C_2O_4) = 90.04 \text{ Г/МОЛЬ}$ ;  $M(MnO_2) = 86.94 \text{ Г/МОЛЬ}$ .

Дано:

$$m_{\text{руды}} = 0.3556 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.4555 \text{ г}$$

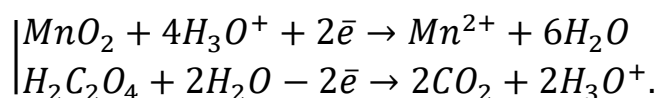
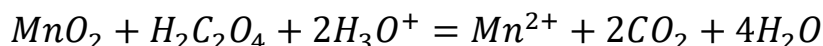
$$C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1045 \text{ моль/л}; V_T = 24.45 \text{ мл}$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90.04 \text{ г/моль}; M(\text{MnO}_2) = 86.94 \text{ г/моль}$$

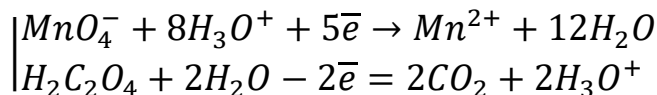
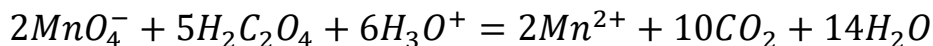
$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), [\%] = ?$$

Решение:

В данном случае, используется перманганатометрический метод определения по остатку (обратное титрование), при котором избыточное, но известное, количество восстановителя (щавелевая кислота) добавляют к определяемому веществу (диоксид марганца), и непрореагировавший остаток оттитровывают раствором титранта (перманганат калия). При этом протекают следующие реакции:



Оставшееся количество  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  реагирует с раствором  $\text{KMnO}_4$ :



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{MnO}_2) = \frac{1}{2}; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2}.$$

По закону эквивалентов:

$$n_{\Sigma}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n_X(\frac{1}{2}\text{MnO}_2) + n_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$$

$$n_X(\frac{1}{2}\text{MnO}_2) = n_{\Sigma}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$$

$$n_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V_T;$$

$$n_{\Sigma}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}.$$

Следовательно,

$$\omega(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{m_{\text{руды}}} \cdot 10^2\% = \frac{n_X(\frac{1}{2}\text{MnO}_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{MnO}_2)}{m_{\text{руды}}} \cdot 10^2\% =$$

$$= \frac{\left( \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} - C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V_T \right) \cdot M(\frac{1}{2}\text{MnO}_2)}{m_{\text{руды}}} \cdot 10^2\% =$$

$$= \frac{\left( \frac{0.4555 \text{ г}}{(\frac{1}{2} \cdot 90.04) \text{ г/моль}} - 0.1045 \text{ моль/л} \cdot (24.45 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \right) \cdot (\frac{1}{2} \cdot 86.94) \text{ г/моль}}{0.3556 \text{ г}} \cdot 10^2\% = 92.4495\% \cong 92.45\%.$$

Пример 4.2.1.4.

Пробу сплава массой 1.5949 г, содержащего хром, растворили и окислили хром до дихромат-иона. Раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100.0 мл. К аликвотной части этого раствора объемом 10.00 мл добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 10.85 мл раствора тиосульфата натрия с  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.04240 \text{ моль/л}$ . Вычислите массовую долю (%) хрома в сплаве.

Справочные данные:  $M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ г/моль}$ .

Дано:

$$m_{\text{сплава}} = 1.5949 \text{ г}$$

$$V_{\text{К}} = 100.0 \text{ мл}; V_{\text{ал. ч.}} = 10.00 \text{ мл}$$

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.04240 \text{ моль/л}; V_{\text{T}} = 10.85 \text{ мл}$$

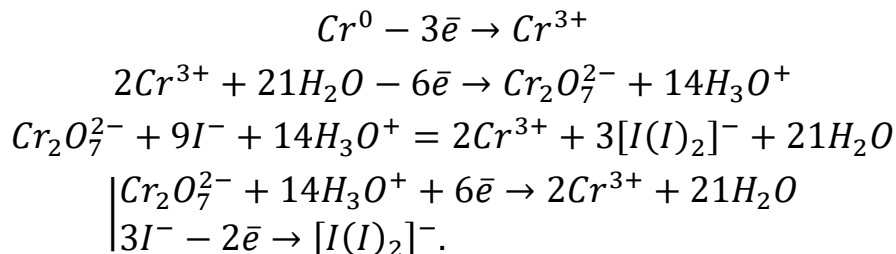
$$M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ г/моль}$$

---

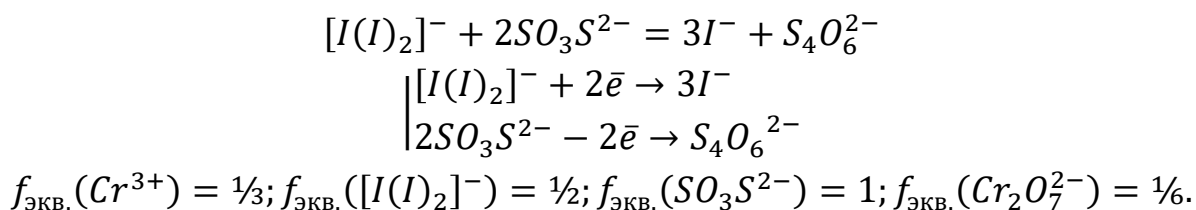
$$\omega(\text{Cr}), [\%] = ?$$

Решение:

Сущность косвенного йодометрического определения хрома в этом случае можно выразить следующими реакциями:



Выделившийся йод в виде  $[\text{I}(\text{I})_2]^-$  оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Закон эквивалентов выглядит следующим образом:

$$n_{\text{T}}(\text{SO}_3\text{S}^{2-}) = n(1/2[\text{I}(\text{I})_2]^-) = n(1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_{\text{X}}(1/3\text{Cr}^{3+}).$$

Учитывая объемы аликвотной части раствора и общий объем приготовленного раствора, получим:

$$C_{\text{X}}(1/3\text{Cr}^{3+}) \cdot V_{\text{ал.ч.}} = C_{\text{T}}(\text{SO}_3\text{S}^{2-}) \cdot V_{\text{T}}$$

$$\begin{aligned}
m(\text{Cr}) &= n(\frac{1}{3}\text{Cr}) \cdot M(\frac{1}{3}\text{Cr}) = C_X(\frac{1}{3}\text{Cr}^{3+}) \cdot V_K \cdot M(\frac{1}{3}\text{Cr}) = \\
&= \frac{C_T(\text{SO}_3\text{S}^{2-}) \cdot V_T \cdot V_K \cdot M(\frac{1}{3}\text{Cr})}{V_{\text{ал.ч.}}} \\
\omega(\text{Cr}) &= \frac{m(\text{Cr})}{m_{\text{сплава}}} \cdot 10^2\% = \frac{C_T(\text{SO}_3\text{S}^{2-}) \cdot V_T \cdot V_K \cdot M(\frac{1}{3}\text{Cr})}{V_{\text{ал.ч.}} \cdot m_{\text{сплава}}} \cdot 10^2\% = \\
&= \frac{0.04240 \text{ МОЛЬ/Л} \cdot 10.85 \text{ мл} \cdot (100.0 \cdot 10^{-3}) \text{ Л} \cdot (\frac{1}{3} \cdot 52.00) \text{ Г/МОЛЬ}}{10.00 \text{ мл} \cdot 1.5949 \text{ г}} \cdot 10^2\% = \\
&= 4.9997\% \cong 5.000\%.
\end{aligned}$$

#### Пример 4.2.1.5.

Навеску сплава, содержащего свинец, массой 0.3126 г растворили в азотной кислоте. Осадили его в виде хромата свинца. Хромат свинца растворили в кислоте и добавили избыток йодида калия. Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия с  $C(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.1012 \text{ МОЛЬ/Л}$ , затратив при этом 15.75 мл титранта. Вычислите массовую долю (%) свинца в сплаве.

*Справочные данные:*  $M(\text{Pb}) = 207.2 \text{ Г/МОЛЬ}$ .

Дано:

$$m_{\text{сплава}} = 0.3126 \text{ г}$$

$$C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.1012 \text{ МОЛЬ/Л}$$

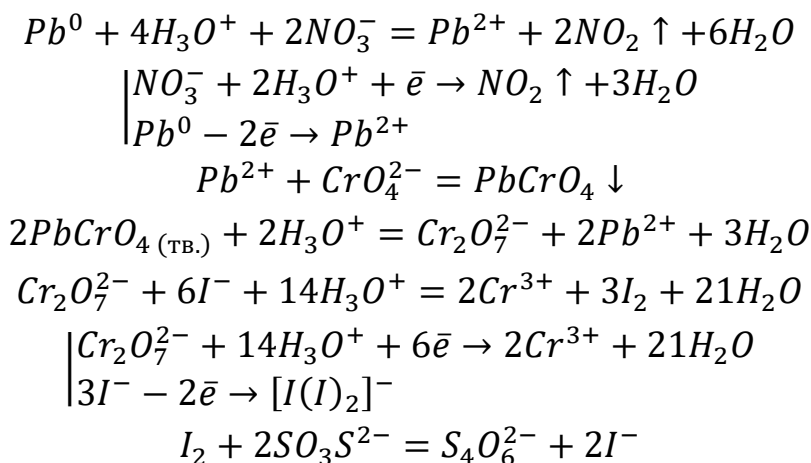
$$V_T = 15.75 \text{ мл}$$

$$M(\text{Pb}) = 207.2 \text{ Г/МОЛЬ}$$

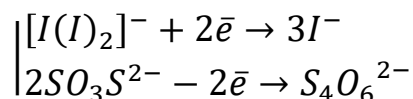
$$\omega(\text{Pb}), [\%] = ?$$

Решение:

Йодометрическое определение свинца проводят с использованием титрования отдельной навески по замещению (косвенное титрование). Приведем уравнения реакций, отображающих сущность данного метода:







$$f_{\text{ЭКВ.}}(Pb^{2+}) = 1/3; f_{\text{ЭКВ.}}([I(I)_2]^-) = 1/2; f_{\text{ЭКВ.}}(SO_3S^{2-}) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(Cr_2O_7^{2-}) = 1/6.$$

По закону эквивалентов, учитывая цепочку превращений, имеем:

$$n_T(SO_3S^{2-}) = n(1/2[I(I)_2]^-) = n(1/6Cr_2O_7^{2-}) = n(1/3PbCrO_4) = n(1/3Pb^{2+}) = n_X(1/3Pb)$$

$$n_X(1/3Pb) = n_T(SO_3S^{2-}) = C_T(SO_3S^{2-}) \cdot V_T$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \omega(Pb) &= \frac{m(Pb)}{m_{\text{сплава}}} \cdot 10^2\% = \frac{n_X(1/3Pb) \cdot M(1/3Pb)}{m_{\text{сплава}}} \cdot 10^2\% = \\ &= \frac{C_T(SO_3S^{2-}) \cdot V_T \cdot M(1/3Pb)}{m_{\text{сплава}}} \cdot 10^2\% = \\ &= \frac{0.1012 \text{ моль/л} \cdot (15.75 \cdot 10^{-3}) \text{ л} \cdot (1/3 \cdot 207.2) \text{ г/моль}}{0.3126 \text{ г}} \cdot 10^2\% = \\ &= 35.21604607\% = 35.22\%. \end{aligned}$$

#### 4.2.2. Задания для самостоятельного решения

При решении задач №№ 21 – 40 необходимо написать уравнения титриметрических реакций и провести необходимые вычисления.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия.

21. Для определения кальция в известняке использовали перманганатометрическое титрование. С этой целью пробу известняка массой 0.9000 г растворили в кислоте, осадили кальций в виде оксалата и растворили осадок в разбавленной серной кислоте. Раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100.0 мл. На титрование 10.00 мл этого раствора израсходовали 20.50 мл раствора  $KMnO_4$  с  $C(KMnO_4) = 0.01500 \text{ моль/л}$ . Вычислите массовую долю (%) кальция в известняке.
22. Навеска технического образца щавелевой кислоты массой 1.5000 г растворена и раствор перенесен в мерную колбу вместимостью 200.0 мл. На титрование в сернокислотной среде 25.00 мл этого раствора затратили 25.50 мл раствора  $KMnO_4$  с  $C(KMnO_4) = 0.02140 \text{ моль/л}$ . Вычислите массовую долю (%)  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в анализируемом образце.
23. Образец технического нитрита натрия массой 1.3654 г растворили в мерной колбе вместимостью 200.0 мл. На титрование 10.00 мл этого раствора в кислотной среде расходуется 17.80 мл раствора  $KMnO_4$  с  $C(KMnO_4) =$

0.02115 моль/л. Вычислите массовую долю (%)  $\text{NaNO}_2$  в анализируемом образце.

24. Навеску руды массой 0.2000 г, содержащей  $\text{MnO}_2$ , обработали 25.00 мл раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в присутствии серной кислоты и на титрование остатка  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  израсходовали 20.00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с  $C(\text{}^{1/5}\text{KMnO}_4) = 0.02000$  моль/л. Вычислите массовую долю (%)  $\text{MnO}_2$  в руде, если 25.00 мл раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  эквивалентны 45.00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .
25. Вычислите массовую долю (%)  $\text{MnO}_2$  в природном пиролюзите, если навеску образца массой 0.2000 г обработали 0.3000 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в присутствии разбавленной серной кислоты, а остаток щавелевой кислоты, не вступивший в реакцию с  $\text{MnO}_2$ , оттитровали раствором  $\text{KMnO}_4$  с  $C(\text{KMnO}_4) = 0.02000$  моль/л, затратив 13.13 мл этого раствора.
26. Навеску железной руды массой 2.4570 г перевели в раствор, восстановили железо до  $\text{Fe}^{2+}$  и перенесли раствор в мерную колбу на 250.0 мл. На титрование 20.00 мл этого раствора израсходовали 18.75 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с  $C(\text{KMnO}_4) = 0.01095$  моль/л. Вычислите массовую долю (%) железа в образце руды.
27. Навеску руды массой 2.0000 г, содержащей Cr, растворили в кислоте и окислили  $\text{Cr}^{3+}$  до дихромата. После разрушения избытка окислителя раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100.0 мл. К 25.00 мл полученного раствора добавили 20.00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ . На титрование в кислотной среде избытка железа(II) израсходовали 13.50 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с  $C(\text{KMnO}_4) = 0.01225$  моль/л. Предварительно установлено, что на 10.00 мл раствора сульфата железа(II) расходуется 15.25 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Вычислите массовую долю (%) хрома в образце руды.
28. Отобрали 20.00 мл раствора соли свинца(II) и осадили свинец в виде хромата. Осадок отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 28.50 мл раствора тиосульфата натрия с  $C(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.03576$  моль/л. Вычислите массовую концентрацию (г/л) свинца в анализируемом растворе.
29. Навеску технического  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  массой 0.2560 г растворили и обработали избытком йодида калия. Выделившийся йод оттитровали 30.20 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0.04035 моль/л. Вычислите массовую долю (%)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в образце.

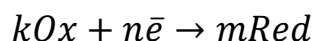
30. К навеске технического сульфита натрия массой 0.1468 г прибавили 20.00 мл раствора йода с  $C(I_2) = 0.05000 \text{ моль/л}$ . Избыток йода оттитровали 4.24 мл раствора тиосульфата натрия, 1.00 мл раствора которого эквивалентен количеству йода, выделяющемуся из навески йодида калия массой 0.01574 г. Вычислите массовую долю (%)  $Na_2SO_3$  в образце.
31. К аликвотной части сероводородной воды объемом 25.00 мл прибавили 50.00 мл раствора йода с  $C(I_2) = 0.009800 \text{ моль/л}$ . Избыток йода оттитровали раствором тиосульфата натрия с  $C(Na_2SO_3S) = 0.02020 \text{ моль/л}$ , затратив 11.50 мл. Вычислите массовую концентрацию ( $\text{г/л}$ )  $H_2S$  в сероводородной воде.
32. К аликвотной части раствора пероксида водорода объемом 20.00 мл добавили избыток йодида калия в присутствии сильной кислоты. Выделившийся йод оттитровали 22.50 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $0.02585 \text{ моль/л}$ . Вычислите массовую концентрацию  $H_2O_2$  ( $\text{г/л}$ ) в исследуемом растворе.
33. Навеску сплава, содержащего медь, массой 1.8000 г перевели в раствор и разбавили в мерной колбе вместимостью 200.0 мл. Отобрали 10.00 мл этого раствора и прибавили к нему избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода израсходовали 12.25 мл раствора тиосульфата натрия ( $T(Na_2SO_3S) = 0.003195 \text{ г/мл}$ ). Вычислите массовую долю (%) меди в сплаве.
34. Объектом анализа является газовая смесь, содержащая хлор. Данную смесь объемом 5.852 л барботировали через концентрированный раствор йодида калия. Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия, израсходовав при этом 24.60 мл раствора с концентрацией  $C(Na_2SO_3S) = 0.02917 \text{ моль/л}$ . Вычислите объемную долю (%)  $Cl_2$  в газовой смеси. В расчетах принять молярный объем газа при  $25^\circ C$  равным  $V_M = 24.465 \text{ л/моль}$ .
35. Навеску шлифовальной пасты, содержащей  $Cr_2O_3$  массой 0.3250 г, после соответствующей обработки перевели в раствор, окислили хром до дихромат-ионов и перенесли раствор в мерную колбу вместимостью 250.0 мл. Отобрали 25.00 мл раствора и добавили к нему избыток раствора йодида калия. На титрование выделившегося йода затратили 7.46 мл раствора тиосульфата натрия с  $T(Na_2SO_3S) = 0.01589 \text{ г/мл}$ . Вычислите массовую долю (%)  $Cr_2O_3$  в образце шлифовальной пасты.

36. Вычислите массовую долю (в %)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в техническом препарате щавелевой кислоты, если навеску массой 0.2003 г оттитровали 29.30 мл раствора перманганата калия, 1.00 мл которого эквивалентны 6.023 мг  $\text{Fe}^{2+}$ .
37. Навеску образца массой 0.1012 г, содержащего 95.98% Fe, растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали перманганатом калия ( $\text{C}(\text{KMnO}_4) = 0.02154 \text{ моль/л}$ ). Определите объем раствора (мл) перманганата калия, затраченного на реакцию.
38. Рассчитайте массовую долю (в %)  $\text{MnO}_2$  в техническом препарате массой 0.3035 г, если после его обработки раствором щавелевой кислоты (50.00 мл,  $\text{C}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.06215 \text{ моль/л}$ ) её избыток оттитровали 15.00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией  $0.01515 \text{ моль/л}$ .
39. Навеску руды массой 2.1330 г растворили в серной кислоте, перенесли в колбу вместимостью 100.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. Всё железо восстановили до  $\text{Fe}^{2+}$  и 10.00 мл этого раствора оттитровали раствором перманганата калия  $\text{C}(\text{KMnO}_4) = 0.02234 \text{ моль/л}$  и объемом 17.20 мл. Найдите массовую долю (в %) железа в руде.
40. Навеску массой 2.500 г, содержащую пероксид водорода, перенесли в мерную колбу объемом 500.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 25.00 мл полученного раствора в кислотной среде затрачено 18.72 мл перманганата калия ( $\text{C}(\text{KMnO}_4) = 0.02000 \text{ моль/л}$ ). Вычислите массовую долю (в %)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в исходном растворе пероксида водорода.

### 4.3. Расчет равновесного потенциала в растворах окислителей и восстановителей с различной степенью оттитрованности

#### 4.3.1. Решение типовых задач

Расчёт равновесного потенциала проводят по уравнению Нернста. Напомним, что уравнение Нернста связывает потенциал в растворе и концентрации сопряженных окисленной и восстановленной форм, применительно к разбавленным растворам. Кроме того, в уравнение Нернста так же входят концентрации частиц среды, при условии их наличия в полуреакции.



$$E_{\text{равн.}} = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{[\text{Ox}]^k}{[\text{Red}]^m} \right),$$

где  $E_{\text{равн.}}$  – равновесный электродный потенциал, В;  $E^0(\text{Ox/Red})$  – стандартный электродный потенциал, В;  $R$  – универсальная (молярная) газовая постоянная  $R = 8.314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ ;  $T$  – температура, К;  $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции;  $F$  – постоянная Фарадея  $F = 96485.33 \text{ Кл/моль}$ . Переходя от натурального логарифма к десятичному и подставляя значения постоянных величин и  $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ К}$  получим:

$$E_{\text{равн.}} = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{n} \cdot \lg \left( \frac{[\text{Ox}]^k}{[\text{Red}]^m} \right).$$

Также напомним, что при расчетах в уравнение Нернста подставляются **молярные концентрации именно целых частиц, а не эквивалентных.**

### Пример 4.3.1.1.

В ходе титрования к 10.00 мл подкисленного раствора ( $\text{pH} = 1.0$ ) сульфата железа(II) с концентрацией  $C^0(\text{Fe}^{2+}) = 0.078 \text{ моль/л}$  добавили 12.48 мл раствора дихромата калия с концентрацией  $C^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.01385 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и  $E_{\text{равн.}}$  в полученном растворе.

*Справочные данные:*  $E_1^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 \text{ В}$ ;  $E_2^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Cr}^{3+}) = +1.330 \text{ В}$ .

Дано:

$X \equiv \text{Fe}^{2+}$

$C^0(\text{Fe}^{2+}) = 0.078 \text{ моль/л}$ ;  $V_X = 10.00 \text{ мл}$ ;  $\text{pH} = 1.0$

$T \equiv \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

$C^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.01385 \text{ моль/л}$ ;  $V_T = 12.48 \text{ мл}$

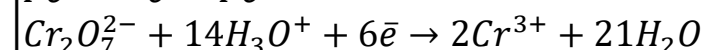
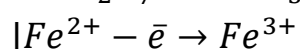
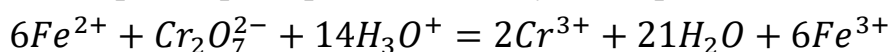
$E_1^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 \text{ В}$

$E_2^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Cr}^{3+}) = +1.330 \text{ В}$

$\tau = ?$ ;  $E_{\text{равн.}}, [\text{В}] = ?$

Решение:

При сливании растворов протекают следующие реакции:



$$f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Fe}^{2+}) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Fe}^{3+}) = 1; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/6; f_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cr}^{3+}) = 1/3$$

$$C_T^0(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}) = \frac{C^0(Cr_2O_7^{2-})}{f_{\text{экв.}}(Cr_2O_7^{2-})} = \frac{0.01385 \text{ моль/л}}{\frac{1}{6}} = 0.08310 \text{ моль/л.}$$

Вычислим степень оттитрованности:

$$\tau = \frac{C_T^0(\frac{1}{6}Cr_2O_7^{2-}) \cdot V_T}{C_X^0(Fe^{2+}) \cdot V_X} = \frac{0.08310 \text{ моль/л} \cdot 12.48 \text{ мл}}{0.078 \text{ моль/л} \cdot 10.00 \text{ мл}} = 1.3296 \cong 1.33.$$

Раствор перетитрован. В таком растворе преобладают следующие частицы:

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $Cr^{3+}$ ;  $Cr_2O_7^{2-}$ ;  $Fe^{3+}$ ;  $H_3O^+$ ;  $K^+$ ;  $SO_4^{2-}$ ;  $H_2O$ .

Укажем сопряженную окислительно-восстановительную пару частиц, по которым будем рассчитывать равновесный потенциал:

Сопряженная ОВ пара:  $Cr^{3+} + Cr_2O_7^{2-}$ .

Запишем уравнение Нернста для присутствующей в растворе окислительно-восстановительной пары:

$$E_{\text{равн.}} = E_2^0(Cr_2O_7^{2-}, H_3O^+/Cr^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \left( \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right).$$

Подставим в него известные формулы для расчета в растворе некоторых частиц и вычислим его значение:

$$[Cr_2O_7^{2-}] = [T]_{\tau > 1} = \frac{t}{x} \cdot C^0(X) \cdot (\tau - 1) \cdot R_X = \frac{1}{6} \cdot C_X^0(Fe^{2+}) \cdot (\tau - 1) \cdot R_X$$

$$[Cr^{3+}] = [P]_{\tau > 1} = \frac{p}{x} \cdot C^0(X) \cdot R_X = \frac{1}{3} \cdot C_X^0(Fe^{2+}) \cdot R_X$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$R_X = \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{10.00 \text{ мл}}{10.00 \text{ мл} + 12.48 \text{ мл}} = 0.4448$$

$$\begin{aligned} E_{\text{равн.}} &= E_2^0(Cr_2O_7^{2-}, H_3O^+/Cr^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \left( \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right) = \\ &= E_2^0 + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \left( \frac{\frac{1}{6} \cdot C_X^0(Fe^{2+}) \cdot (\tau - 1) \cdot R_X \cdot (10^{-pH})^{14}}{(\frac{1}{3} \cdot C_X^0(Fe^{2+}) \cdot R_X)^2} \right) = \\ &= E_2^0 + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \left( \frac{\frac{1}{6} \cdot (\tau - 1) \cdot (10^{-pH})^{14}}{(\frac{1}{3})^2 \cdot C_X^0(Fe^{2+}) \cdot R_X} \right) = \\ &= +1.330 + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \left( \frac{\frac{1}{6} \cdot (1.33 - 1) \cdot (10^{-1})^{14}}{(\frac{1}{3})^2 \cdot 0.078 \cdot 0.4448} \right) = \\ &= +1.330 + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg(1.43 \cdot 10^{-13}) = +1.203 \text{ В.} \end{aligned}$$

Пример 4.3.1.2.

К 25.00 мл подкисленного раствора ( $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.050 \text{ моль/л}$ ) сульфита натрия с концентрацией  $C^0(\text{SO}_3^{2-}) = 0.032 \text{ моль/л}$  добавили 13.95 мл раствора перманганата калия с концентрацией  $C^0(\text{MnO}_4^-) = 0.01324 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и  $E_{\text{равн.}}$  в полученном растворе.

Справочные данные:  $E_1^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_3^{2-}) = -0.108 \text{ В}$ ;  $E_2^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}) = +1.507 \text{ В}$ .

Дано:



$$C^0(\text{SO}_3^{2-}) = 0.032 \text{ моль/л}; V_X = 25.00 \text{ мл}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.050 \text{ моль/л}$$



$$C^0(\text{MnO}_4^-) = 0.01324 \text{ моль/л}; V_T = 13.95 \text{ мл}$$

$$E_1^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_3^{2-}) = -0.108 \text{ В}$$

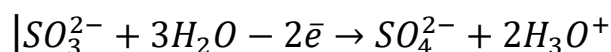
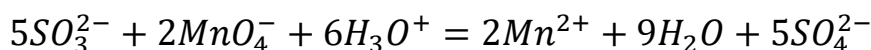
$$E_2^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}) = +1.507 \text{ В}$$

---

$$\tau = ?; E_{\text{равн.}}, [\text{В}] = ?$$

Решение:

При сливании растворов протекают следующие реакции:



$$f_{\text{экв.}}(\text{SO}_3^{2-}) = 1/2; f_{\text{экв.}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2; f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5; f_{\text{экв.}}(\text{Mn}^{2+}) = 1/5$$

$$C_X^0(1/2\text{SO}_3^{2-}) = \frac{C^0(\text{SO}_3^{2-})}{f_{\text{экв.}}(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{0.032 \text{ моль/л}}{1/2} = 0.064 \text{ моль/л}$$

$$C_T^0(1/5\text{MnO}_4^-) = \frac{C^0(\text{MnO}_4^-)}{f_{\text{экв.}}(\text{MnO}_4^-)} = \frac{0.01324 \text{ моль/л}}{1/5} = 0.06620 \text{ моль/л}$$

Вычислим степень оттитрованности:

$$\tau = \frac{C_T^0(1/5\text{MnO}_4^-) \cdot V_T}{C_X^0(1/2\text{SO}_3^{2-}) \cdot V_X} = \frac{0.06620 \text{ моль/л} \cdot 13.95 \text{ мл}}{0.064 \text{ моль/л} \cdot 25.00 \text{ мл}} = 0.57718125 \cong 0.58.$$

Раствор недотитрован.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .

Сопряженная ОВ пара:  $\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ .

Уравнение Нернста для присутствующей в растворе ОВ пары:

$$E_{\text{равн.}} = E_1^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_3^{2-}) + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} \right).$$

Подставим в него известные формулы для расчета концентраций в растворе различных частиц и вычислим его значение:

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{X}]_{\tau < 1} = C^0(\text{X}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X = C^0(\text{SO}_3^{2-}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{P}]_{\tau < 1} = \frac{p}{x} \cdot C^0(\text{X}) \cdot R_X = C^0(\text{SO}_3^{2-}) \cdot \tau \cdot R_X$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.10 \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{равн.}} &= E_1^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_3^{2-}) + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \left( \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} \right) = \\ &= E_1^0 + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \left( \frac{C^0(\text{SO}_3^{2-}) \cdot \tau \cdot R_X \cdot (0.10)^2}{C^0(\text{SO}_3^{2-}) \cdot (1 - \tau) \cdot R_X} \right) = \\ &= E_1^0 + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \left( \frac{\tau}{(1 - \tau)} \cdot 10^{-2} \right) = -0.108 + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \left( \frac{0.58 \cdot 10^{-2}}{(1 - 0.58)} \right) = \\ &= -0.108 + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg(1.38 \cdot 10^{-2}) = -0.163 \text{ В.} \end{aligned}$$

#### Пример 4.3.1.3.

К 20.00 мл подкисленного раствора (рН = 1.0) нитрита калия с концентрацией  $C^0(\text{NO}_2^-) = 0.028 \text{ моль/л}$  добавили 11.14 мл раствора дихромата калия с концентрацией  $C^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.01675 \text{ моль/л}$ .

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и  $E_{\text{равн.}}$  в полученном растворе.

*Справочные данные:*  $E_1^0(\text{NO}_3^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{NO}_2^-) = +0.835 \text{ В}$ ;  $E_2^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Cr}^{3+}) = +1.330 \text{ В}$ .

Дано:



$$C^0(\text{NO}_3^-) = 0.028 \text{ моль/л}; V_X = 20.00 \text{ мл}; \text{pH} = 1.0$$



$$C^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.01675 \text{ моль/л}; V_T = 11.14 \text{ мл}$$

$$E_1^0(\text{NO}_3^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{NO}_2^-) = +0.835 \text{ В}$$

$$E_2^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Cr}^{3+}) = +1.330 \text{ В}$$

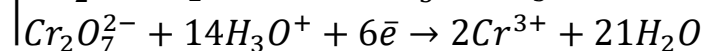
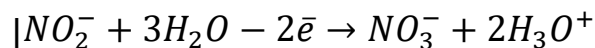
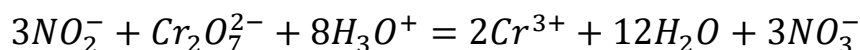
---


$$\tau = ?; E_{\text{равн.}}, [\text{В}] = ?$$



Решение:

При сливании растворов протекают следующие реакции:



$$f_{\text{экв.}}(NO_2^-) = 1/2; f_{\text{экв.}}(NO_3^-) = 1/2; f_{\text{экв.}}(Cr_2O_7^{2-}) = 1/6; f_{\text{экв.}}(Cr^{3+}) = 1/3$$

$$C_X^0(1/2NO_2^-) = \frac{C^0(NO_2^-)}{f_{\text{экв.}}(NO_2^-)} = \frac{0.028 \text{ моль/л}}{1/2} = 0.056 \text{ моль/л}$$

$$C_T^0(1/6Cr_2O_7^{2-}) = \frac{C^0(Cr_2O_7^{2-})}{f_{\text{экв.}}(Cr_2O_7^{2-})} = \frac{0.01675 \text{ моль/л}}{1/6} = 0.1005 \text{ моль/л}$$

Вычислим степень оттитрованности:

$$\tau = \frac{C_T^0(1/6Cr_2O_7^{2-}) \cdot V_T}{C_X^0(1/2NO_2^-) \cdot V_X} = \frac{0.1005 \text{ моль/л} \cdot 11.14 \text{ мл}}{0.056 \text{ моль/л} \cdot 20.00 \text{ мл}} = 0.9996 \cong 1.00.$$

Раствор полностью оттитрован, точка эквивалентности.

Частицы, преобладающие в титруемом растворе:  $Cr^{3+}$ ;  $NO_3^-$ ;  $H_3O^+$ ;  $K^+$ ;  $H_2O$ .

В растворе среди преобладающих частиц в явном виде нет сопряженной ОВ пары. Однако, в условиях равновесия в чрезвычайно малых концентрациях в растворе находятся все формы обеих сопряженных ОВ пар, но их численные значения неизвестны. Поэтому для вычисления равновесного потенциала в точке эквивалентности необходимо прибегнуть к сложению уравнений Нернста для обеих сопряженных ОВ пар, предварительно домножив их на необходимое число электронов:

$$E_{\text{равн.}} = E_1^0 + \frac{0.0592}{2} \cdot \lg \left( \frac{[NO_3^-] \cdot [H_3O^+]^2}{[NO_2^-]} \right) \quad \left| \times 2 \right.$$

$$+ E_{\text{равн.}} = E_2^0 + \frac{0.0592}{6} \cdot \lg \left( \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right) \quad \left| \times 6 \right.$$

$$8 \cdot E_{\text{равн.}} = 2 \cdot E_1^0 + 6 \cdot E_2^0 + 0.0592 \cdot \lg \left( \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [NO_3^-]}{[Cr^{3+}]^2 \cdot [NO_2^-]} \cdot [H_3O^+]^{16} \right).$$

Согласно стехиометрическим коэффициентам из уравнения реакции, в точке эквивалентности имеем:

$$3 \cdot [Cr_2O_7^{2-}] = [NO_2^-]; [Cr_2O_7^{2-}] = 1/3 \cdot [NO_2^-]$$

$$3 \cdot [Cr^{3+}] = 2 \cdot [NO_3^-]; [NO_3^-] = 3/2 \cdot [Cr^{3+}]$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{равн.}} &= \frac{2 \cdot E_1^0 + 6 \cdot E_2^0}{8} + \frac{0.0592}{8} \cdot \lg \left( \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [NO_3^-]}{[Cr^{3+}]^2 \cdot [NO_2^-]} \cdot [H_3O^+]^{16} \right) = \\
 &= \frac{2 \cdot E_1^0 + 6 \cdot E_2^0}{8} + \frac{0.0592}{8} \cdot \lg \left( \frac{1/3 \cdot [NO_2^-] \cdot 3/2 \cdot [Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]^2 \cdot [NO_2^-]} \cdot [H_3O^+]^{16} \right) = \\
 &= \frac{2 \cdot E_1^0 + 6 \cdot E_2^0}{8} + \frac{0.0592}{8} \cdot \lg \left( \frac{[H_3O^+]^{16}}{2 \cdot [Cr^{3+}]} \right).
 \end{aligned}$$

Подставим в полученное выражение формулы для расчета концентрации  $Cr^{3+}$  и вычислим его значение:

$$\begin{aligned}
 [Cr^{3+}] &= [P]_{\tau=1} = \frac{p}{x} \cdot C^0(X) \cdot R_X = \frac{2}{3} \cdot C^0(NO_2^-) \cdot R_X \\
 R_X &= \frac{V_X}{V_X + V_T} = \frac{20.00 \text{ мл}}{20.00 \text{ мл} + 11.14 \text{ мл}} = 0.6423 \\
 E_{\text{равн.}} &= \frac{2 \cdot E_1^0 + 6 \cdot E_2^0}{8} + \frac{0.0592}{8} \cdot \lg \left( \frac{(10^{-pH})^{16}}{2 \cdot \frac{2}{3} \cdot C^0(NO_2^-) \cdot R_X} \right) = \\
 &= \frac{2 \cdot (+0.835) + 6 \cdot (+1.330)}{8} + \frac{0.0592}{8} \cdot \lg \left( \frac{10^{-16}}{2 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0.028 \cdot 0.6423} \right) = \\
 &= +1.206 + \frac{0.0592}{8} \cdot \lg(4.17 \cdot 10^{-15}) = +1.100 \text{ В.}
 \end{aligned}$$

#### 4.3.2. Задания для самостоятельного решения

Условие для задач №№ 41 – 70, приведенных в таблице ниже:

«В ходе титрования к раствору определяемого компонента **X** объемом  $V_X$  и концентрацией  $C^0(X)$  добавили раствор титранта **T** с концентрацией  $C^0(T)$ . Титрование проводят при указанном **pH** или концентрации кислоты/основания.

Напишите уравнения титриметрических реакций и укажите частицы, преобладающие в титруемом растворе. Рассчитайте степень оттитрованности и  $E_{\text{равн.}}$  в полученном растворе.

Все справочные данные приведены в приложении данного пособия».

Таблица 14. Задания для самостоятельного решения

№	X	$C^0(X)$ , моль/л	$V_X$ , мл	pH или C в моль/л	T	$C^0(T)$ , моль/л	$V_T$ , мл
41	$Fe^{2+}$	0.10	10.00	2.0	$MnO_4^-$	0.02000	8.00
42	$Fe^{2+}$	0.10	10.00	1.0	$MnO_4^-$	0.02000	10.00
43	$Fe^{2+}$	0.050	10.00	$[H_3O^+] = 2.0 \cdot 10^{-1}$	$MnO_4^-$	0.02000	6.00
44	$Fe^{2+}$	0.20	10.00	$C(H_2SO_4) = 0.10$	$Cr_2O_7^{2-}$	0.04000	7.50

№	X	C <sup>0</sup> (X), моль/л	V <sub>X</sub> , мл	pH или C <sub>B</sub> моль/л	T	C <sup>0</sup> (T), моль/л	V <sub>T</sub> , мл
45	Fe <sup>2+</sup>	0.12	20.00	2.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.02000	20.00
46	Fe <sup>2+</sup>	0.12	10.00	1.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.02000	12.00
47	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.10	10.00	9.0	I <sub>2</sub>	0.1000	7.50
48	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.10	20.00	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] = 5.0 · 10 <sup>-9</sup>	I <sub>2</sub>	0.1000	20.00
49	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.050	10.00	8.0	I <sub>2</sub>	0.05000	12.00
50	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.050	10.00	1.0	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.02000	6.00
51	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.050	10.00	2.0	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.01000	20.00
52	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.025	12.00	0.0	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.01560	10.00
53	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.020	10.00	C(HClO <sub>4</sub> ) = 0.20	Ce <sup>4+</sup>	0.02000	15.00
54	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.012	10.00	1.0	Ce <sup>4+</sup>	0.04800	5.00
55	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.010	8.00	2.0	Ce <sup>4+</sup>	0.01500	16.00
56	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.010	10.00	2.0	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.01000	3.00
57	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.020	10.00	C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0.50	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.01000	8.00
58	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.030	12.00	C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0.050	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.01500	13.44
59	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.020	10.00	1.0	Fe <sup>2+</sup>	0.1000	5.00
60	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.024	10.00	2.0	Fe <sup>2+</sup>	0.06000	20.00
61	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.020	10.00	1.0	Fe <sup>2+</sup>	0.1500	10.00
62	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.020	10.00	2.0	Fe <sup>2+</sup>	0.1000	6.00
63	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.020	10.00	1.0	Fe <sup>2+</sup>	0.1200	10.00
64	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.025	8.00	C(HClO <sub>4</sub> ) = 0.10	Fe <sup>2+</sup>	0.08000	19.50
65	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.040	8.00	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] = 5.5 · 10 <sup>-2</sup>	Ce <sup>4+</sup>	0.06000	8.96
66	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.030	20.00	1.0	Ce <sup>4+</sup>	0.12000	10.00
67	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.028	5.00	1.5	Ce <sup>4+</sup>	0.02100	18.00
68	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	0.10	10.00	2.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.02000	7.00
69	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	0.12	20.00	1.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.02500	16.00
70	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	0.050	10.00	C(HClO <sub>4</sub> ) = 0.10	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0.01250	8.40

## 5. ОБРАБОТКА И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### 5.1. Решение типовых задач

#### Пример 5.1.1.

При выполнении анализа раствора, содержащего Fe(II) были получены следующие результаты параллельных определений содержания ионов железа ( $\text{мг/мл}$ ): 45.5; 44.5; 45.1; 45.0; 45.8.

Выполните полную обработку полученных результатов. Приведите полную запись результата анализа и оцените абсолютную и относительную погрешности анализа.

Решение:

Отметим, что по условию задания воспроизводимость методики анализа не указана. Этот случай часто встречается в аналитической практике для вновь разрабатываемых методик анализа.

Перед обработкой результатов анализа оценим наличие грубых ошибок по Q-критерию. Расположим экспериментальные данные в порядке возрастания величин:

44.5; 45.0; 45.1; 45.5; 45.8.

Сомнительным является результат 44.5. Рассчитаем экспериментальное значение критерия для одного максимально выделяющегося крайнего значения:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{|T_2 - T_1|}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}} = \frac{45.0 - 44.5}{45.8 - 44.5} = \frac{0.5}{1.3} = 0.385.$$

$Q_{\text{табл.}}(P = 0.95; n = 5) = 0.710$ . Поскольку  $Q_{\text{эксп.}} < Q_{\text{табл.}}$ , то значение 44.5 не является грубой ошибкой. Все данные следует включать в дальнейшие расчеты.

Вычислим выборочное среднее значение:

$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n} = \frac{44.5 + 45.0 + 45.1 + 45.5 + 45.8}{5} = 45.18 \text{ мг/мл} \cong 45.2 \text{ мг/мл}.$$

Отметим, что среднее значение должно быть записано с такой же точностью, что и результаты параллельных определений. То есть количество десятичных знаков в выборочном среднем значении должно быть таким же, как и в значениях единичных измерений.

Найдем стандартное отклонение единичного значения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.7^2 + 0.2^2 + 0.1^2 + 0.3^2 + 0.6^2}{5-1}} = 0.4975 \text{ МГ/Л} \cong \cong 0.50 \text{ МГ/МЛ.}$$

При расчете значений стандартного и относительного стандартного отклонений в ответе следует оставлять две значащие цифры.

Вычислим доверительный интервал среднего, принимая  $t_{\text{табл.}}(P = 0.95; f = 4)$

$$\Delta T = \frac{t_{P; f} \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2.776 \cdot 0.50}{\sqrt{5}} = 0.6207 \text{ МГ/МЛ} \cong 0.6 \text{ МГ/МЛ.}$$

Доверительный интервал показывает «разброс» последней цифры в среднем (в редких случаях последних двух цифр), поэтому в нем должно быть столько же десятичных знаков, как и в среднем значении.

Результат анализа следует представить в следующем виде:

$$T(\text{Fe}) = (45.2 \pm 0.6) \text{ МГ/МЛ} (P = 0.95; n = 5).$$

Оценим абсолютную и относительную случайные погрешности анализа:

$$\Delta = \Delta T = 0.6 \text{ МГ/МЛ}$$

$$\Delta_r = \frac{\Delta}{\bar{T}} = \frac{0.6 \text{ МГ/МЛ}}{45.2 \text{ МГ/МЛ}} \cdot 10^2\% = 1.3274\% \cong 1.3\%.$$

### Пример 5.1.2.

При использовании методики анализа с  $S_r = 0.0060$  получены следующие результаты определения углерода в чугуне (%): 2.14; 2.10; 2.12; 2.25; 2.13; 2.10.

Выполните полную обработку полученных результатов. Приведите полную запись результата анализа и оцените абсолютную и относительную погрешности анализа.

Решение:

Проверим наличие грубых ошибок в исходных (первичных) данных по Q-критерию (см. *Пример 5.1.1.*). Наибольшее сомнение вызывает результат 2.25%.

$$Q_{\text{эксп.}} = \frac{2.25 - 2.14}{2.25 - 2.10} = \frac{0.11}{0.15} = 0.733.$$

Сравним с  $Q_{\text{табл.}}(P = 0.95; n = 6) = 0.625$ . Поскольку  $Q_{\text{эксп.}} > Q_{\text{табл.}}$ , то значение 2.25 является грубой ошибкой (промахом) и это значение из обработки необходимо исключить. Следовательно, необходимо обрабатывать пять параллельных результатов анализа ( $n = 5$ ). Вычисляем среднее арифметическое и стандартное отклонение:

$$\bar{\omega} = 2.12\%; S_{\text{эксп.}} = 0.018\%.$$

Проверим достигнута ли заданная воспроизводимость. Для этого воспользуемся  $\chi^2$ -критерием. Вычисляем  $S_{\text{ожид.}}$ :

$$S_{\text{ожид.}} = S_r \cdot \bar{\omega} = 0.0060 \cdot 2.12 = 0.01272\% \cong 0.013\%$$

$$\frac{S_{\text{эксп.}}^2}{S_{\text{ожид.}}^2} = \frac{(0.018)^2}{(0.013)^2} = 1.917.$$

Полученное значение сравниваем с значением критерия  $\chi^2/f$ :

$$\frac{\chi^2}{f} = \frac{9.488}{4} = 2.372.$$

Поскольку выполняется неравенство

$$\frac{S_{\text{эксп.}}^2}{S_{\text{ожид.}}^2} < \frac{\chi^2}{f},$$

то требуемая воспроизводимость достигнута, и доверительный интервал рассчитывается по уравнению:

$$\Delta\omega = \frac{2 \cdot S_{\text{ожид.}}}{\sqrt{n}} = \frac{2 \cdot 0.013}{\sqrt{5}} = 0.01163\% \approx 0.01\%.$$

Полная запись результатов анализа:

$$\omega(C) = (2.12 \pm 0.01)\% (P = 0.95; n = 5).$$

Погрешность анализа – абсолютная и относительная соответственно равны:

$$\Delta = 0.01\%; \Delta_r = \frac{0.01}{2.12} \cdot 10^2\% = 0.4717\% \cong 0.5\%.$$

### Пример 5.1.3.

При выполнении анализа раствора, содержащего карбонат натрия были получены следующие результаты параллельных определений  $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  ( $\text{мг}/\text{мл}$ ): 50.0; 50.8; 51.2; 51.0; 50.9.

Выполните полную обработку полученных результатов. Приведите полную запись результата анализа и оцените правильность анализа, если действительное значение  $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50.1 \text{ мг}/\text{мл}$ .

Решение:

Оценим наличие промахов по Q-критерию (см. *Пример 5.1.1.*). Сомнительным является результат  $50.0 \text{ мг}/\text{мл}$ . Рассчитаем  $Q_{\text{эксп.}}$ :

$$Q_{\text{эксп.}} = \frac{50.8 - 50.0}{51.2 - 50.0} = \frac{0.8}{1.2} = 0.667.$$

Сравним с  $Q_{\text{табл.}} (P = 0.95; n = 5) = 0.710$ . Поскольку  $Q_{\text{эксп.}} < Q_{\text{табл.}}$ , то значение  $50.0 \text{ мг}/\text{мл}$  не является грубой ошибкой. Вычисляем среднее значение и стандартное отклонение:

$$\bar{T} = 50.8 \text{ мг/мл}; S = 0.46 \text{ мг/мл}.$$

Оценим доверительный интервал при  $t_{\text{табл.}}(P = 0.95; f = 4) = 2.776$  (см.

*Пример 5.1.1.*):

$$\Delta T = \frac{t_{P;f} \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2.776 \cdot 0.46}{\sqrt{5}} = 0.5711 \text{ мг/мл} \cong 0.6 \text{ мг/мл}.$$

Полная запись результата анализа:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (50.8 \pm 0.6) \text{ мг/мл} (P = 0.95; n = 5).$$

Оценим правильность анализа, используя t-критерий. Вычислим его экспериментальное значение:

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|T_{\text{действ.}} - \bar{T}| \cdot \sqrt{n}}{S} = \frac{|50.1 - 50.8| \cdot \sqrt{5}}{0.46} = 3.403.$$

$t_{\text{табл.}}(P = 0.95; f = 4) = 2.776$ . Поскольку  $t_{\text{эксп.}} > t_{\text{табл.}}$ , результат анализа содержит систематическую погрешность. Вычислим абсолютную и систематическую погрешность:

$$\Delta_0 = |T_{\text{действ.}} - \bar{T}| = |50.1 - 50.8| = 0.7 \text{ мг/мл}$$

$$\Delta_{0r} = \frac{|T_{\text{действ.}} - \bar{T}|}{T_{\text{действ.}}} \cdot 10^2\% = \frac{0.7}{50.1} \cdot 10^2 = 1.39721\% \cong 1.4\%.$$

Отметим, что, когда  $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$ , то систематическая погрешность на фоне случайной не выявлена, и рассчитывать численные значения  $\Delta_0$  и  $\Delta_{0r}$  – не имеет смысла.

### Пример 5.1.4.

При определении содержания меди в смеси солей двумя методами были получены следующие результаты  $\omega(\text{Cu})$  (%):

I выборка: 21.4; 21.7; 22.2; 21.5; 21.2.

II выборка: 21.2; 21.5; 21.7; 23.3; 21.2.

Выполните полную обработку полученных результатов. Приведите полную запись результата анализа. Значимо ли расхождение между результатами анализа, полученными разными методами?

Решение:

Обработка первой выборки:

21.2; 21.4; 21.5; 21.7; 22.2.

Сомнительный результат 22.2:

$$Q_{\text{эксп.}} = \frac{\omega_5 - \omega_4}{\omega_{\text{max}} - \omega_{\text{min}}} = \frac{22.2 - 21.7}{22.2 - 21.2} = \frac{0.5}{1.0} = 0.500.$$

$Q_{\text{табл.}} = 0.710$  ( $P = 0.95; n = 5$ ).  $Q_{\text{эксп.}} < Q_{\text{табл.}}$  – значение 22.2 не является грубой ошибкой.

Обработка второй выборки.

Сомнительный результат 23.3:

$$Q_{\text{эксп.}} = \frac{23.3 - 21.7}{23.3 - 21.2} = \frac{1.6}{2.1} = 0.762.$$

$Q_{\text{табл.}} = 0.710$  ( $P = 0.95; n = 5$ ). Так как  $Q_{\text{эксп.}} > Q_{\text{табл.}}$ , значение 23.3 – промах. Это значение необходимо исключить из последующих вычислений, теперь  $n_2 =$

Найдем средние значения и стандартные отклонения в обеих выборках:

$$\bar{\omega}_1 = 21.6\%; S_1 = 0.38\%;$$

$$\bar{\omega}_2 = 21.4\%; S_2 = 0.24\%.$$

Найдем доверительный интервал, учитывая, что  $t_{\text{табл.}}(P = 0.95; f = 4) = 2.776$  и  $t_{\text{табл.}}(P = 0.95; f = 3) = 3.182$ :

$$\Delta\omega_1 = \frac{t_{(P,f)} \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2.776 \cdot 0.38}{\sqrt{5}} = 0.4718\% \cong 0.5\%$$

$$\Delta\omega_2 = \frac{t_{(P,f)} \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{3.182 \cdot 0.24}{\sqrt{4}} = 0.3818\% \cong 0.4\%.$$

Для того чтобы выяснить значимо ли расхождение между результатами двух выборок следует использовать критерий Фишера для проверки однородности дисперсий и t-критерий для проверки принадлежности средних одной генеральной совокупности. Найдем отношение выборочных дисперсий (большее стандартное отклонение должно находиться в числителе):

$$F_{\text{эксп.}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0.38^2}{0.24^2} = 2.507.$$

Сравним  $F_{\text{эксп.}}$  и  $F_{\text{табл.}}(P = 0.95; f_1 = 4; f_2 = 3) = 9.117$ . Поскольку  $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{табл.}}$ , то воспроизводимость в обеих выборках неразличима.

Вычислим предварительно средневзвешенное стандартное отклонение по уравнению:

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{0.38^2 \cdot 4 + 0.24^2 \cdot 3}{5 + 4 - 2}} \cong 0.33\%.$$

Найдем расхождение между средними результатами двух выборок по t-критерию:

$$t_{\text{эксп.}} = \frac{|\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2|}{\bar{S}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|21.6 - 21.4|}{0.33} \cdot \sqrt{\frac{5 \cdot 4}{5 + 4}} = 0.903.$$



Сравним с  $t_{\text{табл.}}(P = 0.95; f = n_1 + n_2 - 2 = 7) = 2.365$ . Поскольку  $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{табл.}}$ , расхождение между средними результатами незначимо. Обе выборки можно считать принадлежащими к одной генеральной совокупности. Объединяя их, получим:

$$\bar{\omega}_{\text{общ.}} = \frac{\bar{\omega}_1 + \bar{\omega}_2}{2} = \frac{21.6 + 21.4}{2} = 21.5\%.$$

$$\Delta\omega_{\text{общ.}} = \frac{t_{(P=0.95; f=7)} \cdot \bar{S}}{\sqrt{n}} = \frac{2.365 \cdot 0.33}{\sqrt{9}} = 0.26015\% \approx 0.3\%.$$

Таким образом, различие между выборками – незначимо, а полная запись результатов анализа объединенных выборок выглядит следующим образом:

$$\omega(\text{Cu}) = (21.5 \pm 0.3) \% (P = 0.95; n = 9).$$

### Пример 5.1.5.

При определении содержания меди в смеси солей получены следующие результаты параллельных определений  $\omega_{\text{Cu}}$ , %: 21.2; 21.5; 21.7; 21.2.

Какое число параллельных определений надо выполнить, чтобы погрешность анализа уменьшить на 75%?

Решение:

См. Пример 5.1.4., II выборка:

$$\bar{\omega} = 21.4\%; S = 0.24\%; \Delta\omega = 0.4\%.$$

В уравнении для расчета доверительного интервала (абсолютной погрешности) содержится три одновременно изменяющиеся величины – коэффициент Стьюдента, число измерений и стандартное отклонение:

$$\Delta = \Delta\omega = \frac{t_{(P=0.95; f)} \cdot S_{\text{эксп.}}}{\sqrt{n}}.$$

Для упрощения примем, что стандартное отклонение при увеличении числа измерений практически не изменяется. Далее в таблице методом подбора, найдем такие значения  $t(P = 0.95; f_{\text{новое}})$  и  $n_{\text{новое}}$ , чтобы новая погрешность анализа оказалась в 4 раза меньше исходной:

$$\Delta\omega_{\text{новое}} = \Delta\omega - 75\% = 0.4 \cdot 0.25 = 0.1\%$$

$$\Delta\omega_{\text{новое}} = \frac{t_{(P=0.95; f_{\text{новое}})} \cdot S_{\text{эксп.}}}{\sqrt{n_{\text{новое}}}} = 0.1\%$$

$$\frac{\sqrt{n_{\text{новое}}}}{t_{(P=0.95; f_{\text{новое}})}} = \frac{S}{\Delta\omega_{\text{новое}}} = \frac{0.24}{0.1} = 2.4.$$

Таблица 15. Данные для метода подбора приемлемой погрешности

n	T	$\frac{\sqrt{n_{\text{новое}}}}{t_{(P=0.95; f_{\text{новое}})}}$
5	2.776	0.805
6	2.571	0.953
7	2.447	1.081
8	2.365	1.196
9	2.306	1.301
10	2.262	1.398
11	2.228	1.489
12	2.201	1.574
13	2.179	1.655
14	2.160	1.732
15	2.145	1.806
16	2.131	1.877
17	2.120	1.945
18	2.110	2.011
19	2.101	2.075
20	2.093	2.137
21	2.086	2.197
22	2.080	2.255
23	2.074	2.313
24	2.069	2.368
25	2.064	2.423

Значению отношения 2.42, соответствует 25 параллельных измерений. Проверим абсолютную погрешность при  $n = 25$ :

$$\Delta = \Delta\omega = \frac{2.064 \cdot 0.24}{\sqrt{25}} = 0.099072\% \cong 0.1\%.$$

Следовательно, чтобы снизить погрешность анализа на 75% необходимо провести 25 параллельных определений.

## 5.2. Задания для самостоятельного решения

1. Выполните обработку результатов единичных определений. Приведите полную запись результата анализа и оцените погрешность анализа.

Таблица 16. Задания для самостоятельного решения

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
1	37.2	36.7	37.2	37.5	37.9	38.0
2	25.0	25.2	25.4	26.0	25.7	26.2
3	15.8	15.7	16.0	16.8	15.5	15.8
4	49.8	49.5	50.0	49.1	50.3	–
5	100.1	100.0	100.5	101.0	100.3	–

2. Выполните обработку результатов единичных определений. Приведите полную запись результата анализа и оцените воспроизводимость и погрешность анализа.

Таблица 17. Задания для самостоятельного решения

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	S <sub>r</sub>
6	28.1	28.5	29.0	28.1	28.6	28.3	0.0052
7	78	75	76	73	76	–	0.020
8	12.8	12.0	12.9	12.6	12.7	–	0.0084
9	20.6	20.5	20.2	21.2	20.4	–	0.0053
10	19	16	18	26	20	17	0.086

3. Выполните обработку результатов единичных определений. Оцените с помощью статистических критериев правильность выполнения анализа и приведите полную запись его результата.

Таблица 18. Задания для самостоятельного решения

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>действ.</sub>	S <sub>r</sub>
11	10.1	10.5	10.3	11.2	10.2	10.5	10.7	–
12	20.4	20.7	20.5	20.8	21.0	–	20.2	–
13	0.20	0.25	0.23	0.28	0.30	0.27	0.24	–
14	15.6	15.7	15.9	16.0	15.6	16.5	15.3	–
15	51.0	51.8	51.3	51.7	51.1	–	51.3	0.0073

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>действ.</sub>	S <sub>Г</sub>
16	0.30	0.35	0.38	0.40	0.42	0.37	0.32	0.21
17	25.8	25.2	25.5	26.0	25.4	–	26.0	0.018

4. Какое число параллельных определений необходимо выполнить дополнительно, чтобы снизить погрешность анализа вдвое?

Таблица 19. Задания для самостоятельного решения

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
18	10.3	10.5	10.8	11.0	11.3	–
19	12	14	18	10	13	15
20	0.40	0.45	0.50	0.48	0.41	–
21	60.5	60.8	61.2	60.6	61.0	–
22	28	25	30	31	23	27

5. Оцените с помощью статистических критериев, значимо ли расхождение между результатами анализа, полученными двумя методами?

Таблица 20. Задания для самостоятельного решения

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
23	38.2	38.0	37.7	–	–
	37.7	37.6	37.9	–	–
24	18.0	18.5	18.2	18.1	18.7
	19.0	18.8	18.5	18.7	18.9
25	20.6	20.8	21.1	–	–
	20.7	20.2	20.5	20.9	20.4
26	0.70	0.75	0.81	–	–
	0.65	0.70	0.71	–	–
27	51	55	57	53	56
	59	60	63	61	65

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 21. Молярные массы различных веществ

Химическая формула	M, г/моль
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.8
Ba	137.3
Ba(OH) <sub>2</sub>	171.4
BaCl <sub>2</sub>	208.2
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	244.3
Ca	40.08
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	164.1
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	236.2
Ca(OH) <sub>2</sub>	74.09
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128.1
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	146.1
CaCl <sub>2</sub>	111.0
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	219.1
CaCO <sub>3</sub>	100.1
CaO	56.08
CdCl <sub>2</sub>	183.3
CdCO <sub>3</sub>	172.4
CdO	128.4
CH <sub>3</sub> COOH	60.05
Co	58.93
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	183.0
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	291.0
CO <sub>2</sub>	44.01
CoSO <sub>4</sub>	155.0
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	281.1
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294.2
K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	158.3
KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	503.3

Химическая формула	M, г/моль
Cr	52.00
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	392.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152.0
Cu	63.55
CuSO <sub>4</sub>	159.6
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	249.7
Fe	55.85
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	399.9
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	562.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.7
FeSO <sub>4</sub>	151.9
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	278.0
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (щавелевая кислота)	90.04
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126.1
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (янтарная кислота)	118.1
H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (винная кислота)	150.1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.02
H <sub>2</sub> S	34.08
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98.00
HCl	36.46
HClO <sub>4</sub>	100.5
Hg	200.6
HNO <sub>3</sub>	63.01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	286.1
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y·2H <sub>2</sub> O	372.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> S	158.1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136.1
KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (гидрофталат калия)	204.2
KHCO <sub>3</sub>	100.1

Химическая формула	M, г/моль
KI	166.0
KMnO <sub>4</sub>	158.0
KNO <sub>2</sub>	85.11
KOH	56.11
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73.89
Mg	24.31
MgCO <sub>3</sub>	84.32
MgO	40.31
MgSO <sub>4</sub>	120.4
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	246.5
Mn	54.94
MnCl <sub>2</sub>	125.8
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	197.9
MnO <sub>2</sub>	86.94
MnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	277.1
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	201.2
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	381.4
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	134.0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	248.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	126.0
Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	424.1
NaAsO <sub>2</sub>	129.9
NaCN	49.01
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	120.0
NaHCO <sub>3</sub>	84.01
NaNO <sub>2</sub>	69.00
NaOH	40.00
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	482.2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	392.1
Ni	58.71

Химическая формула	М, г/моль
Pb	207.2
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	325.3
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	379.3
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331.2
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	211.6
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	283.7
Zn	65.38
ZnCl <sub>2</sub>	136.3
ZnSO <sub>4</sub>	161.4
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	287.5

Таблица 22. Константы ионизации кислот (при 25°C)

Кислота	Формула	K <sub>A</sub>	pK <sub>A</sub>	
Азидоводородная кислота	HN <sub>3</sub>	2.0·10 <sup>-5</sup>	4.70	
Азотистая кислота	HNO <sub>2</sub>	5.1·10 <sup>-4</sup>	3.29	
Акриловая кислота	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	5.5·10 <sup>-5</sup>	4.26	
Бензойная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6.3·10 <sup>-5</sup>	4.20	
Борная кислота	H[B(OH) <sub>4</sub> ]	K <sub>A1</sub>	7.1·10 <sup>-10</sup>	9.15
		K <sub>A2</sub>	1.8·10 <sup>-13</sup>	12.74
		K <sub>A3</sub>	1.6·10 <sup>-14</sup>	13.80
Валериановая кислота	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	1.4·10 <sup>-5</sup>	4.86	
Винная кислота	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	K <sub>A1</sub>	9.1·10 <sup>-4</sup>	3.04
		K <sub>A2</sub>	4.3·10 <sup>-5</sup>	4.37
Изомасляная кислота	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	1.4·10 <sup>-5</sup>	4.86	
Кротоновая кислота	CH <sub>3</sub> CH=CHCOOH	2.0·10 <sup>-5</sup>	4.69	
Малеиновая кислота	HOOCCH=CHCOOH	K <sub>A1</sub>	1.2·10 <sup>-2</sup>	1.92
		K <sub>A2</sub>	6.0·10 <sup>-7</sup>	6.22
Малоновая кислота	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	K <sub>A1</sub>	4.2·10 <sup>-2</sup>	1.38
		K <sub>A2</sub>	2.1·10 <sup>-6</sup>	5.68
Масляная кислота	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	1.5·10 <sup>-5</sup>	4.82	
Молочная кислота	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	1.4·10 <sup>-4</sup>	3.86	
Муравьиная кислота	HCOOH	1.8·10 <sup>-4</sup>	3.75	



Кислота	Формула		$K_A$	$pK_A$
Мышьяковая кислота	$H_3AsO_4$	$K_{A1}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	2.25
		$K_{A2}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	6.77
		$K_{A3}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$	11.53
Мышьяковистая кислота	$HAsO_2$		$5.9 \cdot 10^{-10}$	9.23
Пропионовая кислота	$CH_3CH_2COOH$		$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.87
Селенистая кислота	$H_2SeO_3$	$K_{A1}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	2.75
		$K_{A2}$	$3.2 \cdot 10^{-9}$	8.50
Селеноводородная кислота	$H_2Se$	$K_{A1}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	3.89
		$K_{A2}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	11.00
Сернистая кислота	$H_2SO_3$	$K_{A1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	1.85
		$K_{A2}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.20
Сероводородная кислота	$H_2S$	$K_{A1}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	6.99
		$K_{A2}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	12.60
Синильная кислота	$HCN$		$5.0 \cdot 10^{-10}$	9.30
Уксусная кислота	$CH_3COOH$		$1.75 \cdot 10^{-5}$	4.76
Угльная кислота	$H_2CO_3$	$K_{A1}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	6.35
		$K_{A2}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	10.32
Фосфорная кислота	$H_3PO_4$	$K_{A1}$	$7.1 \cdot 10^{-3}$	2.15
		$K_{A2}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	7.21
		$K_{A3}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$	12.30
Фтороводородная кислота	$HF$		$6.2 \cdot 10^{-4}$	3.21
орто-Фталевая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$	$K_{A1}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	2.93
		$K_{A2}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	5.41
Щавелевая кислота	$H_2C_2O_4$	$K_{A1}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	1.25
		$K_{A2}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	4.27
Этилендиаминтетрауксусная кислота	$H_4Y$	$K_{A1}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	0.90
		$K_{A2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	1.60
		$K_{A3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	2.00
		$K_{A4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	2.67
		$K_{A5}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	6.16
		$K_{A6}$	$5.5 \cdot 10^{-11}$	10.26
Янтарная кислота	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$K_{A1}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	4.21
		$K_{A2}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$	5.63

Таблица 23. Константы ионизации оснований (при 25°C)

Основание	Формула	К	pK <sub>B</sub>	
Аммиака гидрат	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.76·10 <sup>-5</sup>	4.76	
Бензиламина гидрат	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2.1·10 <sup>-5</sup>	4.67	
Гидразина гидрат	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	K <sub>B1</sub> K <sub>B2</sub>	9.3·10 <sup>-7</sup> 8.4·10 <sup>-16</sup>	6.03 15.08
Гидроксиламина гидрат	NH <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> O	8.9·10 <sup>-9</sup>	8.05	
Диметиламина гидрат	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH·H <sub>2</sub> O	5.4·10 <sup>-4</sup>	3.27	
Метиламина гидрат	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.6·10 <sup>-4</sup>	3.34	
Триметиламина гидрат	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N·H <sub>2</sub> O	6.5·10 <sup>-5</sup>	4.19	
Фенилгидразина гидрат	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.6·10 <sup>-9</sup>	8.80	
Этаноламина гидрат	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.8·10 <sup>-5</sup>	4.75	

Таблица 24. Кислотно-основные индикаторы и интервалы перехода окраски

Индикатор	Интервал ΔpH <sub>Ind</sub>	pT
Метилловый зеленый (МЗ)	0.1 ÷ 2.0	1.05
Ксиленовый синий (КС)	1.2 ÷ 2.8	2.06
Бензиловый оранжевый (БО)	1.9 ÷ 3.3	2.60
2,6-Динитрофенол (ДНФ)	1.7 ÷ 4.4	3.70
Метилловый желтый (МЖ)	2.9 ÷ 4.0	3.25
Метилловый оранжевый (МО)	3.1 ÷ 4.0	3.46
Бромхлорфеноловый синий (БХС)	3.0 ÷ 4.8	3.90
Бромфеноловый синий (БФС)	3.0 ÷ 4.6	4.10
Конго красный (КК)	3.0 ÷ 5.2	4.23
Бромкрезоловый синий (БКС)	3.8 ÷ 5.4	4.90
Метилловый красный (МК)	4.2 ÷ 6.2	5.06
Хлорфеноловый красный (ХФК)	4.8 ÷ 6.6	5.70
Бромфеноловый красный (БФК)	5.0 ÷ 6.8	5.73
Бромкрезоловый пурпурный (БКП)	5.2 ÷ 6.8	6.00
Нитразин желтый (НЖ)	6.0 ÷ 7.0	6.50
Бромтимоловый синий (БТС)	6.0 ÷ 7.6	7.30
Феноловый красный (ФК)	6.8 ÷ 8.4	7.84
Нафтолфталеин (НФ)	7.4 ÷ 8.6	8.12

Индикатор	Интервал $\Delta pH_{Ind}$	pT
Фенолфталеин (ФФ)	8.2 ÷ 10.0	9.53
Тимолфталеин (ТФ)	9.3 ÷ 10.5	9.60
Нильский голубой (НГ)	10.1 ÷ 11.1	10.60
Нафтоловый фиолетовый (НФФ)	10.0 ÷ 12.1	11.08
Тропеолин О	11.1 ÷ 13.0	12.05

Таблица 25. Стандартные потенциалы (при 25°C) окислительно-восстановительных пар (относительно стандартного водородного электрода)

Окисленная форма	$n\bar{e}$	Восстановленная форма	$E^0, В$
$Ag^+$	1	$Ag\downarrow$	+0.799
$AgCl\downarrow$	1	$Ag\downarrow + Cl^-$	+0.222
$AgI\downarrow$	1	$Ag\downarrow + I^-$	-0.152
$Al^{3+}$	3	$Al$	-1.660
$Al(OH)_3\downarrow$	3	$Al + 3OH^-$	-2.290
$H_3AsO_4 + 2H_3O^+$	2	$HAsO_2 + 4H_2O$	+0.560
$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	2	$AsO_2^- + 4OH^-$	-0.710
$NaBiO_3\downarrow + 4H^+$	2	$BiO + Na^+ + 2H_2O$	>+1.800
$Br_2$	2	$2Br^-$	+1.087
$2HBrO + 2H^+$	2	$Br_2 + 2H_2O$	+1.600
$2BrO_3^- + 12H_3O^+$	10	$Br_2 + 18H_2O$	+1.482
$CO_2 + 2H_3O^+$	2	$H_2C_2O_4 + 2H_2O$	-0.490
$HCOO^- + 2H_2O$	2	$HCHO + 3OH^-$	-1.070
$Ca^{2+}$	2	$Ca\downarrow$	-2.790
$Ce^{4+}$	1	$Ce^{3+}$	+1.720
$Cl_2$	2	$2Cl^-$	+1.358
$2ClO^- + 2H_2O$	2	$Cl_2 + 2OH^-$	+0.400
$ClO_3^- + 3H^+$	2	$HClO_2 + H_2O$	+1.210
$ClO_4^- + 2H^+$	2	$ClO_3^- + H_2O$	+1.190
$Co^{3+}$	1	$Co^{2+}$	+1.950
$Co^{3+}$	3	$Co\downarrow$	+0.460
$Co^{2+}$	2	$Co\downarrow$	-0.29

Окисленная форма	nē	Восстановленная форма	E <sup>0</sup> , В
Cr <sup>3+</sup>	1	Cr <sup>2+</sup>	-0.410
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	6	2Cr <sup>3+</sup> + 21H <sub>2</sub> O	+1.330
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	3	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓ + 5OH <sup>-</sup>	-0.130
Cu <sup>2+</sup>	2	Cu↓	+0.345
Cu <sup>2+</sup>	1	Cu <sup>+</sup>	+0.153
Cu <sup>2+</sup> + I <sup>-</sup>	1	CuI <sup>0</sup>	+0.860
Cu <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup>		CuCl <sup>0</sup>	+0.540
CuS↓	2	Cu↓ + S <sup>2-</sup>	-0.700
F <sub>2</sub>	2	2F <sup>-</sup>	+2.770
Fe <sup>3+</sup>	1	Fe <sup>2+</sup>	+0.771
Fe <sup>3+</sup>	3	Fe↓	-0.058
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	1	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0.358
H <sub>2</sub>	2	2H <sup>-</sup>	-2.250
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2	4H <sub>2</sub> O	+1.776
2Hg <sup>2+</sup>	2	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0.907
Hg <sup>2+</sup>	2	Hg↓	+0.850
I <sub>2</sub>	2	2I <sup>-</sup>	+0.536
[I(I) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2	3I <sup>-</sup>	+0.536
2HIO + 2H <sup>+</sup>	2	I <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1.450
2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + I <sup>-</sup> + 12H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	10	[I(I) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + 18H <sub>2</sub> O	+1.195
Mn(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup>	1	Mn <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+1.840
MnO <sub>2</sub> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2	Mn <sup>2+</sup> + 6H <sub>2</sub> O	+1.224
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	5	Mn <sup>2+</sup> + 12H <sub>2</sub> O	+1.507
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.558
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1	NO + 2OH <sup>-</sup>	-0.460
2NO + 4H <sup>+</sup>	4	N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1.680
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	+0.835
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0.010
Ni <sup>2+</sup>	2	Ni↓	-0.228
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup>	4	2H <sub>2</sub> O	+1.229
O <sub>2</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0.695

Окисленная форма	nē	Восстановленная форма	E <sup>0</sup> , В
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.146
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 4H <sup>+</sup>	4	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-0.390
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	-0.108
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	2	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0.930
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2	2SO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>	+0.080
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> ) <sup>2-</sup>	2	2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2.010
S <sub>(ТВ.)</sub>	2	S <sup>2-</sup>	-0.476
S <sub>(ТВ.)</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2	H <sub>2</sub> S + 2H <sub>2</sub> O	+0.142
Sn <sup>4+</sup>	2	Sn <sup>2+</sup>	+0.151
Zn <sup>2+</sup>	2	Zn↓	-0.764

Таблица 26. Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА

Комплексная частиц	β <sub>1</sub>	Ig β <sub>1</sub>
[AgY] <sup>3-</sup>	2.04·10 <sup>7</sup>	7.31
[AlY] <sup>-</sup>	3.16·10 <sup>16</sup>	16.50
[BaY] <sup>2-</sup>	6.03·10 <sup>7</sup>	7.78
[BeY] <sup>2-</sup>	2.51·10 <sup>8</sup>	8.40
[BiY] <sup>-</sup>	2.51·10 <sup>27</sup>	27.40
[CaY] <sup>2-</sup>	3.89·10 <sup>10</sup>	10.59
[CdY] <sup>2-</sup>	2.88·10 <sup>16</sup>	16.46
[CeY] <sup>-</sup>	6.46·10 <sup>15</sup>	15.81
[CoY] <sup>2-</sup>	2.04·10 <sup>16</sup>	16.31
[CoY] <sup>-</sup>	3.98·10 <sup>40</sup>	40.60
[CrY] <sup>-</sup>	2.51·10 <sup>23</sup>	23.40
[CsY] <sup>3-</sup>	1.41	0.15
[CuY] <sup>2-</sup>	6.31·10 <sup>18</sup>	18.80
[FeY] <sup>2-</sup>	1.58·10 <sup>14</sup>	14.20
[FeY] <sup>-</sup>	1.70·10 <sup>24</sup>	24.23
[GaY] <sup>-</sup>	3.16·10 <sup>20</sup>	20.50
[HgY] <sup>2-</sup>	6.31·10 <sup>21</sup>	21.80
[KY] <sup>3-</sup>	9,12	0.96

Комплексная частиц	$\beta_1$	$\lg \beta_1$
$[\text{LaY}]^-$	$3,16 \cdot 10^{15}$	15.50
$[\text{LiY}]^{3-}$	$7.08 \cdot 10^2$	2.85
$[\text{MgY}]^{2-}$	$1.32 \cdot 10^9$	9.12
$[\text{MnY}]^{2-}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	14.04
$[\text{MnY}]^-$	$7.94 \cdot 10^{24}$	24.90
$[\text{NaY}]^{3-}$	$6.17 \cdot 10^1$	1.79
$[\text{NiY}]^{2-}$	$4.17 \cdot 10^{18}$	18.62
$[\text{PbY}]^{2-}$	$1.10 \cdot 10^{18}$	18.04
$[\text{PdY}]^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{18}$	18.50
$[\text{RbY}]^-$	3.89	0.59
$[\text{ScY}]^-$	$1.00 \cdot 10^{23}$	23.00
$[\text{SnY}]^{2-}$	$2.00 \cdot 10^{18}$	18.30
$[\text{SrY}]^{2-}$	$6.31 \cdot 10^8$	8.80
$[\text{ThY}]$	$2.00 \cdot 10^{25}$	25.30
$[\text{TlY}]^{3-}$	$3.39 \cdot 10^6$	6.53
$[\text{TlY}]^-$	$6.31 \cdot 10^{37}$	37.80
$[\text{ZnY}]^{2-}$	$1.82 \cdot 10^{16}$	16.26
$[\text{ZrY}]$	$7.94 \cdot 10^{25}$	25.90

Таблица 27. Мольные доли непротонированного лиганда ЭДТА ( $\text{Y}^{4-}$ ) и преобладающие частицы ЭДТА в растворе при различных значениях рН

рН	$\alpha(\text{Y}^{4-})$	Преобладающая частица в растворе при данном рН
1.0	$9.86 \cdot 10^{-19}$	$\text{H}_5\text{Y}^+$
2.0	$3.07 \cdot 10^{-14}$	$\text{H}_4\text{Y}$
3.0	$2.51 \cdot 10^{-11}$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$
4.0	$3.61 \cdot 10^{-9}$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$
5.0	$3.54 \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$
6.0	$2.25 \cdot 10^{-5}$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$
7.0	$4.80 \cdot 10^{-4}$	$\text{HY}^{3-}$
8.0	$5.39 \cdot 10^{-3}$	$\text{HY}^{3-}$

<b>pH</b>	<b><math>\alpha(Y^{4-})</math></b>	<b>Преобладающая частица в растворе при данном pH</b>
9.0	$5.20 \cdot 10^{-2}$	$HY^{3-}$
10.0	$3.55 \cdot 10^{-1}$	$HY^{3-}$
11.0	$8.46 \cdot 10^{-1}$	$Y^{4-}$
12.0	$9.82 \cdot 10^{-1}$	$Y^{4-}$
13.0	$9.98 \cdot 10^{-1}$	$Y^{4-}$
14.0	1.00	$Y^{4-}$

Таблица 28. Критические значения Q-критерия для различной доверительной вероятности Р и числа параллельных определений n

<b>n</b>	<b>Р</b>		
	<b>0.90</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>
<b>3</b>	0.941	0.970	0.994
<b>4</b>	0.765	0.829	0.926
<b>5</b>	0.642	0.710	0.821
<b>6</b>	0.560	0.625	0.740
<b>7</b>	0.507	0.568	0.680
<b>8</b>	0.468	0.526	0.634
<b>9</b>	0.437	0.493	0.598
<b>10</b>	0.412	0.466	0.568

Таблица 29. Значения коэффициента Стьюдента (t-критерия) для различной доверительной вероятности Р и числа степеней свободы  $f = n - 1$

<b>f</b>	<b>Р</b>		
	<b>0.90</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>
<b>2</b>	2.920	4.303	9.925
<b>3</b>	2.353	3.182	5.841
<b>4</b>	2.132	2.776	4.604
<b>5</b>	2.015	2.571	4.032
<b>6</b>	1.943	2.447	3.707
<b>7</b>	1.895	2.365	3.499
<b>8</b>	1.860	2.306	3.355

<b>f</b>	<b>P</b>		
	<b>0.90</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>
<b>9</b>	1.833	2.262	3.250
<b>10</b>	1.812	2.228	3.169
<b>11</b>	1.796	2.201	3.106
<b>12</b>	1.782	2.179	3.055
<b>13</b>	1.771	2.160	3.012
<b>14</b>	1.761	2.145	2.977
<b>15</b>	1.753	2.131	2.947
<b>16</b>	1.746	2.120	2.921
<b>17</b>	1.740	2.110	2.898
<b>18</b>	1.734	2.101	2.878
<b>19</b>	1.729	2.093	2.861
<b>20</b>	1.725	2.086	2.845
<b>21</b>	1.721	2.080	2.831
<b>22</b>	1.717	2.074	2.819
<b>23</b>	1.714	2.069	2.807
<b>24</b>	1.711	2.064	2.797
<b>25</b>	1.708	2.060	2.787
<b>26</b>	1.706	2.056	2.779
<b>27</b>	1.703	2.052	2.771
<b>28</b>	1.701	2.048	2.763
<b>29</b>	1.699	2.045	2.756
<b>30</b>	1.697	2.042	2.750
<b>31</b>	1.696	2.040	2.744
<b>32</b>	1.694	2.037	2.738
<b>33</b>	1.692	2.035	2.733
<b>34</b>	1.691	2.032	2.728
<b>35</b>	1.690	2.030	2.724
<b>36</b>	1.688	2.028	2.719
<b>37</b>	1.687	2.026	2.715
<b>38</b>	1.686	2.024	2.712



Таблица 30. Значения  $\chi^2$ -критерия для различной доверительной вероятности P и числа степеней свободы  $f = n - 1$

f	P		
	0.90	0.95	0.99
1	2.706	3.841	6.635
2	4.605	5.991	9.210
3	6.251	7.815	11.345
4	7.779	9.488	13.277
5	9.236	11.070	15.086
6	10.645	12.592	16.812
7	12.017	14.067	18.475
8	13.362	15.507	20.090
9	14.684	16.919	21.666
10	15.987	18.307	23.209
11	17.275	19.675	24.725
12	18.549	21.026	26.217
13	19.812	22.362	27.688
14	21.064	23.685	29.141
15	22.307	24.996	30.578

Таблица 31. Значения F-критерия для доверительной вероятности P = 0.95 и различных числах степеней свободы двух выборок ( $f_1 = n_1 - 1$ ;  $f_2 = n_2 - 1$ )

f <sub>2</sub>	f <sub>1</sub>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.330	19.353	19.371	19.385	19.396
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978

## ОТВЕТЫ К ЗАДАНИЯМ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

### Раздел 1.2.

Таблица 32. Ответы к заданию на определение количества значащих цифр

Число	Количество значащих цифр
0.09364	4
0.093640	5
0.0009300	4
0.0093	2
58.0093	6
16.443	5
66.000	5
24	2
24.0	3
0.700	3
82.74	4
$82.74 \cdot 10^{-6}$	4
$9.21 \cdot 10^{-3}$	3
0.26007	5
32	2
$0.32 \cdot 10^{-4}$	2
0.0320	3
$320 \cdot 10^{-3}$	3
$3.20 \cdot 10^{-2}$	3
$3.20 \cdot 10^{-3}$	3
$88 \cdot 10^{-3}$	2
$675 \cdot 10^{-2}$	3
$0.675 \cdot 10^{-3}$	3
7.00	3
7.006	4

2. «Сложение/вычитание»:

- а)  $23.16 + 2.000 + 7.38 + 64 - 31.3 = 65.24 \cong 65$ ;  
 б)  $11.32 + 51.0 + 7.8642 - 2.26 - 41 = 26.9242 \cong 27$ ;  
 в)  $0.0316 + 2.377 \cdot 10^{-4} - 2.00 + 0.0087 + 5.2 = 3.2405377 \cong 3.2$ ;  
 г)  $2.016 + 1.32 + 4.227 + 3.0 - 6.567 + 9.1 = 13.096 \cong 13.1$ ;  
 д)  $1.46 + 2.2 - 4.45 \cdot 10^{-4} + 4.001 - 0.0760 = 7.584555 \cong 7.6$ ;  
 е)  $3.0 + 6.72 \cdot 10^{-4} + 0.00411 + 0.000241 - 8.5 \cdot 10^{-5} = 3.004938 \cong 3.0$ ;  
 ж)  $5.392 - 0.2144 + 0.530 + 2.123 - 2.35 + 0.87 = 6.3506 \cong 6.35$ ;  
 з)  $7.6 \cdot 10^{-3} - 4.34 + 1.8 - 3.852 + 0.376 + 23 = 16.9916 \cong 17$ ;  
 и)  $6.7 + 22.8 - 3.06 + 5.48 + 32.48 - 0.342 = 64.058 \cong 64.1$ ;  
 к)  $4.111 + 3.42 \cdot 10^{-4} + 0.075 - 7.40 + 5.00 = 1.786342 \cong 1.79$ .

3. «Умножение/деление»:

- а)  $\frac{43.55 \cdot 3.27 \cdot 12.321}{56.33 \cdot 17.0} = 1.83228572 \cong 1.83$ ;  
 б)  $\frac{0.0024635 \cdot 6.22 \cdot 10^{-2}}{0.8765 \cdot 3.557} = 4.913817367 \cdot 10^{-5} \cong 4.91 \cdot 10^{-5}$ ;  
 в)  $\frac{4.7645 \cdot 10^{-3}}{231.0 \cdot 21} \cdot 11.42 \cdot 10^2 = 1.12143657 \cdot 10^{-3} \cong 1.1 \cdot 10^{-3}$ ;  
 г)  $\frac{2.0032}{32.00 \cdot 0.4000} \cdot 76 = 11.894 \cong 12$ ;  
 д)  $7.331 \cdot 4.100 \cdot 0.2 \cdot 0.0644 \cdot 21.762 \cdot 10^3 = 8424.841619 \cong 8 \cdot 10^3$ ;  
 е)  $\frac{3.4768}{323.72 \cdot 200.0 \cdot 10^{-3}} \cdot 10^2 = 5.370072903 \cong 5.370$ ;  
 ж)  $\frac{0.000222 \cdot 4.941}{0.00400} \cdot 7.011 = 1.92259498 \cong 1.92$ ;  
 з)  $\frac{0.0025000 \cdot 0.30000}{0.0006543 \cdot 2.000} \cdot 6.0001 = 3.438846859 \cong 3.439$ ;  
 и)  $\frac{3.28 \cdot 10^{-3} \cdot 5.71 \cdot 10^2}{0.38 \cdot 3.112} \cdot 0.64 = 1.013600325 \cong 1.0$ ;  
 к)  $2.53 \cdot 6.1000 \cdot 9.792 \cdot 0.001212 \cdot 0.074 = 0.01355364482 \cong 0.014$ .

4. Комбинированные задания:

- а)  $1.41 + 5.21 + 2.03 \cdot 10^{-3} - 0.0820 + \frac{62.77 \cdot 4.40 \cdot 63.331}{202.42 \cdot 76.0} =$   
 $= 6.5_{4003} + 1.13_{6983436} = 7.677013436 \cong 7.7$ ;

$$\begin{aligned}
\text{б)} \quad & \frac{0.000222 \cdot 4.941}{0.00400} \cdot 21.16 - \frac{0.0033265 \cdot 1.050 \cdot 10^{-2}}{0.8621 \cdot 2.142} = \\
& = \mathbf{5.80}_{261158} - 0.0000\mathbf{1891}_{1471123} = 5.802592669 \cong 5.80; \\
\text{в)} \quad & \frac{7.562 \cdot 10^{-3}}{100.5 \cdot 34} \cdot 6.33 \cdot 10^2 + \frac{3.2829}{200.0 \cdot 10^{-3} \cdot 677.09} \cdot 10^{-2} = \\
& = (\mathbf{1.4}_{0086216} + 0.\mathbf{2424}_{271515}) \cdot 10^{-3} = 1.643289312 \cdot 10^{-3} \cong 1.6 \cdot 10^{-3}; \\
\text{г)} \quad & \frac{(1.0121 - 3.005 \cdot 10^{-1})}{20.00 \cdot (0.1500 + 2.34 \cdot 10^{-5})} + 2.00 = \frac{\mathbf{0.7116}}{20.00 \cdot \mathbf{0.1500}_{234}} + 2.00 = \\
& = \mathbf{0.2371}_{630026} + \mathbf{2.00} = 2.237163003 \cong 2.24; \\
\text{д)} \quad & 0.4345 \cdot 22.987 \cdot 10^{-3} + 0.219 \cdot 1.400 \cdot 0.2 = \\
& = (\mathbf{0.9987}_{8515} + \mathbf{6.}_{132}) \cdot 10^{-2} = 7.13078515 \cdot 10^{-2} \cong 7 \cdot 10^{-2}; \\
\text{е)} \quad & \frac{6.3312}{800.0 \cdot 10^{-3} + 307.03} + 7.6 \cdot 10^2 = \frac{\mathbf{6.3312}}{\mathbf{307.83}_{00}} + 7.6 \cdot 10^2 = \\
& = (\mathbf{0.00020567}_{19618} + \mathbf{7.6}) \cdot 10^2 = 7.6002056719618 \cdot 10^2 \cong 7.6 \cdot 10^2; \\
\text{ж)} \quad & \left( 8.702 - \frac{0.00443 \cdot 2.219}{0.00200} \right) \cdot 0.42 = (\mathbf{8.702} - \mathbf{4.91}_{5085}) \cdot \mathbf{0.42} = \\
& = \mathbf{3.786}_{915} \cdot \mathbf{0.42} = 1.5905043 \cong 1.6; \\
\text{з)} \quad & 4.09 \cdot 9.051 - 5.3000 - 0.007337 \cdot 7.682 \cdot 38 = \\
& = \mathbf{37.0}_{1859} - \mathbf{5.3000} - \mathbf{2.1}_{41787692} = 27.57680231 \cong 27.6; \\
\text{и)} \quad & \frac{(0.0078000 + 0.20000) \cdot 4.807 \cdot 10^3}{(909.0410 + 89.00000 + 0.8007)} = \frac{\mathbf{0.2078}_{00} \cdot \mathbf{4.807} \cdot 10^3}{\mathbf{998.8417}_0} = \\
& = 1000052961 \cong 1.000; \\
\text{к)} \quad & \frac{6.44 \cdot 10^{-3} \cdot 3.52 \cdot 10^2}{0.53 \cdot 4.112} + 0.13 = \mathbf{1.0}_{40158579} + \mathbf{0.13} = 1.170158579 \cong \\
& \cong 1.2.
\end{aligned}$$

### Раздел 2.1.2.

- 1)  $V = 28$  мл;
- 2)  $V = 5.7$  мл;
- 3)  $V = 3.9$  мл;
- 4)  $C(\text{HCl}) = 0.51$  моль/л;
- 5)  $V = 84$  мл;
- 6)  $V = 8.1$  мл;
- 7)  $V = 33$  мл;
- 8)  $V = 9.1$  мл;
- 9)  $V = 5.27$  мл;
- 10)  $V = 19.5$  мл;
- 11)  $V = 12.0$  мл;

- 12)  $V(\text{HCl}) = 400 \text{ мл}$ ,  $V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл}$ ;
- 13)  $V = 40 \text{ мл}$ ;
- 14) до  $V_{\text{раствора}} = 1.0 \text{ л}$ ;
- 15)  $m = 1.7 \text{ г}$ ;
- 16)  $m = 3.9 \text{ г}$ ;
- 17)  $m = 5.0 \text{ г}$ ;
- 18)  $m = 0.18 \text{ г}$ ;
- 19)  $m = 0.92 \text{ г}$ ;
- 20)  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05000 \text{ моль/л}$ ,  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.904 \text{ мг/мл}$ ;
- 21)  $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.04884 \text{ моль/л}$ ,  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.09768 \text{ моль/л}$ ;
- 22)  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.09141 \text{ моль/л}$ ,  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 9.196 \text{ мг/мл}$ ;
- 23)  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1926 \text{ моль/л}$ ;
- 24)  $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.08633 \text{ моль/л}$ ;
- 25)  $C(\text{CO}_3^{2-}) = 0.05740 \text{ моль/л}$ ;
- 26)  $C(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}) = 0.02301 \text{ моль/л}$ ;
- 27)  $C(\frac{1}{2}\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = 0.1054 \text{ моль/л}$ ;
- 28)  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.04717 \text{ моль/л}$ ,  $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5.000 \text{ мг/мл}$ ;
- 29)  $C(\text{Li}^+) = 0.01083 \text{ моль/л}$ ;
- 30)  $C(\text{Na}^+) = 0.2020 \text{ моль/л}$ .

### Раздел 2.2.2.

- 31)  $\tau = 0.80$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.07 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 1.97$ ;
- 32)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 7.00$ ;
- 33)  $\tau = 1.29$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.37 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 11.63$ ;
- 34)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 7.00$ ;
- 35)  $\tau = 1.23$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.27 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 11.64$ ;
- 36)  $\tau = 0.86$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 2.69$ ;
- 37)  $\tau = 0.50$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.33 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 12.13$ ;
- 38)  $\tau = 1.13$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.70 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 2.77$ ;
- 39)  $\tau = 0.90$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.25 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 11.03$ ;
- 40)  $\tau = 1.11$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 2.94$ ;
- 41)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 7.00$ ;
- 42)  $\tau = 0.58$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.38 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 2.03$ ;
- 43)  $\tau = 1.21$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.26 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 11.49$ ;
- 44)  $\tau = 0.94$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.71 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 10.77$ ;
- 45)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 7.00$ ;
- 46)  $\tau = 1.16$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.03 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$ ,  $\text{pH} = 11.15$ ;

- 47)  $\tau = 0.97$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.19 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6.21;  
48)  $\tau = 1.25$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.33 \cdot 10^{-12}$  моль/л, pH = 11.27;  
49)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.80 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.55;  
50)  $\tau = 0.66$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.63 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.58;  
51)  $\tau = 0.84$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.86 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.54;  
52)  $\tau = 0.89$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.80 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.17;  
53)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.36 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.87;  
54)  $\tau = 1.21$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.96 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.71;  
55)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.91 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6.31;  
56)  $\tau = 0.95$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.52 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.45;  
57)  $\tau = 1.13$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.31 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.88;  
58)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.29 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.64;  
59)  $\tau = 1.55$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.50 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.26;  
60)  $\tau = 0.81$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.58 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.34;  
61)  $\tau = 1.44$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.72 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH = 4.77;  
62)  $\tau = 0.78$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.19 \cdot 10^{-2}$  моль/л, pH = 1.93;  
63)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.52 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.12;  
64)  $\tau = 1.50$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.74 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH = 4.76;  
65)  $\tau = 0.82$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.59 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.18;  
66)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.39 \cdot 10^{-9}$  моль/л, pH = 8.62;  
67)  $\tau = 0.65$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.13 \cdot 10^{-2}$  моль/л, pH = 1.67;  
68)  $\tau = 1.28$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.89 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH = 4.41;  
69)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.02 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.10;  
70)  $\tau = 1.64$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.76 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.11;  
71)  $\tau = 0.80$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-2}$  моль/л, pH = 2.00;  
72)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.19 \cdot 10^{-9}$  моль/л, pH = 8.66;  
73)  $\tau = 1.34$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.07 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.97;  
74)  $\tau = 0.80$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.02 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.10;  
75)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.54 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.81;  
76)  $\tau = 1.44$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.96 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.30;  
77)  $\tau = 0.78$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-12}$  моль/л, pH = 12.00;  
78)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.08 \cdot 10^{-9}$  моль/л, pH = 8.97;  
79)  $\tau = 1.50$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.12 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.95;  
80)  $\tau = 0.82$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.80 \cdot 10^{-13}$  моль/л, pH = 12.01;  
81)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.75 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.76;  
82)  $\tau = 0.65$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.52 \cdot 10^{-13}$  моль/л, pH = 12.34;  
83)  $\tau = 1.28$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.19 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.66;

- 84)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.43 \cdot 10^{-12}$  моль/л, pH = 11.03;  
85)  $\tau = 1.42$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.76 \cdot 10^{-9}$  моль/л, pH = 8.11;  
86)  $\tau = 0.75$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.91 \cdot 10^{-13}$  моль/л, pH = 12.10;  
87)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.86 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH = 4.73;  
88)  $\tau = 1.60$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.63 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.06;  
89)  $\tau = 0.78$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.28 \cdot 10^{-13}$  моль/л, pH = 12.20;  
90)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.11 \cdot 10^{-11}$  моль/л, pH = 10.96;  
91)  $\tau = 0.88$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.68 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.01;  
92)  $\tau = 1.53$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.50 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.26;  
93)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.10 \cdot 10^{-5}$  моль/л, pH = 4.68;  
94)  $\tau = 1.82$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.36 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.87;  
95)  $\tau = 1.48$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.72 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.17;  
96)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.76 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.75;  
97)  $\tau = 2.20$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.71 \cdot 10^{-13}$  моль/л, pH = 12.11;  
98)  $\tau = 1.23$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.08 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6.68;  
99)  $\tau = 0.77$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.12 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.67;  
100)  $\tau = 1.65$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.34 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.48;  
101)  $\tau = 0.84$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.35 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.87;  
102)  $\tau = 1.32$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.32 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6.88;  
103)  $\tau = 1.40$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.30 \cdot 10^{-8}$  моль/л, pH = 7.03;  
104)  $\tau = 0.88$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.68 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.01;  
105)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.76 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.75;  
106)  $\tau = 1.34$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.32 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6.63;  
107)  $\tau = 1.76$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.43 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.85;  
108)  $\tau = 0.86$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.95 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.53;  
109)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.65 \cdot 10^{-9}$  моль/л, pH = 8.33;  
110)  $\tau = 0.42$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.48 \cdot 10^{-11}$  моль/л, pH = 10.46;  
111)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.38 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.86;  
112)  $\tau = 2.20$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.46 \cdot 10^{-3}$  моль/л, pH = 2.13;  
113)  $\tau = 1.80$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.80 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.74;  
114)  $\tau = 2.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.62 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH = 3.79;  
115)  $\tau = 0.82$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.19 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.66;  
116)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.65 \cdot 10^{-9}$  моль/л, pH = 8.33;  
117)  $\tau = 0.65$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.91 \cdot 10^{-11}$  моль/л, pH = 10.05;  
118)  $\tau = 1.50$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.50 \cdot 10^{-7}$  моль/л, pH = 6.35;  
119)  $\tau = 1.81$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.92 \cdot 10^{-6}$  моль/л, pH = 5.72;  
120)  $\tau = 0.75$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.44 \cdot 10^{-10}$  моль/л, pH = 9.84.

### Раздел 2.3.2.<sup>1</sup>

- 121)  $C_T(\text{HCl}) = 0.082 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 4.9 \text{ г}$ ;  
122)  $C_T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.041 \text{ M}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.77 \text{ г}$ ;  
123)  $C_T(\text{HCl}) = 0.061 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 2.7 \text{ г}$ ;  
124)  $C_T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.015 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 3.7 \text{ г}$ ;  
125)  $C_T(\text{HCl}) = 0.24 \text{ M}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.58 \text{ г}$ ;  
126)  $C_T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.066 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2.1 \text{ г}$ ;  
127)  $C_T(\text{NaOH}) = 0.17 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3.3 \text{ г}$ ;  
128)  $C_T(\text{NaOH}) = 0.11 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 5.6 \text{ г}$ ;  
129)  $C_T(\text{HCl}) = 0.083 \text{ M}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 1.9 \text{ г}$ ;  
130)  $C_T(\text{HCl}) = 0.16 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 2.9 \text{ г}$ ;  
131)  $C_T(\text{HCl}) = 0.075 \text{ M}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 5.4 \text{ г}$ ;  
132)  $C_T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.057 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 5.2 \text{ г}$ ;  
133)  $C_T(\text{HCl}) = 0.12 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.1 \text{ г}$ ;  
134)  $C_T(\text{NaOH}) = 0.040 \text{ M}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.79 \text{ г}$ ;  
135)  $C_T(\text{NaOH}) = 0.082 \text{ M}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.56 \text{ г}$ ;  
136)  $C_T(\text{HCl}) = 0.067 \text{ M}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.77 \text{ г}$ ;  
137)  $C_T(\text{NaOH}) = 0.079 \text{ M}$ ,  $m_{\text{навески}} = 2.1 \text{ г}$ .

### Раздел 2.4.2.

- 138)  $C(\text{CO}_3^{2-}) = 0.09375 \text{ моль/л}$ ,  $C(\text{HCO}_3^-) = 0.06150 \text{ моль/л}$ ;  
139)  $A(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.043 \text{ г/л}$ ,  $A(\text{HClO}_4) = 2.139 \text{ г/л}$ ;  
140)  $\omega(\text{NaOH}) = 78.00\%$ ,  $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 22.00\%$ ;  
141)  $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 67.13 \text{ мг}$ ,  $m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 172.8 \text{ мг}$ ;  
142)  $A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 186.1 \text{ г/л}$ ,  $A(\text{H}_3\text{PO}_4) = 278.9 \text{ г/л}$ ;  
143)  $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 50.01\%$ ,  $\omega(\text{NaOH}) = 49.95\%$ ;  
144)  $T(\text{H}_3\text{PO}_4) = 11.37 \text{ мг/мл}$ ,  $T(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 2.351 \text{ мг/мл}$ ;  
145)  $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 72.00\%$ ,  $\omega(\text{NaHCO}_3) = 10.00\%$ ;  
146)  $A(\text{H}_3\text{PO}_4) = 529.7 \text{ г/л}$ ,  $A(\text{HCl}) = 193.3 \text{ г/л}$ ;  
147)  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.420 \text{ моль/л}$ ,  $C(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1.425 \text{ моль/л}$ ;  
148)  $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 15.00\%$ ,  $\omega(\text{NaHCO}_3) = 15.00\%$ ;  
149)  $\omega(\text{NaOH}) = 85.02\%$ ,  $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 14.94\%$ ;  
150)  $T(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.762 \text{ мг/мл}$ ,  $T(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 3.564 \text{ мг/мл}$ ;  
151)  $C(\text{HCl}) = 0.4632 \text{ моль/л}$ ,  $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4.496 \text{ моль/л}$ ;  
152)  $\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 44.56\%$ ,  $\omega(\text{KHCO}_3) = 13.09\%$ ;

<sup>1</sup> В ответах к задачам из данного раздела при расчете концентрации титранта полагалось, что его объем равен половине вместимости бюретки без округлений ( $V_T = \frac{1}{2}V_B$ ).



153)  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.416$  ммоль,  $n(\text{KOH}) = 1.248$  ммоль.

### Раздел 3.1.2

- 1)  $\tau = 0.80$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 5.33 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 2)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.62 \cdot 10^{-5}$  моль/л;
- 3)  $\tau = 1.14$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.04 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 4)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 5)  $\tau = 1.23$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 2.15 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 6)  $\tau = 1.34$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 1.19 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 7)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 2.35 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 8)  $\tau = 1.13$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.08 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 9)  $\tau = 0.90$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.08 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 10)  $\tau = 1.11$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 2.22 \cdot 10^{-11}$  моль/л;
- 11)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 9.08 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 12)  $\tau = 1.16$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 4.40 \cdot 10^{-14}$  моль/л;
- 13)  $\tau = 1.21$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.45 \cdot 10^{-17}$  моль/л;
- 14)  $\tau = 0.94$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 5.84 \cdot 10^{-4}$  моль/л;
- 15)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 8.07 \cdot 10^{-8}$  моль/л;
- 16)  $\tau = 1.06$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 1.13 \cdot 10^{-11}$  моль/л;
- 17)  $\tau = 0.97$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4.04 \cdot 10^{-4}$  моль/л;
- 18)  $\tau = 1.25$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 1.28 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 19)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 1.92 \cdot 10^{-5}$  моль/л;
- 20)  $\tau = 0.66$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 3.63 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 21)  $\tau = 0.94$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4.92 \cdot 10^{-4}$  моль/л;
- 22)  $\tau = 0.44$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 6.92 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 23)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 1.12 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 24)  $\tau = 1.21$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 9.13 \cdot 10^{-11}$  моль/л;
- 25)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Hg}^{2+}] = 7.57 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 26)  $\tau = 0.95$ ,  $[\text{Hg}^{2+}] = 4.41 \cdot 10^{-4}$  моль/л;
- 27)  $\tau = 1.13$ ,  $[\text{Co}^{2+}] = 1.04 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 28)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4.26 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 29)  $\tau = 1.55$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2.97 \cdot 10^{-16}$  моль/л;
- 30)  $\tau = 0.85$ ,  $[\text{Co}^{2+}] = 2.27 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 31)  $\tau = 0.80$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.91 \cdot 10^{-8}$  моль/л;
- 32)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.62 \cdot 10^{-5}$  моль/л;
- 33)  $\tau = 0.88$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.07 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 34)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-6}$  моль/л;

- 35)  $\tau = 0.78$ ,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1.75 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 36)  $\tau = 1.34$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 4.02 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 37)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 2.35 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 38)  $\tau = 0.82$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 6.41 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 39)  $\tau = 0.90$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.40 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 40)  $\tau = 1.11$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 1.16 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 41)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 9.08 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 42)  $\tau = 0.84$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 3.70 \cdot 10^{-14}$  моль/л;
- 43)  $\tau = 0.72$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 7.84 \cdot 10^{-18}$  моль/л;
- 44)  $\tau = 0.94$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 1.04 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 45)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 8.07 \cdot 10^{-8}$  моль/л;
- 46)  $\tau = 1.06$ ,  $[\text{Ni}^{2+}] = 5.58 \cdot 10^{-4}$  моль/л;
- 47)  $\tau = 0.80$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 6.52 \cdot 10^{-16}$  моль/л;
- 48)  $\tau = 1.25$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 1.88 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 49)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 1.92 \cdot 10^{-5}$  моль/л;
- 50)  $\tau = 0.66$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 6.20 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 51)  $\tau = 0.94$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 3.00 \cdot 10^{-10}$  моль/л;
- 52)  $\tau = 0.89$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 1.05 \cdot 10^{-9}$  моль/л;
- 53)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 7.95 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 54)  $\tau = 1.42$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.96 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 55)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Hg}^{2+}] = 7.57 \cdot 10^{-6}$  моль/л;
- 56)  $\tau = 0.95$ ,  $[\text{Hg}^{2+}] = 9.81 \cdot 10^{-8}$  моль/л;
- 57)  $\tau = 1.13$ ,  $[\text{Co}^{2+}] = 1.31 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 58)  $\tau = 1.00$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4.26 \cdot 10^{-7}$  моль/л;
- 59)  $\tau = 1.24$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2.73 \cdot 10^{-3}$  моль/л;
- 60)  $\tau = 0.85$ ,  $[\text{Co}^{2+}] = 7.69 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

### Раздел 3.2.2.<sup>2</sup>

- 61)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.053$  моль/л,  $m_{\text{St}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 4.1$  г;
- 62)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.052$  моль/л,  $m_{\text{St}}(\text{Zn}) = 0.85$  г;
- 63)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.21$  моль/л,  $m_{\text{смеси}} = 0.97$  г;
- 64)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.064$  моль/л,  $m_{\text{X}}(\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 3.9$  г;
- 65)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.037$  моль/л,  $m_{\text{St}}(\text{Fe}) = 0.64$  г;
- 66)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.026$  моль/л,  $m_{\text{смеси}} = 0.52$  г;
- 67)  $C_{\text{T}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.066$  моль/л,  $m_{\text{смеси}} = 0.61$  г;

<sup>2</sup> В ответах к задачам из данного раздела при расчете концентрации титранта полагалось, что его объем равен половине вместимости бюретки без округлений ( $V_{\text{T}} = \frac{1}{2}V_{\text{Б}}$ ).

- 68)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.041 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{сплава}} = 2.3 \text{ г}$ ;  
 69)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.047 \text{ моль/л}$ ,  $V_X = 7.5 \text{ мл}$ ;  
 70)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.015 \text{ моль/л}$ ,  $V_X = 7.5 \text{ мл}$ ;  
 71)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.044 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 3.4 \text{ г}$ ;  
 72)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.023 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 1.1 \text{ г}$ ;  
 73)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.032 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 1.6 \text{ г}$ ;  
 74)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.054 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.42 \text{ г}$ ;  
 75)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.024 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 1.3 \text{ г}$ ;  
 76)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.018 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Cu}) = 0.73 \text{ г}$ ;  
 77)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.14 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Zn}) = 0.57 \text{ г}$ ;  
 78)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.023 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{сплава}} = 2.0 \text{ г}$ ;  
 79)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.021 \text{ моль/л}$ ,  $m_X(\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 2.7 \text{ г}$ ;  
 80)  $C_T(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0.025 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 1.5 \text{ г}$ .

### Раздел 4.1.2.<sup>3</sup>

- 1)  $C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.17 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 7.1 \text{ г}$ ;  
 2)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.017 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.76 \text{ г}$ ;  
 3)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.065 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.57 \text{ г}$ ;  
 4)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.29 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 1.0 \text{ г}$ ;  
 5)  $C_T(\frac{1}{2}\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]) = 0.052 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{As}_2\text{O}_3) = 0.64 \text{ г}$ ;  
 6)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.021 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.15 \text{ г}$ ;  
 7)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.43 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2.1 \text{ г}$ ;  
 8)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.026 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{сплава}} = 2.8 \text{ г}$ ;  
 9)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.039 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.60 \text{ г}$ ;  
 10)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.034 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.42 \text{ г}$ ;  
 11)  $C_T(\frac{1}{2}\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]) = 0.032 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.93 \text{ г}$ ;  
 12)  $C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.13 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2.7 \text{ г}$ ;  
 13)  $C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.11 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.67 \text{ г}$ ;  
 14)  $C_T(\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}) = 0.051 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.39 \text{ г}$ ;  
 15)  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.0 \text{ г}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.49 \text{ г}$ ;  
 16)  $C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.079 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{техн. ШК}} = 2.8 \text{ г}$ ;  
 17)  $C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.055 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{St}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.1 \text{ г}$ ;  
 18)  $m_{\text{St}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1.2 \text{ г}$ ,  $V_{\text{эл-та}} = 3.5 \text{ мл}$ ;  
 19)  $C_T(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.029 \text{ моль/л}$ ,  $V_{\text{перекиси}} = 0.53 \text{ мл}$ ;  
 20)  $C_T(\frac{1}{2}[\text{I}(\text{I}_2^-)]) = 0.028 \text{ моль/л}$ ,  $m_{\text{смеси}} = 0.61 \text{ г}$ .

<sup>3</sup> В ответах к задачам из данного раздела при расчете концентрации титранта полагалось, что его объем равен половине вместимости бюретки без округлений ( $V_T = \frac{1}{2}V_B$ ).

### Раздел 4.2.2.

- 21)  $\omega(\text{Ca}) = 85.50\%$ ;
- 22)  $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 91.75\%$ ;
- 23)  $\omega(\text{NaNO}_2) = 95.12\%$ ;
- 24)  $\omega(\text{MnO}_2) = 10.87\%$ ;
- 25)  $\omega(\text{MnO}_2) = 74.88\%$ ;
- 26)  $\omega(\text{Fe}) = 29.17\%$ ;
- 27)  $\omega(\text{Cr}) = 3.610\%$ ;
- 28)  $A(\text{Pb}) = 3.519 \text{ г/л}$ ;
- 29)  $\omega(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 95.18\%$ ;
- 30)  $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 68.58\%$ ;
- 31)  $A(\text{H}_2\text{S}) = 0.5096 \text{ г/л}$ ;
- 32)  $A(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.4945 \text{ г/л}$ ;
- 33)  $\omega(\text{Cu}) = 17.48\%$ ;
- 34)  $\varphi(\text{Cl}_2) = 0.1500\%$ ;
- 35)  $\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 58.45\%$ ;
- 36)  $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 99.15\%$ ;
- 37)  $V_T = 16.78 \text{ мл}$
- 38)  $\omega(\text{MnO}_2) = 34.76\%$ ;
- 39)  $\omega(\text{Fe}) = 50.30\%$ ;
- 40)  $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 28.63\%$ .

### Раздел 4.3.2.

- 41)  $\tau = 0.80, E = +0.807 \text{ В}$ ;
- 42)  $\tau = 1.00, E = +1.305 \text{ В}$ ;
- 43)  $\tau = 1.20, E = +1.433 \text{ В}$ ;
- 44)  $\tau = 0.90, E = +0.827 \text{ В}$ ;
- 45)  $\tau = 1.00, E = +1.025 \text{ В}$ ;
- 46)  $\tau = 1.20, E = +1.199 \text{ В}$ ;
- 47)  $\tau = 0.75, E = -0.104 \text{ В}$ ;
- 48)  $\tau = 1.00, E = +0.261 \text{ В}$ ;
- 49)  $\tau = 1.20, E = +0.546 \text{ В}$ ;
- 50)  $\tau = 0.60, E = -0.577 \text{ В}$ ;
- 51)  $\tau = 1.00, E = +0.757 \text{ В}$ ;
- 52)  $\tau = 1.30, E = +1.501 \text{ В}$ ;
- 53)  $\tau = 0.75, E = +0.808 \text{ В}$ ;
- 54)  $\tau = 1.00, E = +1.091 \text{ В}$ ;

- 55)  $\tau = 1.50$ ,  $E = +1.702$  B;  
56)  $\tau = 0.75$ ,  $E = +0.731$  B;  
57)  $\tau = 1.00$ ,  $E = +1.315$  B;  
58)  $\tau = 1.40$ ,  $E = +1.408$  B;  
59)  $\tau = 0.50$ ,  $E = +1.412$  B;  
60)  $\tau = 1.00$ ,  $E = +1.226$  B;  
61)  $\tau = 1.50$ ,  $E = +0.789$  B;  
62)  $\tau = 0.50$ ,  $E = +1.070$  B;  
63)  $\tau = 1.00$ ,  $E = +1.144$  B;  
64)  $\tau = 1.30$ ,  $E = +0.802$  B;  
65)  $\tau = 0.84$ ,  $E = -0.161$  B;  
66)  $\tau = 1.00$ ,  $E = +0.462$  B;  
67)  $\tau = 1.35$ ,  $E = +1.693$  B;  
68)  $\tau = 0.84$ ,  $E = +0.401$  B;  
69)  $\tau = 1.00$ ,  $E = +1.084$  B;  
70)  $\tau = 1.26$ ,  $E = +1.203$  B.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высшего образования / Ю. М. Глубоков и др.; под ред. А. А. Ищенко. – 3-е изд. – М.: Издательский центр «Академия», 2014. – 352 с. – (Сер. Бакалавриат).
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высшего образования / Н. В. Алов и др.; под ред. А. А. Ищенко. – 3-е изд. – М.: Издательский центр «Академия», 2014. – 416 с. – (Сер. Бакалавриат).
3. Задачник: Методические указания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Основы химического анализа» / А. П. Рысев, В. А. Соломонов, И. Ю. Ловчиновский, Л. И. Федорина – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2004 – 52 с.
4. Титриметрический анализ: методические указания и практикум / Ю. М. Глубоков, Е. В. Миронова – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2000 – 92 с.
5. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 т. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 7-е изд. – М.: Дрофа, 2009. – 366 с.
6. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 т. Кн. 2: Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 6-е изд. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.
7. Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов – 4-е изд. – М.: Дрофа, 2006. – 318 с.
8. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М., Мир, 1994. – 272 с.
9. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
10. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 33 с.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

---



***Романовская Лидия Евгеньевна***

кандидат химических наук,  
старший преподаватель кафедры аналитической химии  
имени И. П. Алимарина  
Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА.

---



***Федорина Людмила Ильинична***

старший преподаватель кафедры аналитической химии  
имени И. П. Алимарина  
Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА.

---



***Соловов Роман Дмитриевич***

кандидат химических наук,  
доцент кафедры аналитической химии  
имени И. П. Алимарина  
Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА.

---



***Мартынов Леонид Юрьевич***

кандидат химических наук,  
доцент кафедры аналитической химии  
имени И. П. Алимарина  
Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА.