

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«Сибирский государственный медицинский университет»**  
Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Л. А. Дрыгунова, О.Л. Мезенцева,  
С.В. Кривошеков, М.В. Белоусов**

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.  
СБОРНИК ВОПРОСОВ,  
ЗАДАЧ И ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ**

**Учебное пособие**

ТОМСК  
Издательство СибГМУ  
2022

УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73  
А 640

Авторы:

**Л.А. Дрыгунова, О.Л. Мезенцева,  
С.В. Кривощек, М.В. Белоусов**

**Основы химического анализа.** Сборник вопросов, задач и тестовых заданий: учебное пособие / Л.А. Дрыгунова [и др.]. – Томск: Изд-во СибГМУ, 2022. – 197 с.

Учебное пособие включает задачи и примеры их решения, вопросы и тестовые задания по таким разделам аналитической химии как химическое равновесие в растворах (кислот и оснований, малорастворимых соединений, окислительно-восстановительных процессов), методы титриметрического анализа. Задачи предназначены для организации образовательного процесса на практических аудиторных занятиях, вопросы и тестовые задания важны для организации самостоятельной работы студента при подготовке к практическим занятиям.

Пособие подготовлено по дисциплине «Аналитическая химия» в соответствии с ФГОС ВО для студентов, обучающихся по основным образовательным программам – программам специалитета по специальности «Фармация».

**УДК 543(075.8)  
ББК 24.4я73**

**Рецензенты:**

**Юсубов М.С. Оглы** – д-р хим. наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ТПУ.

**Зыкова М. В.** – д-р фарм. наук, зав. кафедрой химии ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России.

*Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией фармацевтического факультета ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 6 от 6 сентября 2021 г.).*

© Издательство СибГМУ, 2022  
© Дрыгунова Л.А., Мезенцева О.Л.,  
Кривощек С.В., Белоусов М.В., 2022

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>РАЗДЕЛ 1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....</b>	<b>4</b>
1.1 Теория химического равновесия. Константа химического равновесия .....	4
1.2 Кислотно-основные равновесия .....	12
1.3 Окислительно-восстановительные равновесия .....	31
1.4 Равновесие в растворах комплексных соединений .....	41
1.5 Равновесие в растворах малорастворимых соединений...	49
 <b>РАЗДЕЛ 2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СПОСОБЫ ИХ ОЦЕНКИ .....</b>	 <b>63</b>
 <b>РАЗДЕЛ 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....</b>	 <b>74</b>
3.1 Основы титриметрического анализа.....	74
3.2 Кислотно-основное титрование .....	99
3.3 Окислительно-восстановительное титрование.....	129
3.4 Комплексонометрическое титрование .....	158
3.5 Осадительное титрование .....	179
 <b>ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ .....</b>	 <b>195</b>
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>196</b>

## **РАЗДЕЛ 1**

# **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

### **1.1. Теории химического равновесия. Константа химического равновесия**

#### **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

**Ионная сила раствора** – мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе. Ионная сила численно равна полусумме произведений концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда  $z$ .

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

**Коэффициент активности  $f$**  – характеризует взаимодействие ионов в растворе, **мера отклонения свойств** реального раствора от *идеального*, обусловленные различными химическими и физическими процессами в растворе (диполь-дипольными, ион-дипольными взаимодействиями, водородными связями, сольватацией и т.д.).

$$f = \frac{a}{C}$$

**Активность  $f$**  – эффективная концентрация компонентов раствора с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения от модели идеального раствора.

$$a = f C$$

**Уравнения Дебая–Хюккеля** для расчета коэффициентов активности:

➤ при ионной силе  $I \leq 0,01$  моль/л

$$\lg f_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}$$

➤ при ионной силе  $I$  равной  $0,01$  моль/л ÷  $0,1$  моль/л

$$\lg f_i = - \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 a \sqrt{I}}$$

где  $a$  – эффективный диаметр гидратированного иона (в Å).

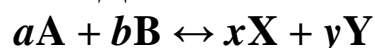
*Эффективные диаметры и коэффициенты активности ионов  
в водных растворах при 25 °С (по Киланду)*

Ионы	a <sub>i</sub> , Å°	f <sub>i</sub> (при I)				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4–4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	0,964	0,925	0,99	0,80	0,76
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	8	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> Sn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	6	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup>	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	9	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	4	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	5	0,571	0,310	0,201	0,05	0,02

**Уравнение Дэвиса** для расчета коэффициента активности при ионной силе *I* равной 0,1 моль/л ÷ 0,5 моль/л:

$$\lg f_i = -0,509 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,3I \right)$$

**Константа равновесия** – количественная характеристика состояния химического равновесия. Для химического процесса



**концентрационная константа равновесия** применяется при ионной силе в растворе *менее 0.0001 моль/л* и имеет вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

**Термодинамическая константа равновесия** применяется при ионной силе раствора *I более 0,0001 моль/л* и имеет вид:

$$K_{\text{равн}}^{\circ} = \frac{a_X^x a_Y^y}{a_A^a a_B^b} = \frac{f_X^x [X]^x f_Y^y [Y]^y}{f_A^a [A]^a f_B^b [B]^b}$$

**Обратимым реакциям** соответствуют значения констант равновесия в диапазоне значений от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^5$ .

Реакции, значения констант равновесий которых выходят за пределы этого диапазона, считаются протекающими **практически необратимо**.

Реакции, имеющие значения констант равновесия **больше  $1 \cdot 10^5$** , протекают практически только **в прямом направлении**.

Реакции, имеющие значения констант равновесия **меньше  $1 \cdot 10^{-5}$** , протекают преимущественно в обратном направлении **и в прямом направлении не протекают**.

*Типы равновесных процессов и соответствующие им константы равновесия*

Примеры равновесных процессов	Реакция	Константа равновесия
<i>Диссоциация кислот и оснований</i>	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$	$K_a, K_b$ – константы кислотности и основности
<i>Образование осадка</i>	$\text{K}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{KA} \downarrow$	$K_S$ – константа растворимости
<i>Комплексообразование</i>	$\text{M} + n\text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$	$\beta$ – константа устойчивости
<i>Окислительно-восстановительное равновесие</i>	$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$	$K_p$ – константа равновесия

## ВОПРОСЫ

1. Дайте характеристику понятиям «химическое равновесие», «равновесные концентрации».
2. Опишите подвижность химического равновесия. Каковы количественные характеристики химического равновесия?
3. При каких условиях химическая реакция считается протекающей *обратно* и *необратно*?
4. Какие растворы называют идеальными? При каких условиях реальные растворы можно считать идеальными?
5. Назовите основные причины отклонения реальных растворов от идеальных.

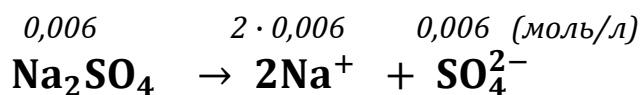
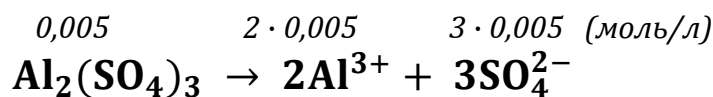
6. Напишите уравнения химических равновесий, устанавливающихся в водных растворах: а)  $\text{HNO}_3$ ; б)  $\text{HNO}_2$ ; в)  $\text{NH}_3$ ; г)  $\text{AgCl}$ .
7. Что такое активность? Как связана активность иона и его равновесная концентрация?
8. Что такое «ионная сила»? Как рассчитать величину ионной силы раствора электролита?
9. Что такое коэффициент активности иона?
10. Как рассчитать коэффициент активности иона в зависимости от величины ионной силы?
11. Как влияет заряд иона на величину его коэффициента активности?
12. Что такое термодинамическая константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
13. Что такое концентрационная константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
14. Что такое условная константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
15. Как связаны между собой термодинамическая и концентрационная константа равновесия?
16. Составьте уравнение для расчета ионной силы в водном растворе, содержащем:
  - а) серной кислоты и сульфата натрия;
  - б) хлорида магния и хлорида калия;
  - в) хлорида железа (II) и серной кислоты.

## ЗАДАЧИ

### Образец решения задач

**Задание:** Вычислите активность ионов алюминия в растворе, содержащем  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с молярными концентрациями солей 0,005 моль/л и 0,006 моль/л, соответственно.

**Решение:** Диссоциация солей в растворе протекает в соответствии с уравнениями:



Ионная сила в растворе определяется всеми ионами, присутствующими в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (C_{Al^{3+}} \cdot z_{Al^{3+}}^2 + C_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2) =$$
$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 3^2 + 0,021 \cdot 2^2 + 0,012 \cdot 1^2) = 0,093 \text{ моль/л}$$

На основании величины ионной силы выбираем выражение, необходимое для расчета коэффициента активности:

$$\lg f_i = - \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 \cdot 9 \cdot \sqrt{I}} \text{ (если } I - 0,01 \text{ моль/л} \div 0,1 \text{ моль/л)}$$

$$\lg f_{Al^{3+}} = - \frac{0,509 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{0,093}}{1 + 0,33 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,093}} = -0,733$$

$$f_{Al^{3+}} = 10^{-0,733} = 0,185$$

$$a_{Al^{3+}} = C_{Al^{3+}} f_{Al^{3+}} = 0,185 \cdot 0,01 = 0,001850 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,001850 моль/л.

1. Рассчитайте коэффициент активности и активность иона  $Na^+$  в 0,01 М растворе хлорида натрия.
2. Рассчитайте активность ионов водорода в 0,01 М растворе серной кислоты с  $pH = 1,76$ .
3. Рассчитайте активность ионов водорода в 0,006 М растворе уксусной кислоты с  $pH = 3,49$ .
4. Рассчитайте коэффициенты активности ионов, присутствующих в 0,07 М растворе соляной кислоты с  $pH = 1,3$ .
5. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2% раствор нитрита натрия ( $\rho = 1,011 \text{ г/мл}$ ). Вычислите коэффициенты активности ионов в этом растворе.
6. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего солевого раствора, приготовленного по следующей рецептуре:
  - ❖ натрия ацетат – 0,2 г;
  - ❖ натрия хлорид – 0,5 г;
  - ❖ калия хлорид – 0,1 г;
  - ❖ вода для инъекций – до 100 мл.



**7.** В качестве плазмозамещающего раствора применяют раствор Рингера–Локка, имеющего состав:

- ❖ натрия гидрокарбонат – 0,02 г;
- ❖ натрия хлорид – 0,5 г;
- ❖ калия хлорид – 0,1 г;
- ❖ кальция хлорид – 0,02 г;
- ❖ глюкоза – 0,1 г;
- ❖ вода для инъекций – до 100 мл.

Рассчитайте ионную силу этого раствора и активность ионов натрия в этом растворе.

**8.** Рассчитайте ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л сульфата магния и 0,01 моль/л хлорида магния.

**9.** Рассчитайте коэффициент активности ионов калия в плазмозамещающем растворе следующего состава:

- ❖ глюкоза – 10,0 г;
- ❖ хлорид натрия – 0,5 г;
- ❖ сульфат магния – 0,05 г;
- ❖ кислота глутаминовая – 0,1 г;
- ❖ вода для инъекций – до 100 мл.

**10.** Рассчитайте ионную силу и активность ионов кальция в 5% растворе хлорида кальция ( $\rho = 1,0835$  г/мл), используемого в качестве противоаллергического, противовоспалительного, гемостатического средств.

**11.** Водные растворы сульфата цинка применяют в качестве глазных капель как антисептическое средство. Рассчитайте активность иона цинка в 0,25% растворе сульфата цинка ( $\rho = 1,010$  г/мл).

**12.** При лечении маниакальных состояний препаратами лития, концентрация иона лития в плазме должна быть не ниже 0,6 ммоль/л и не выше 1,6 ммоль/л. Рассчитайте диапазон требуемых активностей ионов лития, если ионная сила плазмы равна 0,15 моль/л.

**13.** Рассчитайте активность ионов водорода в 500 мл раствора, содержащем 0,01 моль серной кислоты и 0,2 моль сульфата натрия.

14. Рассчитайте коэффициент активности иона кальция в растворе, содержащего 1 кг воды, 0,002 моль хлорида кальция и 0,003 моль нитрата кальция.
15. Рассчитайте коэффициент активности хлорид-иона в 0,02 М растворе хлорида кальция.
16. Рассчитайте ионную силу раствора, в 1 л которого содержится 14,2 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 7,45 г  $\text{KCl}$ .
17. Рассчитайте значения активности ионов, содержащихся в 0,001 М растворе  $\text{BaCl}_2$ .
18. Рассчитайте и сравните значения коэффициентов активности хлорид-ионов в 0,01 М растворе  $\text{SrCl}_2$  и в растворе, содержащем 0,01 М  $\text{SrCl}_2$  и 0,01 М  $\text{KCl}$ .
19. Рассчитайте активность иона  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе, полученном при смешивании равных объемов 0,05 М раствора  $\text{CaCl}_2$  и 0,02 М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
20. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего в 200 мл 0,05 моль  $\text{CaCl}_2$  и 0,5 моль  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
21. Рассчитайте ионную силу раствора, полученного при смешивании 60 мл 0,02 М раствора  $\text{KNO}_3$  и 40 мл М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
22. Рассчитайте коэффициенты активности ионов в растворе барий нитрата при ионной силе равной 0,03 моль/л. Сколько граммов нитрата бария содержится в 100 мл раствора, имеющего такую ионную силу?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

1. **Верным суждением о растворе электролита является**
- 1) ионная сила – мера межмолекулярных электростатических взаимодействий в растворах неэлектролитов
  - 2) ионная сила – мера межионных электростатических взаимодействий в растворах электролитов
  - 3) при увеличении ионной силы раствора, величина коэффициента активности ионов в растворе увеличивается

- 4) в 0,1 М растворе NaCl ионная сила больше, чем в 0,05 М растворе MgSO<sub>4</sub>

**2. Коэффициент активности ионов в растворе**

- 1) показывает отклонение свойств реального раствора от свойств идеального раствора; **зависит** от ионной силы раствора; и тем больше, чем больше концентрация электролита
- 2) зависит от концентрации ионов в растворе и температуры
- 3) показывает отклонение свойств реального раствора от свойств идеального раствора; **зависит** от ионной силы раствора; и тем меньше, чем больше заряд иона
- 4) показывает отклонение свойств реального раствора от свойств идеального раствора; **не зависит** от ионной силы раствора; и тем меньше, чем больше заряд иона

**3. Коэффициент активности ионов в растворе соляной кислоты уменьшится при**

- 1) добавлении NaCl
- 2) добавлении AlCl<sub>3</sub>
- 3) добавлении воды
- 4) добавлении уксусной кислоты

**4. Ионная сила 0,01 М раствора хлорида алюминия равна**

- 1) 0,03 М
- 2) 0,06 М
- 3) 0,09 М
- 4) 0,12 М

**5. Ионная сила 0,1 М раствора сульфата магния равна**

- 1) 0,1 М
- 2) 0,2 М
- 3) 0,3 М
- 4) 0,4 М

## 1.2. Кислотно-основные равновесия

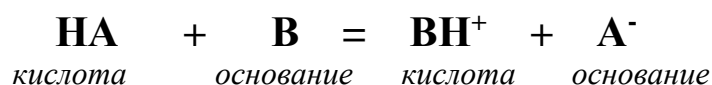
### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### *Некоторые теории кислот и оснований*

<i>Теория Аррениуса</i>	<i>Кислота Аррениуса – электролит, при диссоциации которого в качестве катиона образуются только катионы водорода <math>H^+</math>. Основание Аррениуса – электролит, при диссоциации которого в качестве аниона образуются только гидроксид-ионы <math>OH^-</math>.</i>
<i>Протолитическая теория Бренстеда и Лоури</i>	<i>Кислота Бренстеда и Лоури – частица, которая способна отщеплять протон. Основание Бренстеда и Лоури – частица, которая способна присоединять протон.</i>
<i>Теория Льюиса</i>	<i>Кислота Льюиса – частица, которая способна принимать электронную пару. Основание Льюиса – частица, которая способна отдавать электронную пару.</i>
<i>Теория Пирсона</i>	<i>Кислота Пирсона – металл или катион металла, являющиеся комплексообразователями в реакции образования катионных или анионных комплексов. Основание Пирсона – анион или молекула, являющиеся лигандами в реакции образования катионных или анионных комплексов. «Жесткие» кислоты Пирсона обладают большим положительным зарядом, высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью. «Мягкие» кислоты Пирсона обладают маленьким положительным зарядом, небольшой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью. «Жесткие» основания Пирсона обладают большой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью. «Мягкие» основания Пирсона обладают низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью.</i>

В аналитической химии для описания кислотно-основных равновесий используют протолитическую теорию Бренстеда и Лоури. В

рамках этой теории кислотно-основная реакция заключается в *переносе протона от кислоты к основанию*. В кислотно-основной реакции участвуют две сопряженные кислотно-основные пары, при взаимодействии которых образуются новые сопряженные кислота и основание:



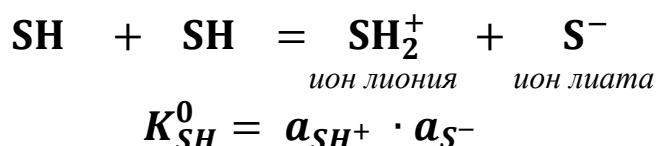
Растворители, как участники переноса протона, делятся на три вида:

❖ *апротонные* – не обладают кислотно-основными свойствами, не участвуют в переносе протона, не оказывают значимого влияния на кислотно-основное поведение растворенных кислот и оснований;

❖ *протофильные* – обладают только основными свойствами. Протофильные растворители способны к принятию протона от растворенных в них кислот, но не способны к его отдаче растворенным в них основаниям;

❖ *амфипротные* – обладают и основными, и кислотными свойствами, могут оказывать влияние и на растворенные в них кислоты, и на растворенные в них основания. Амфипротные растворители также различают как *протофильные, протогенные, нейтральные*.

Важной характеристикой амфипротных растворителей является константа автопротолиза:



Растворитель <b>SH</b>	Ион лиония, <b>SH<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	Ион лиата, <b>S<sup>-</sup></b>	Константа автопротолиза <b>K<sub>SH</sub><sup>0</sup> = a<sub>SH<sup>+</sup></sub> · a<sub>S<sup>-</sup></sub></b>	Шкала <b>pSH<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	Нейтральная среда <b>pH = ½pK<sub>SH</sub></b>
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	1,0·10 <sup>-14</sup>	0–14	7,0
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,5·10 <sup>-15</sup>	0–14,4	7,2
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	5,0·10 <sup>-18</sup>	0–17,3	8,65
CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CN <sup>-</sup>	3,2·10 <sup>-20</sup>	0–19,5	9,75

Силу кислот и оснований в любом растворителе характеризуют *константа кислотности K<sub>a</sub>* и *константа основности K<sub>b</sub>*.

Для произвольной кислоты HA:



Для произвольного основания B:



*Константы кислотности  
и основности некоторых кислот и оснований (25 °С, H<sub>2</sub>O)*

Название	Формула	$K_a$	$pK_a$
<b>Кислоты</b>			
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Акриловая	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
Аскорбиновая K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	$9,1 \cdot 10^{-5}$ $4,6 \cdot 10^{-12}$	4,04 11,34
Антраниловая к-та	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,74
Бензойная	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
Борная K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> K <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$7,1 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,8
Бромноватая	HBrO <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Валериановая	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Винная K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Иодная	HIО <sub>4</sub>	$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
Иодноватая	HIО <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая	HIО	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Капроновая	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,88
Пикриновая	HOС <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	$4,2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Сернистая K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,2
Сероводородная K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,6
Салициловая K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	HOС <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $2,6 \cdot 10^{-14}$	2,97 13,59
Трихлоруксусная	CCl <sub>3</sub> COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,7
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфорная K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> K <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,0
Хлорноватистая	HOClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Щавелевая K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Яблочная K <sub>1</sub> K <sub>2</sub>	HOOCCH(OH)CH <sub>2</sub> CO OH	$3,5 \cdot 10^{-4}$ $8,9 \cdot 10^{-6}$	3,46 5,05

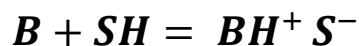
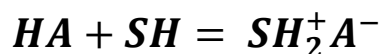
Сульфаниловая	$\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
Синильная	$\text{HCN}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,3
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
<b>Основания</b>		<b><math>K_b</math></b>	<b><math>pK_b</math></b>
Аммиак (раствор)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19

Растворители влияют на силу растворенных кислот и оснований. Сила кислот увеличивается при растворении в протопфильном растворителе, а сила оснований – при растворении в протогенном (кислотном) растворителе.

Константа кислотности и константа основности одной и той же кислотно-основной пары в одном и том же растворителе связаны соотношением:

$$K_{SH} = K_a \cdot K_b$$

В растворителях с невысокой величиной диэлектрической проницаемости не происходит полного распада (диссоциации) молекул кислот и оснований с образованием индивидуальных ионов, а наблюдается образование ионных пар (ионизация):



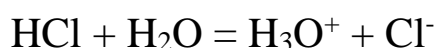
*pKa и pKb некоторых кислот и оснований  
в уксусной кислоте и воде*

Кислота	<i>pKa в данном растворителе</i>		Основа- ние	<i>pKb в данном растворителе</i>	
	CH <sub>3</sub> COOH (ε=6,13)	H <sub>2</sub> O (ε=81)		HCOOH (ε=57)	H <sub>2</sub> O (ε=81)
HClO <sub>4</sub>	4,87	-10	пиридин	0,45	8,69
HCl	8,55	-10	формиат натрия	0,63	10,30
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,24	-3	анилин	0,44	9,40

### Расчет pH различных протолитических систем

#### *Диссоциация кислот и оснований*

**А. Диссоциация сильной кислоты** протекает необратимо:



Если концентрация сильной кислоты превышает  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, то ионами гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , образующимися в результате ионизации воды можно пренебречь. Тогда,

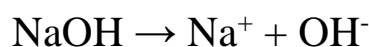
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pH} = -\lg (f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot C(\text{H}_3\text{O}^+))$$

$$C(\text{H}_3\text{O}^+) = C_{\text{экв}}(\text{сильной кислоты})$$

$$\text{pH} = -\lg (f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot C_{\text{экв}}(\text{сильной кислоты}))$$

**Б. Диссоциация сильного основания** протекает необратимо, например,



Если концентрация основания превышает  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, то гидроксид-ионами  $\text{OH}^-$ , образующимися в результате диссоциации воды можно пренебречь. Тогда,

$$\text{pOH} = -\lg (f(\text{OH}^-) \cdot C(\text{OH}^-))$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\lg (f(\text{OH}^-) \cdot C(\text{OH}^-)))$$

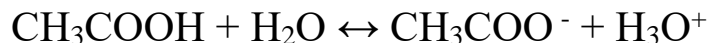
$$\text{pH} = 14 + \lg (f(\text{OH}^-) \cdot C(\text{OH}^-))$$

$$C(\text{OH}^-) = C_{\text{экв}}(\text{сильного основания})$$

$$\text{pH} = 14 + \lg (f(\text{OH}^-) \cdot C_{\text{экв}}(\text{сильного основания}))$$



**В.** *Диссоциация слабой кислоты* протекает обратимо. В водном растворе слабой кислоты устанавливается равновесие, например, в растворе уксусной кислоты:



Константа диссоциации (кислотности) уксусной кислоты имеет вид:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Концентрацию ионов гидроксония можно рассчитать:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кислоты}}}$$

или в логарифмической форме:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}}$$

Также концентрация ионов гидроксония в растворе слабой кислоты связана с молярной концентрацией кислоты соотношением:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C_{\text{кислоты}},$$

где степень диссоциации  $\alpha$  равна:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{кислоты}}}}$$

**Г.** *Диссоциация слабого основания* протекает обратимо. В водном растворе слабого основания устанавливается равновесие, например, в растворе аммиака:



Константа диссоциации (основности) аммиака имеет вид:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Концентрацию гидроксид-ионов можно рассчитать:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{основания}}}$$

или в логарифмической форме:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{основания}}$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{основания}}$$

Также концентрация гидроксид-ионов в растворе слабого основания связана с молярной концентрацией основания соотношением:

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_{\text{основания}},$$

где степень диссоциации  $\alpha$  равна:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_{\text{основания}}}}$$

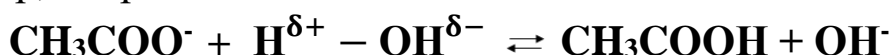
### *Гидролиз ионов солей*

**Гидролиз соли** – процесс ионообменного взаимодействия ионов соли с водой, в результате которого образуются слабо диссоциирующие молекулы или ионы.

*Гидролиз аниона соли:*



Например, гидролиз ацетат-иона:



Концентрацию образующихся в процессе гидроксид-ионов рассчитывают по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_a}}$$

или в логарифмической форме:

$$p\text{OH} = 7 - \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH}$$

$$p\text{H} = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Константа гидролиза соли связана с константой кислотности образующейся в результате гидролиза кислоты следующим соотношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a}$$

Степень гидролиза равна:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}}$$

*Гидролиз катиона соли:*



Например, гидролиз катиона аммония:



Концентрацию образующихся в процессе ионов гидроксония можно рассчитать по формуле:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_b}}$$

или в логарифмической форме:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

Константа гидролиза соли связана с константой основности образующегося в результате гидролиза основания следующим соотношением:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b}$$

Степень гидролиза равна:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}}$$

### *Гидролиз солей, содержащих катион слабого основания и анион слабой кислоты*

В реакции гидролитического взаимодействия солей такого типа участвует и **катион слабого основания, и анион слабой кислоты.**

Например, в растворе цианида аммония протекают следующие процессы:

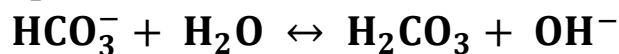


В растворе таких солей pH рассчитывается по формуле:

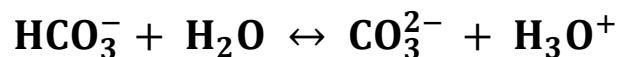
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}K_b)$$

### *Гидролиз кислых солей слабых кислот*

Гидроанионы слабых кислот проявляют кислотно-основную амфотерность, например, в растворе гидрокарбоната натрия устанавливаются следующие равновесия:



*основание*



*кислота*

В растворе таких солей pH рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

## ВОПРОСЫ

1. Что называют кислотой и основанием согласно ионной теории Аррениуса? Приведите примеры. В чем ограничения данной теории?
2. Что является кислотой и основанием Бренстеда и Лоури? Приведите примеры сопряженных кислотно-основных пар.
3. Что является кислотой и основанием Льюиса? Приведите примеры.
4. Как теория кислот и оснований Пирсона оценивает устойчивость соединений, образующихся в результате их взаимодействия.
5. Какие типы реакций являются кислотно-основными в соответствии с протолитической теорией Бренстеда и Лоури? Приведите примеры.
6. Опишите основные свойства аммиака в водном растворе в соответствии теорией Бренстеда и Лоури и теорией Льюиса. Напишите уравнения реакций, характеризующие данное свойство. Является ли аммиак основанием Пирсона? Является ли аммиак основанием Аррениуса?
7. Что является кислотно-основными амфолитами с позиции протолитической теории Бренстеда и Лоури? Приведите примеры.

8. Как количественно оценивается сила кислот? Приведите примеры. Напишите уравнения диссоциации муравьиной, уксусной, хлоруксусной кислот, и на основании соответствующих констант сравните их силу.
9. Как количественно оценивается сила оснований? Приведите примеры. Напишите уравнения диссоциации аммиака, метиламина, диметиламина в воде, и на основании соответствующих констант сравните их основные свойства.
10. Как связаны степень диссоциации кислот и оснований с их: а) константой ионизации; б) концентрацией в растворе? Сравните степень диссоциации: а) уксусной кислоты в ее 0,1 М и 0,01 М растворах; б) в 0,1 М растворе уксусной и 0,1 М растворе муравьиной кислот.
11. Как рассчитать рН в растворах сильных кислот?
12. Как рассчитать рН в растворах сильных оснований?
13. Как рассчитать рН в растворах слабых кислот?
14. Как рассчитать рН в растворах слабых оснований?
15. Опишите реакции гидролиза аниона соли с позиции протолитической теории.
16. Как рассчитать рН в растворе соли сильного основания и слабой кислоты? Как влияют природа кислоты, образующая соль и концентрация соли на рН раствора соли?
17. Опишите реакции гидролиза катиона соли с позиции протолитической теории.
18. Как рассчитать рН в растворе соли слабого основания и сильной кислоты? Как влияют природа основания, образующего соль и концентрация соли на рН раствора соли?
19. Опишите процессы, протекающие в растворе соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Приведите примеры.
20. Как рассчитать рН в растворе соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты? Приведите примеры.
21. Как рассчитать рН в растворах кислых солей слабых кислот? Приведите примеры.
22. Опишите кислотно-основные свойства  $\alpha$ -аминокислот.
23. Что такое кислотно-основные буферные растворы? Опишите типы и состав буферных растворов.
24. Опишите механизм действия кислотно-основного буферного раствора.

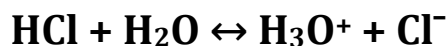
25. Что определяет зону буферного (защитного) действия буферного раствора? Назовите зону буферного действия ацетатного и аммиачно-аммонийного буферных растворов.
26. Как рассчитать рН в буферном растворе кислотного типа?
27. Как рассчитать рН в буферном растворе основного типа?
28. Что такое буферная емкость? Как рассчитать буферную емкость по кислоте и по основанию?
29. Какие реакции называют реакциями автопротолиза? Напишите уравнения автопротолиза уксусной кислоты, аммиака, метанола, серной кислоты. Укажите ионы лиония и ионы лиата, назовите самые сильные кислоты и основания в этих растворителях.
30. Какие факторы влияют на кислотно-основное поведение кислот и оснований в неводных растворителях?
31. Какое влияние оказывает диэлектрическая проницаемость растворителя на силу растворенных кислот и оснований?
32. Что такое нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя?
33. Какой эффект (нивелирующий или дифференцирующий) оказывают протофильные растворители на растворенные: а) кислоты; б) основания?

## ЗАДАЧИ

### **Образец решения задач**

*Задание 1.* Рассчитайте активность ионов водорода и рН в 0,1 М растворе HCl.

*Решение:* Соляная кислота HCl в водном растворе является сильным электролитом. Поэтому равновесие в процессе диссоциации кислоты:



в растворе низкой концентрации полностью смещено вправо, т.е.

$\alpha = 100\%$ . Поэтому, концентрация образующихся по реакции ионов гидроксония  $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+)$  равна концентрации самой кислоты (с учетом стехиометрических коэффициентов реакции диссоциации), т.е.  $\text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{C}(\text{HCl})$ . Тогда,

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg \text{C}(\text{H}_3\text{O}^+) f(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg \text{C}(\text{HCl}) f(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Для расчета коэффициента активности иона гидроксония вычислим ионную силу, создаваемую HCl

$$I = \frac{1}{2} (C(\text{H}_3\text{O}^+) z^2(\text{H}_3\text{O}^+) + C(\text{Cl}^-) z^2(\text{Cl}^-)) = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

При  $I = 0,1$  моль/л для расчета коэффициента активности иона гидроксония применим следующее уравнение Дебая–Хюккеля:

$$\lg f_i = - \frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 \cdot 9 \cdot \sqrt{I}} \quad (\text{если } I = 0,01 \text{ моль/л} \div 0,1 \text{ моль/л})$$

$$\lg f_{\text{H}_3\text{O}^+} = - \frac{0,509 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + 0,33 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,1}} = -0,083,$$

$$f_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-0,083} = 0,826.$$

Тогда,  $\text{pH} = -\lg(0,1 \cdot 0,826) = -\lg 0,0826 = 1,083$ .

**Задание 2.** Рассчитайте pH раствора, полученного смешением 5 мл раствора 1 с pH равным 2 и 10 мл раствора 2 с pH равным 11.

**Решение:** В *растворе 1* кислая среда, тогда как в *растворе 2* среда щелочная. При смешивании этих растворов, часть ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  прореагирует. pH образовавшегося при этом раствора будет определять ион, находящийся в растворе в избытке.

❖ Если известна величина pH раствора, легко рассчитать концентрацию ионов гидроксония:  $C(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$ .

Следовательно, в *растворе 1*

с  $\text{pH} = 2$ ,  $C(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2} = 0,01$  моль/л.

❖ В *растворе 2* с  $\text{pH} = 11$ ,  $\text{pOH} = 14 - 11 = 3$ .

Следовательно,  $C(\text{OH}^-) = 10^{-3} = 0,001$  моль/л.

❖ Рассчитаем количество ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в *растворе 1*:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V = 0,01 \text{ моль/л} \cdot 0,005 \text{ л} = 0,00005 \text{ моль} = 0,05 \text{ ммоль.}$$

❖ Рассчитаем количество ионов  $\text{OH}^-$  в *растворе 2*:

$$n_{\text{OH}^-} = C(\text{OH}^-) \cdot V = 0,001 \text{ моль/л} \cdot 0,010 \text{ л} = 0,00001 \text{ моль} = 0,01 \text{ ммоль.}$$

❖ Из расчетов видно, что в избытке находится ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , следовательно, все  $\text{OH}^-$  ионы прореагируют. При взаимодействии ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-)$$

Поэтому количество оставшихся ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  равно:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ ммоль.}$$

❖ Тогда  $C(\text{H}_3\text{O}^+)$  в 15 мл образовавшегося раствора равна:

$$C(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+)/V = 0,00004 \text{ моль} / 0,015 \text{ л} = 0,00267 \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,0267 = 2,57.$$

**Задание 3.** Рассчитайте концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе с pH равным 1,88.

*Решение:*

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Следовательно,

$$C(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,88} = 10^{0,12} \cdot 10^{-2} = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

В водном растворе произведение концентраций ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  есть величина постоянная при данной температуре

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

$$\text{Тогда, } [\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,31 \cdot 10^{-2}} = 0,76 \cdot 10^{-12} = 7,6 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

**Задание 4.** Рассчитайте концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе уксусной кислоты с pH равным 5,7.

*Решение:* Уксусная кислота является слабым электролитом и pH рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}}$$

Константа кислотности  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{pK}_a = 4,76$ .

$$\text{pH} - \frac{1}{2} \text{pK}_a = -\frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}}$$

$$5,7 - \frac{1}{2} 4,76 = -\frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}}$$

$$3,32 = -\frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоты}}$$

$$-6,64 = \lg C_{\text{кислоты}}$$

$$C_{\text{кислоты}} = 10^{-6,64} = 2,29 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворе слабой кислоты:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кислоты}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2,29 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{4,122 \cdot 10^{-12}} = 2,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$C_{\text{кислоты}} = 10^{-6,64} = 2,29 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворе слабой кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{кислоты}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2,29 \cdot 10^{-7}} = \sqrt{4,122 \cdot 10^{-12}} = 2,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

**Задание 5.** Рассчитайте рН, концентрацию гидроксид-ионов в 0,1 М растворе бутиламина. Чему равна степень диссоциации бутиламина при данных условиях?

**Решение:** Бутиламин является слабым электролитом, и в водном растворе диссоциирован лишь частично.



Рассчитаем концентрацию  $\text{OH}^-$  в растворе слабого основания:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{6,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = \sqrt{6,0 \cdot 10^{-5}} = \sqrt{0,6 \cdot 10^{-4}} = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Зная концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ , на основании ионного произведения воды можно рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,7 \cdot 10^{-3}} = 0,13 \cdot 10^{-11} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Тогда рН этого раствора равен:

$$\text{pH} = -\lg 1,3 \cdot 10^{-12} = -\lg 1,3 - \lg 10^{-12} = -0,11 + 12 = 11,89.$$

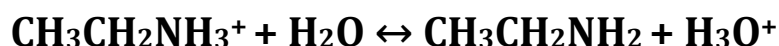
Степень диссоциации бутиламина в 0,1 М его растворе равна:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_{\text{основания}}}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = 7,74 \cdot 10^{-2} \text{ (или 7,75\%).}$$

**Задание 6.** Рассчитайте pH, концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в 0,3 М растворе этиламмоний хлорида. Чему равна степень гидролиза соли при данных условиях?

**Решение:** Этиламмоний хлорид – это соль слабого органического основания, катион которого частично гидролизуется, образуя некоторое количество катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



Концентрация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  равна:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_b}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,3} = 2,15 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Зная концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , можно рассчитать pH:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 2,15 \cdot 10^{-6} = 5,67$$

Константа гидролиза при данной концентрации соли равна:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-4}} = 1,54 \cdot 10^{-11}$$

Степень гидролиза равна:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{1,54 \cdot 10^{-11}}{0,3}} = 7,16 \cdot 10^{-6} \text{ (или } 0,000716\%).$$

**Задание 7.** Рассчитайте pH раствора, полученного при смешении 25 мл 0,3 М раствора бензойной кислоты и 20 мл 0,25 М натрий бензоата.  $\text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,2$ .

**Решение:** Смесь бензойной кислоты и натрий бензоата представляет собой сопряженную протолитическую пару, т.е. буферный раствор кислотного типа, pH которого рассчитывают по уравнению Гендерсона–Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{n_{\text{кислоты}}}{n_{\text{соли}}}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,025 \text{ л} \cdot 0,3 \text{ моль/л} = 7,5 \text{ ммоль},$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 0,020 \text{ л} \cdot 0,25 \text{ моль/л} = 5,0 \text{ ммоль}.$$

$$\text{pH} = 4,2 - \lg \frac{7,5}{5,0} = 4,024.$$

1. Рассчитайте pH в:
  - а) 0,03 М растворе  $\text{HNO}_3$ ;
  - б) 0,0001 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - в)  $1,5 \cdot 10^{-7}$  М растворе  $\text{HCl}$ ;
  - г) 0,02 М растворе  $\text{NaOH}$ ;
  - д) 0,05 М растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - е) 0,5 М растворе  $\text{NH}_3$ .
  
2. Рассчитайте pH в растворе, полученном растворением 8,400 г КОН в мерной колбе объемом 2 л.
  
3. Рассчитайте pH раствора, полученного разбавлением 2,00 мл 72%-го раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\rho = 1,43$  г/мл) в мерной колбе объемом 2,00 л.
  
4. Рассчитайте pH раствора, полученного при смешении 50,00 мл 0,15 М раствора соляной кислоты и 2500 мл 0,20 М раствора гидроксида калия.
  
5. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением равных объемов раствора соляной кислоты с pH равным 3 гидроксида натрия с pH равным 12.
  
6. Рассчитайте концентрацию  $\text{OH}^-$ -иона в
  - а)  $2,3 \cdot 10^{-5}$  М растворе  $\text{HCl}$ ;
  - б) 0,5 М растворе  $\text{HNO}_3$ ;
  - в) 0,007 М растворе  $\text{HClO}_4$ ;
  - г) 0,25 М растворе  $\text{NH}_3$ ;
  - д) 0,1 М растворе  $\text{KCN}$ ;
  - е) 0,5 М растворе  $\text{HCOOH}$ .
  
7. Рассчитайте pH и концентрацию ионов водорода в 0,25 М растворе пропионовой кислоты.
  
8. Рассчитайте pH и концентрацию гидроксид-ионов в 0,1 М водного раствора анилина.
  
9. Рассчитайте pH и концентрацию гидроксид-ионов в 0,1 М растворе диэтиламина  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ .

10. Рассчитайте молярную концентрацию водного раствора бензойной кислоты, имеющего рН равный 5,0.
11. Рассчитайте рН 0,05 М водного раствора NaCN.
12. Рассчитайте рН 0,25 М водного раствора хлорида пиридиния  $C_5H_5NH^+Cl^-$ .
13. Рассчитайте рН 0,15 М водного раствора натрия салицилата  $HO-C_6H_4-COONa$ .
14. Какова молярная концентрация  $NH_4NO_3$  в растворе, имеющем рН равный 5,6?
15. Рассчитайте рН водного раствора гидросульфида натрия.
16. Рассчитайте рН раствора дигидрофосфата натрия.
17. Рассчитайте рН раствора, представляющего смесь 0,05 М раствора муравьиной кислоты и 0,1 М раствора натрий формиата.
18. Рассчитайте рН раствора, содержащего в 2 л раствора 23 г  $HCOOH$  и 21 г  $HCOONa$ .
19. Рассчитайте, как изменится рН раствора 0,0375 М раствора уксусной кислоты, если к 100 мл его раствора прибавили 0,102 г натрий ацетата?
20. Рассчитайте рН раствора, содержащего в 1 л раствора 60,05 г уксусной кислоты и 82,03 г натрий ацетата.
21. Рассчитайте рН раствора, полученного при смешении 25 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты и 15 мл 0,1 М натрий ацетата.
22. Рассчитайте рН раствора, полученного при смешении 20 мл 0,2 М раствора аммиака и 10 мл 0,1 М хлороводородной кислоты.
23. Рассчитайте, как изменится рН буферного раствора, содержащего 0,010 моль уксусной кислоты и 0,010 моль ацетата натрия, при добавлении  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль соляной кислоты.

**24.** Рассчитайте массу гидроксида натрия, которую необходимо добавить к 100,0 мл 0,10 М хлорида аммония, чтобы полученный буферный раствор имел рН равный 9,75?

**25.** Какой объем 13,7%-го раствора NaOH ( $\rho = 1,15$  г/мл) следует взять, чтобы при разбавлении его в мерной колбе объемом 2,00 л был получен раствор с рН равным 12,6?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

**1. Вода выступает в роли основания в реакции**

- 1)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- 2)  $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$
- 3)  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- 4)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
- 5)  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

**2. рН раствора, в котором активность ионов гидроксония равна 0,04 моль/л, составляет**

- 1) 1,4
- 2) 1,8
- 3) 2,6
- 4) 4,0

**3. Среди перечисленных соединений кислотно-основной амфотерностью обладает**

- 1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 2)  $\text{NH}_4\text{CN}$
- 3)  $\text{NH}_3$
- 4)  $\text{NaCN}$
- 5)  $\text{NaCl}$

**4. Наиболее низкое значение рН (при условии равной молярной концентрации) будет в растворе**

- 1) гидрокарбоната натрия
- 2) гидрокарбоната калия
- 3) карбоната натрия
- 4) хлорид аммония
- 5) хлорид натрия

- 5. Одновременно и кислотой Бренстеда, и кислотой Льюиса среди перечисленных соединений является**
- 1) уксусная кислота
  - 2) диводородфосфат-ион
  - 3) вода
  - 4) хлорид аммония
  - 5) хлорид цинка
- 6. Одновременно и основанием Аррениуса, и основанием Льюиса среди перечисленных соединений является**
- 1) гидроксид алюминия
  - 2) карбонат натрия
  - 3) аммиак
  - 4) вода
- 7. Буферный раствор образуется при добавлении к 100 мл 0,05 М раствора щавелевой кислоты**
- 1) 100 мл 0,1 М раствора NaOH
  - 2) 100 мл 0,02 раствора KOH
  - 3) 100 мл 0,1 М раствора HCl
  - 4) 5 г CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 8. Наибольшей буферной емкостью по кислоте будет обладать раствор, содержащий**
- 1) 0,1 М уксусной кислоты и 0,05 М ацетата натрия
  - 2) 0,1 М уксусной кислоты и 0,1 М ацетата натрия
  - 3) 0,5 М уксусной кислоты и 0,5 М ацетата натрия
  - 4) 0,05 М уксусной кислоты и 0,05 М ацетата натрия
  - 5) 0,05 М уксусной кислоты и 0,1 М ацетата натрия
- 9. Для приготовления аммиачно-аммонийного буферного раствора с pH равным 8,25 необходимо следующее соотношение компонентов буфера ( $pK_b(NH_3) = 4,75$ )**
- 1)  $\frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{1}{1}$
  - 2)  $\frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{10}{1}$
  - 3)  $\frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{1}{10}$

$$4) \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{5}{5}$$

**10. Для приготовления аммиачно-аммонийного буферного раствора с большей буферной емкостью по основанию необходимо следующее соотношение компонентов буфера**

$$1) \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{1}{1}$$

$$2) \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{10}{1}$$

$$3) \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{1}{10}$$

$$4) \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = \frac{5}{5}$$

### 1.3. Окислительно-восстановительные равновесия

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Окислительно-восстановительная реакция (ОВ реакция)** – это реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов взаимодействующих веществ, в результате перераспределения электронов между ними.

**Стандартный электродный потенциал  $E_{Ox/Red}^{\circ}$**  – это потенциал равновесной системы при активностях всех участвующих в полуреакции частиц равных 1 моль/л. Величина  $E_{Ox/Red}^{\circ}$  характеризует окислительно-восстановительную способность редокс-пары Ox/Red.

*Значения потенциалов некоторых электродных процессов*

Окисленная форма	Восстановленная форма	n	$E^{\circ}$ , В
$NaBiO_3 \downarrow + 4H^+$	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	2	+1,8
$Br_2$	$2Br^-$	2	+1,087
$2BrO_3^- + 12H^+$	$Br_2 + 6H_2O$	10	+1,52
$BrO_3^- + 6H^+$	$Br^- + 3H_2O$	6	+1,45
$C_6H_6O_6 + 2H^+$ (дегидроаскорбиновая кислота)	$C_6H_8O_6$ (аскорбиновая кислота)	2	-0,326
$Ce^{4+}$	$Ce^{3+}$	1	+1,77
$Cl_2$	$2Cl^-$	2	+1,359
$ClO_3^- + 6H^+$	$Cl^- + 3H_2O$	6	+1,45
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	6	+1,33

Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	1	+0,771
2H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	2	0,000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup>	2H <sub>2</sub> O	2	+1,77
2Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2	+0,907
Hg <sup>2+</sup>	Hg	2	+0,850
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg	2	+0,792
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3I <sup>-</sup>	2	+0,545
2IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 12H <sup>+</sup>	I <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	10	+1,19
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	5	+1,51
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub> + 4OH <sup>-</sup>	3	+0,60
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	+0,558
HNO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	NO + H <sub>2</sub> O	1	+0,98
Sn <sup>4+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	2	+0,15
SnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sn + 4Cl <sup>-</sup>	2	-0,19

**Реальный электродный потенциал** можно рассчитать на основании *уравнения Нернста*, который описывает влияние концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм, и температуры. Например, для гипотетической полуреакции  $mOx + ne^- = mRed$  уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^m},$$

где R – универсальная газовая константа 8,314 Дж/моль·К; F – постоянная Фарадея 96485 Дж/моль.

При температуре 25 °С и переходе к десятичному логарифму, уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^m},$$

а при температуре 20 °С:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{Ox}^m}{a_{Red}^m}$$

Если ОВ реакция протекает с участием ионов водорода или гидроксид-ионов, величину их активности также вносят в уравнение Нернста:

$$mOx + kH^+ + ne^- = mRed$$

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^m a_{H^+}^k}{a_{Red}^m}$$



Стандартный потенциал полуреакции, которую можно получить совокупностью нескольких промежуточных полуреакций можно рассчитать по формуле:

$$E_{\Sigma}^{\circ} = \frac{\sum_i n_i E_i^{\circ}}{\sum_i n_i},$$

где  $E_{\Sigma}^{\circ}$  – стандартный потенциал суммарной полуреакции;  $E_i^{\circ}$  – стандартный потенциал промежуточной полуреакции;  $n_i$  – число электронов, участвующих в промежуточной полуреакции.

*Для определения направления* протекания ОВ реакции необходимо рассчитать разность стандартных электродных потенциалов редокс-пар, участвующих в этой реакции. При этом из величины стандартного потенциала окислителя следует вычитать величину стандартного потенциала восстановителя.

$$\text{ЭДС } (\Delta E^{\circ}) = E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ}$$

*При положительной величине разности потенциалов (называемой ЭДС реакции), возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении. Если ЭДС > 0, реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении; при ЭДС < 0, реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении.*

Для оценки *полноты протекания* ОВ реакции используют величину  $K_p$ :

$$K_p = 10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}}$$

Необратимо протекающими реакциями, которые используются в количественном химическом анализе, считаются реакции,  $K_p$  которых достигает  $10^8$  и более.

## ВОПРОСЫ

1. Напишите уравнение Нернста и поясните физический смысл всех величин, входящих в это уравнение.
2. Поясните, как влияют на величину электродного потенциала:
  - ❖ температура;
  - ❖ рН раствора;
  - ❖ концентрации (активности) окисленной и восстановленной форм редокс-пары?
3. Составьте формулу на основании уравнения Нернста для расчета реальных электродных потенциалов следующих редокс-пар:

- ❖  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}^+$  /  $\text{Mn}^{2+}$ ;
- ❖  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$  /  $\text{Br}^-$ ;
- ❖  $\text{NO}_3^-$  /  $\text{NO}_2^-$ ;
- ❖  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  /  $2\text{Cr}^{3+}$ .

4. Как изменится электродный потенциал редокс-пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  при добавлении в раствор  $\text{OH}^-$ -ионов?
5. Как изменится электродный потенциал редокс-пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  при добавлении в раствор  $\text{I}^-$ -ионов?
6. Как изменится электродный потенциал редокс-пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  при добавлении в раствор аммиака?
7. Выведите формулу для расчета константы равновесия реакции окисления-восстановления.
8. Что такое реальный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции?
9. Как определить направление реакции и полноту ее протекания?
10. В каком случае и почему восстановительная способность железа (II) будет выше: в среде 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ?
11. Можно ли используя  $\text{PbO}_2$  в кислой среде окислить:
  - ❖  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ ;
  - ❖  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$ ;
  - ❖  $\text{S}^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ ?
12. Приведите примеры реакций, демонстрирующих окислительно-восстановительную амфотерность пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
13. Приведите примеры реакций, демонстрирующих окислительно-восстановительную амфотерность пероксида водорода  $\text{NaNO}_2$ .
14. Приведите пример использования в качественном химическом анализе ОВ реакции для растворения осадков.
15. Приведите пример использования в качественном химическом анализе ОВ реакции для обнаружения катионов.
16. Приведите пример использования в качественном химическом анализе ОВ реакции для обнаружения анионов.
17. Подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций методом полуреакций:
  - ❖  $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $\text{Cr}^{3+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{Bi}^{3+} + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{ClO}^- + \text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

- ❖  $\text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Al} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{AsH}_3 + \text{Al}(\text{OH})_4^-$
- ❖  $\text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+ = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ❖  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{Br}_2 + \text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ = \text{NO} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{CuS} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ =$
- ❖  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ =$
- ❖  $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- =$
- ❖  $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- =$
- ❖  $\text{Mn}^{2+} + \text{NaBiO}_3 + \text{H}^+ =$
- ❖  $\text{Mn}^{2+} + \text{PbO}_2 + \text{H}^+ =$
- ❖  $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ =$
- ❖  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$

## ЗАДАЧИ

### Образец решения задач

*Задание 1.* Определите, можно ли действием хлорида олова (II) восстановить ионы железа (III)?

*Решение:* Сопоставляя значения стандартных потенциалов двух пар  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,15\text{В}$  и  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77\text{В}$ , можно сделать вывод,

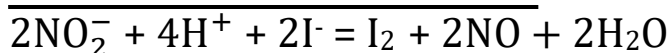
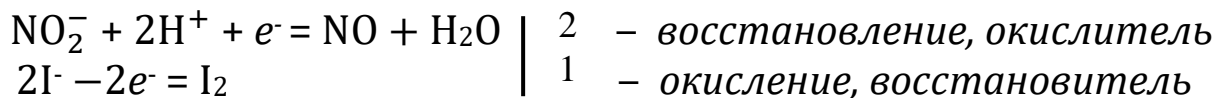
что более сильным окислителем является катион  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как более сильным восстановителем – катион  $\text{Sn}^{2+}$ . Следовательно, реакция между ними возможна. Для обоснования сказанного рассчитаем ЭДС данного процесса:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окси-ля}}^\circ - E_{\text{восст-ля}}^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,77 - 0,15 = 0,62\text{В}.$$

$\text{ЭДС} > 0$ , следовательно, реакция  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$  возможна.

*Задание 2.* Оцените полноту протекания реакции нитрита натрия с калий иодидом в среде серной кислоты.

*Решение:* В ходе взаимодействия протекает реакция:



$$\text{ЭДС} = E_{\text{окси-ля}}^\circ - E_{\text{восст-ля}}^\circ = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ - E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = 0,99 - 0,54 = 0,45 \text{ В.}$$

Положительная величина ЭДС свидетельствует о самопроизвольном протекании прямого процесса.

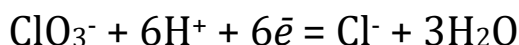
На основании полуреакций окисления и восстановления определяем число электронов, участвующих в ОВ реакции – 2 электрона от иодид-ионов переходят к нитрит-ионам.

$$K_p = 10^{\frac{\text{ЭДС} \cdot n}{0,059}} = 10^{\frac{0,45 \cdot 2}{0,059}} = 10^{15,2}.$$

Величина константы равновесия свидетельствует о необратимом характере данной ОВ реакции.

*Задание 3.* Рассчитайте реальный окислительно-восстановительный потенциал в растворе, если равновесная концентрация  $\text{ClO}_3^-$  – ионов равна 0,1 моль/л,  $\text{Cl}^-$ -ионов – 0,01 моль/л,  $\text{pH}=2,0$ .  $E^\circ (\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ В.}$

*Решение.* Запишем полуреакцию, соответствующую данной редокс-паре:

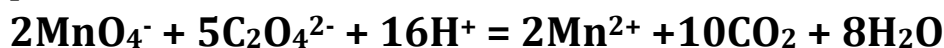


На основании уравнения Нернста для данной полуреакции рассчитаем реальный электродный потенциал:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]} = 1,45 + 0,0098 \lg \frac{0,1 \cdot (10^{-2})^6}{0,01} = 1,34 \text{ В.}$$

*Ответ:* 1,34 В.

*Задание 4.* Вычислите константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, сделайте вывод о направлении и полноте ее протекания:



*Решение.* Направление протекания реакции зависит от знака электродвижущей силы:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ}$$

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

В данном уравнении реакции перманганат-ион является окислителем, оксалат-ион – восстановителем, поэтому

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ} = 1,51\text{В} - (-0,49\text{В}) = 2,0\text{В}.$$

$\text{ЭДС} > 0$ , реакция протекает в прямом направлении.

Для оценки полноты протекания окислительно-восстановительного процесса необходимо рассчитать константу равновесия. Для реакций, протекающих практически полностью,  $K_p$  должна быть больше  $10^8$ :

$$K_p = 10^{\frac{n \cdot \text{ЭДС}}{0,059}} = 10^{\frac{5 \cdot 2,0}{0,059}} = 10^{169,5}$$

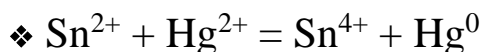
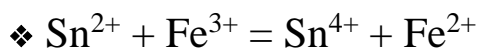
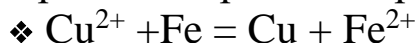
*Ответ:* реакция протекает в сторону образования продуктов прямой реакции полностью.

**1.** Как изменится потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  при увеличении рН с 1 до 3 при равных концентрациях ионов редокс-пары  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ ?

**2.** Рассчитайте электродный потенциал в растворах следующих окислителей: 0,1 М  $\text{KMnO}_4$ , 0,1 М  $\text{KBrO}_3$ , 0,1 М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , содержащих равные концентрации своих восстановленных форм, если концентрация ионов водорода равна 1 моль/л. Сделайте вывод, какой из окислителей при данных условиях обладает наибольшей окислительной активностью.

**3.** Определите, какие из перечисленных анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  будут окисляться нитритом натрия при рН=1?

**4.** Рассчитайте ЭДС и определите направление протекания следующих реакций при стандартных условиях:



- ❖  $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0 = \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0$
- ❖  $\text{Zn}^0 + \text{Ag}^+ = \text{Ag}^0 + \text{Zn}^{2+}$ .

5. В растворе содержится  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$   $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  -ионов и  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Рассчитайте электродный потенциал в этом растворе при pH 2,0.

6. На основании величин стандартных потенциалов, составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций, с участием следующих редокс-пар:

- ❖  $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,153 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{NO}_2^-/\text{NO} = 0,99 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{BrO}_3^-/\text{Br}_2 = 0,50 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = 0,54 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = 1,34 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1,61 \text{ В}$
- ❖  $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = 0,54 \text{ В}$

Ответ обоснуйте расчетом ЭДС возможных реакций.

7. Вычислите константы равновесия следующих окислительно-восстановительных реакций, сделайте вывод о направлении и полноте протекания реакций.

- ❖  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
- ❖  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{HNO}_2 + \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$
- ❖  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- ❖  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$

8. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал полуреакции:  $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ , если:

- а)  $C(\text{MnO}_4^-) = 1 \text{ моль/л}$ ,  $C(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}$ , при pH = 1;
- б)  $C(\text{MnO}_4^-) = 1 \text{ моль/л}$ ,  $C(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}$ , при pH = 5.

9. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем  $[\text{ClO}_3^-] = 0,1 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л}$ , pH = 2.

10. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем  $[\text{ClO}^-] = 0,1 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л}$ , pH = 10.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

- 1. Величина электродного потенциала редокс-пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  будет увеличиваться при**
  - 1) увеличении pH
  - 2) уменьшении концентрации ионов марганца (II)
  - 3) уменьшении концентрации перманганат-ионов
  - 4) увеличении температуры
- 2. Восстановителем, с которым самопроизвольно будут взаимодействовать ионы железа (III) ( $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ В}$ ), является**
  - 1)  $\text{NO}_2^-$  ( $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = 0,98 \text{ В}$ )
  - 2)  $\text{Cl}^-$  ( $E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,36 \text{ В}$ )
  - 3)  $\text{Br}^-$  ( $E^\circ \text{Br}_2/2\text{Br}^- = 1,09 \text{ В}$ )
  - 4)  $\text{I}^-$  ( $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = 0,54 \text{ В}$ )
- 3. Анионом, присутствие которого нельзя обнаружить с использованием подкисленного раствора перманганата калия ( $E^\circ \text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ В}$ ), является**
  - 1)  $\text{NO}_2^-$  ( $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = 0,98 \text{ В}$ )
  - 2)  $\text{SO}_3^{2-}$  ( $E^\circ \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-} = 0,17 \text{ В}$ )
  - 3)  $\text{ClO}_2^-$  ( $E^\circ \text{HClO}_2/\text{HClO} = 1,64 \text{ В}$ )
  - 4)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ( $E^\circ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/2\text{CO}_2 = -0,49 \text{ В}$ )
- 4. Стандартный водородный электрод представляет собой**
  - 1) платиновую пластинку, опущенную в раствор серной или соляной кислоты
  - 2) железную пластинку, опущенную в раствор азотной кислоты
  - 3) платиновую пластинку, опущенную в раствор смеси соляной и азотной кислот
  - 4) железную пластинку, опущенную в раствор серной кислоты
- 5. Константа равновесия взаимодействия  $\text{I}_2$  ( $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^- = 0,54 \text{ В}$ ) с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $E^\circ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ В}$ ) равна**
  - 1)  $10^{7,6}$

- 2)  $10^{15,2}$
- 3)  $10^{22,8}$
- 4)  $10^{30,5}$

**6. Обратимо протекает реакция**

- 1)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$   $K_p = 10^{48}$
- 2)  $2\text{I}_2 + \text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_3$   $K_p = 10^6$
- 3)  $2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}$   $K_p = 10^{12,5}$
- 4)  $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$   $K_p = 10^{63}$

**7. Для количественной оценки окислительно-восстановительных свойств веществ используют**

- 1) константу равновесия
- 2) электродный потенциал
- 3) энергию Гиббса
- 4) ЭДС реакции

**8. Соотношение окисленной и восстановленной форм редокс-пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,77$  В,  $25^\circ\text{C}$ ), при котором ее реальный электродный потенциал будет равен  $0,742$  В, составляет**

- 1) 1:1
- 2) 1:2
- 3) 1:3
- 4) 1:4
- 5) 1:5

**9. Значение рН, при котором электродный потенциал в растворе ( $25^\circ\text{C}$ ), содержащем 1 моль/л ионов  $\text{MnO}_4^-$  и 1 моль/л ионов  $\text{Mn}^{2+}$  составит  $1,32$  В, равно**

- 1)  $\text{pH}=0$
- 2)  $\text{pH}=1$
- 3)  $\text{pH}=2$
- 4)  $\text{pH}=3$

**10. Величина электродного потенциала раствора, содержащего равновесную систему  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , при добавлении фторида натрия**

- 1) увеличится, поскольку увеличится ионная сила в растворе



- 2) уменьшится, поскольку уменьшится концентрация ионов железа (III) в результате связывания во фторидный комплекс
- 3) не изменится, поскольку фторид натрия не изменяет концентрацию ионов железа (II, III)
- 4) уменьшится, поскольку уменьшится коэффициент активности ионов железа (III)

## 1.4. Равновесие в растворах комплексных соединений

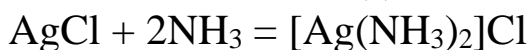
### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Латинское слово *complexus* означает «сочетание». И действительно, комплексные соединения часто получаются «сочетанием» более просто образованных соединений, способных к самостоятельному существованию независимо друг от друга. Например,



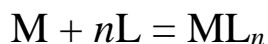
**Комплексные (координационные) соединения (КС)** – устойчивые сложные соединения, не подчиняющиеся законам валентности, в которых есть хотя бы одна связь, образованная по донорно-акцепторному механизму.

А. Вернер называл их соединениями «**высшего порядка**», которые являются продуктами сочетания соединений «**первого порядка**».



Отличительной особенностью комплексных соединений является наличие в них атомов, валентность которых превышает их степень окисления.

Реакции, в результате которых образуются КС, называются **реакциями комплексообразования**.

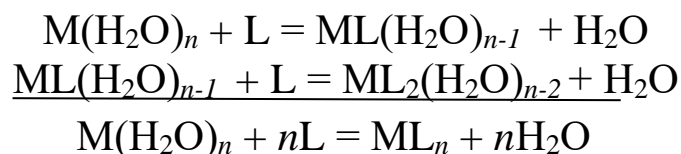


Образование КС по этой реакции описывается с позиций теории Льюиса, а устойчивость образующихся КС – по теории Пирсона.

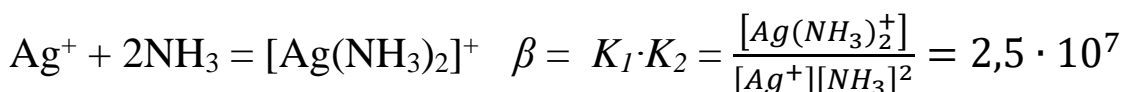
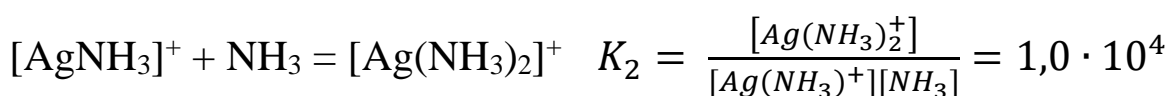
КС, как самостоятельная структурная частица существует, как в растворе, так и в твердом виде. В водном растворе может быть в определенной степени ионизировано.

Ионы металлов могут в водном растворе существовать в виде аквакомплексов, и тогда реакция комплексообразования представляет

собой ступенчатое замещение молекул растворителя во внутренней сфере аквакомплекса молекулами или ионами лиганда:



Каждую стадию этого процесса характеризует своя константа равновесия, называемая **ступенчатой константой устойчивости**. Например, для реакции образования аммиаката серебра(I):

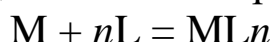


$\beta$  – общая константа устойчивости комплекса  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .

Также равновесие комплексообразования может быть описано как равновесие диссоциации комплекса, который представляет собой процесс, обратный образованию комплекса. В этом случае используют константу равновесия диссоциации, именуемую **константой нестойкости**  $K_{\text{нест}}$ :



Константы, используемые для описания равновесия в растворах КС, могут быть концентрационными и термодинамическими:



$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

$$\beta^\circ = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}$$

В случае, когда в растворе наряду с комплексообразованием в растворе протекают и другие процессы с участием иона металла или лиганда (образование малорастворимых соединений, протонирование лиганда и др.), для их учета применяют **условные константы устойчивости**  $\beta'$ , которые могут быть рассчитаны следующим образом:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L^n,$$

где  $\alpha_M$ ,  $\alpha_L$  – молярные доли всех форм металла и лиганда, участвующих в образовании комплекса.

Молярная доля КС или степень образования КС может быть рассчитана на основании величины константы устойчивости и равновесных концентрациях свободного лиганда.

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{\beta_n [L]^n}{\sum_{i=0}^n \beta_n [L]^n}$$

Константы равновесия характеризуют термодинамическую стабильность комплекса, позволяют **оценить возможность образования КС или его диссоциации**.

Важной характеристикой реакции комплексообразования является его среднее **лигандное число** или **функция образования**.

**Функция образования  $\bar{n}$**  – это среднее число лигандов, приходящееся на один центральный ион металла при определенной концентрации лиганда.

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}$$

Расчет равновесных концентраций любых частиц в растворе КС можно провести на основании уравнения материального баланса, а также функции образования и степени образования. Для упрощения расчетов, при большом избытке лиганда полагают, что равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации. Если же присутствует избыток металла, или в сильно разбавленных растворах малоустойчивых КС, принимают, что доминирующим в растворе является монолигандный комплекс.

## ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятиям «комплексообразователь (центральный ион)», «лиганд», «внутренняя сфера», «внешняя сфера».
2. Что такое координационное число? Что обуславливает величину координационного числа? Приведите примеры.
3. Что такое дентантность лиганда? Чем определяется величина дентантности? Приведите примеры лигандов различной дентантности.
4. Как классифицируются комплексные соединения?
5. Приведите примеры данных типов комплексных соединений: катионных, анионных, нейтральных; однороднолигандных и смешаннолигандных; внутри- и внешнесферных комплексных соединений; гомо- и гетерополиядерных комплексных соединений.
6. Чем отличается внутрикомплексное соединение от хелатного?

7. Как влияет дентантность лиганда и размер цикла на устойчивость комплекса?
8. Какие факторы влияют на устойчивость комплекса?
9. Какими константами можно охарактеризовать устойчивость комплексов?
10. Что такое хелатный эффект? Чем он объясняется?
11. Для каких целей используются хелатообразующие органические вещества в аналитической химии? Приведите примеры.
12. Чем отличаются ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений?
13. Что такое лабильные и инертные комплексы? Приведите примеры.
14. Какие свойства комплексных соединений имеют наибольшее значение для обнаружения и разделения ионов?
15. Чем обусловлена окраска комплексов ионов переходных металлов, в том числе и с неокрашенными лигандами?
16. Приведите примеры практического применения реакций комплексообразования для разделения катионов.
17. Приведите примеры практического применения реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов в качественном анализе.
18. Приведите примеры практического применения реакций комплексообразования для количественного применения элементов.

## ЗАДАЧИ

### **Образец решения задач**

*Задание 1.* Напишите уравнения вторичной ступенчатой диссоциации комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Запишите выражения ступенчатых констант устойчивости, общей константы устойчивости, и константы нестойкости:

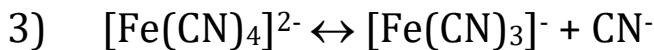
*Решение.* Для каждой стадии диссоциации запишем уравнение. Согласно закону действующих масс, запишем выражения констант устойчивости и нестойкости по стадиям:



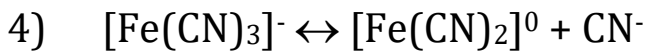
$$K_{\text{н}6} = \frac{1}{\beta_6} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}][\text{CN}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$



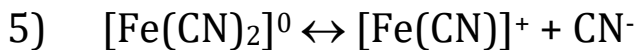
$$K_{H5} = \frac{1}{\beta_5} = \frac{[Fe(CN)_4^{2-}][CN^-]}{[Fe(CN)_5^{3-}]}$$



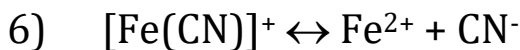
$$K_{H4} = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Fe(CN)_3^-][CN^-]}{[Fe(CN)_4^{2-}]}$$



$$K_{H3} = \frac{1}{\beta_3} = \frac{[Fe(CN)_2^0][CN^-]}{[Fe(CN)_3^-]}$$



$$K_{H2} = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Fe(CN)^+][CN^-]}{[Fe(CN)_2^0]}$$



$$K_{H1} = \frac{1}{\beta_1} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]}{[Fe(CN)^+]}$$

Общая константа устойчивости равна произведению ступенчатых констант устойчивости:

$$\beta = \beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\beta_5\beta_6$$

*Задание 2.* Рассчитайте полную константу устойчивости и константу нестойкости  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  при 30°C и ионной силе 2,0, если логарифмы ступенчатых констант устойчивости в тех же условиях равна:  $\lg\beta_1 = 2,37$ ;  $\lg\beta_2 = 2,44$ ;  $\lg\beta_3 = 2,50$ ;  $\lg\beta_4 = 2,15$ .

*Решение.* Общая константа устойчивости  $\beta$  равна произведению ступенчатых констант устойчивости:

$$\beta = \beta_1\beta_2\beta_3\beta_4$$

Тогда:

$$\lg\beta = \lg\beta_1 + \lg\beta_2 + \lg\beta_3 + \lg\beta_4 = 2,37 + 2,44 + 2,50 + 2,15 = 9,46$$

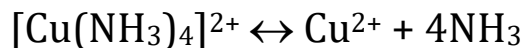
Следовательно,  $\beta = 10^{9,46} = 2,88 \cdot 10^9$ . Отсюда следует:

$$K_H = \frac{1}{\beta} = 10^{-9,46} = 3,5 \cdot 10^{-10}$$

Ответ:  $2,88 \cdot 10^9$ ;  $3,5 \cdot 10^{-10}$ .

**Задание 3.** Рассчитайте равновесные концентрации ионов меди и аммиака в водном растворе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , если исходная концентрация данного комплекса равна 0,1000 моль/л, а логарифм общей константы устойчивости равен 12,03.

**Решение.** Запишем уравнения диссоциации комплексной соли:



$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

Пусть равновесная концентрация ионов меди –  $x$  моль/л, тогда из уравнения реакции, равновесная концентрация аммиака –  $4x$  моль/л. Равновесную концентрацию комплекса можно условно приравнять к исходной концентрации, т.к. константа устойчивости большая, а, следовательно, степень диссоциации мала. Таким образом, подставляем все данные в уравнение константы устойчивости и получаем:

$$\beta = \frac{0,1000}{x \cdot (4x)^4} = 10^{12,03} = \frac{0,1000}{16x^5}$$

Из данного уравнения выражаем  $x = >$

$$x = \sqrt[5]{\frac{0,1000}{10^{12,03} \cdot 16}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Следовательно,  $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,

$[\text{NH}_3] = 4 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Ответ:  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Задание 4.** Рассчитать равновесную концентрацию  $\text{Ag}^+$  в растворе с общей концентрацией катионов серебра  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л и равновесной концентрацией  $\text{NH}_3$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Решение.** Процесс образования комплексов, содержащих в своём составе более одного лиганда, протекает ступенчато, поэтому в растворе наряду со свободными ионами металла и свободным лигандом будут присутствовать несколько видов комплексов, представляющих собой результат присоединения к иону металла разного числа лигандов.

Таким образом, для определения равновесной концентрации ионов серебра необходимо сначала рассчитать мольную долю:

$$\alpha (\text{Ag}^+) = \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 1,7 \cdot 10^7 \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2} = 0,05.$$

Таким образом,

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Ответ:  $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**1.** Рассчитайте  $\lg \beta_2$  образования комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , если при равновесной концентрации  $\text{NH}_3$   $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л молярная доля комплекса в 8,5 раз больше, чем комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , константа устойчивости которого равна  $8,51 \cdot 10^6$ .

**1.** Концентрационная константа образования комплекса  $[\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-$  при ионной силе 0,2 оказалась равной  $2,3 \cdot 10^4$ . Рассчитайте величину термодинамической константы образования данного комплекса.

**2.** Рассчитайте степень образования комплекса  $\text{FeF}_3$ , если известно, что равновесная концентрация фторид-иона в растворе равна 0,0100 М.

**3.** Рассчитайте, какой комплекс преобладает в растворе, содержащем 0,0500 М кадмия (II) и 2,0 М иодида калия? Константы устойчивости иодидных комплексов кадмия равны:  $\beta_1 = 1,91 \cdot 10^2$ ;  $\beta_2 = 2,69 \cdot 10^3$ ;  $\beta_3 = 3,09 \cdot 10^4$ ;  $\beta_4 = 2,57 \cdot 10^5$ .

**4.** Рассчитайте равновесную концентрацию комплекса  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  в 0,0200 М растворе нитрата свинца в присутствии 1,00 М NaOH.  $\beta_1 = 7,94 \cdot 10^6$ ;  $\beta_2 = 6,31 \cdot 10^{10}$ ;  $\beta_3 = 2,00 \cdot 10^{11}$ .

**5.** Рассчитайте равновесную концентрацию ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  в растворе, 1 л которого содержит 0,1000 моль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и 2,0 моль аммиака.

**6.** Рассчитайте максимальное значение pH, при котором в 0,0200 М растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  99,0%-ого кадмия находится в составе аквакомплекса, а 1 % – в составе гидроксиокомплекса  $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$  ( $\lg \beta_1 = 4,3$ ).

**7.** Рассчитайте условную константу устойчивости  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  при pH 6,00.

8. Рассчитайте pH, при котором в растворе, содержащем 0,0100M FeCl<sub>3</sub> и 0,1000 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 99% железа (III) находится в виде комплекса [FeHPO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

9. Рассчитайте массу NaOH необходимую для образования [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> из 50,0 мл 0,8 M раствора ZnCl<sub>2</sub>, если концентрация Zn<sup>2+</sup> в конечном растворе не превышает 1,0·10<sup>-13</sup> M.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

- 1. Наиболее склонен к образованию комплексных соединений**
  - 1) ион железа (III)
  - 2) ион натрия (I)
  - 3) ион калия (I)
  - 4) ион бария (II)
- 2. Константа устойчивости некоторого комплекса равна 50. Тогда константа нестойкости этого комплекса равна**
  - 1) 0,01
  - 2) 0,02
  - 3) 0,03
  - 4) 0,04
- 3. Наиболее устойчивым комплексом является**
  - 1) аммиакат кобальта(II), lgβ = 5,07
  - 2) аммиакат меди(II), lgβ = 12,03
  - 3) аммиакат никеля(II), lgβ = 4,47
  - 4) аммиакат кадмия(II), lgβ = 6,36
- 4. При образовании хелатов наиболее устойчивыми являются**
  - 1) трехчленные циклы
  - 2) пятичленные циклы
  - 3) четырехчленные циклы
  - 4) восьмичленные циклы
- 5. Константа устойчивости некоторого комплекса по первой ступени равна 200, а по второй – 150. Общая константа устойчивости этого комплекса будет равна**
  - 1) 12000



- 2) 13000
- 3) 14000
- 4) 30000

6. Из перечисленных аммиачных комплексных частиц  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  наименее устойчивой является

- 1) аммиакат кобальта ( $pK_H = 5,07$ )
- 2) аммиакат кадмия ( $pK_H = 6,56$ )
- 3) аммиакат никеля ( $pK_H = 7,47$ )
- 4) аммиакат меди ( $pK_H = 12,03$ )

## 1.5. Равновесие в растворах малорастворимых соединений

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Насыщенным** называется раствор, который содержит максимально возможное при данных условиях количество растворённого вещества.

**Ненасыщенным** называется раствор, в котором можно при тех же условиях растворить дополнительное количество вещества.

**Пересыщенным** называется раствор, в котором растворённого вещества содержится больше, чем в насыщенном растворе.

Пересыщенный раствор – это гомогенная, но неустойчивая система, которая может самопроизвольно выделять избыток растворённого вещества в виде осадка.

**Растворимостью  $S$**  вещества при данной температуре называется его общая концентрация в насыщенном растворе.

Обычно растворимость количественно выражают в моль/л или г/л:

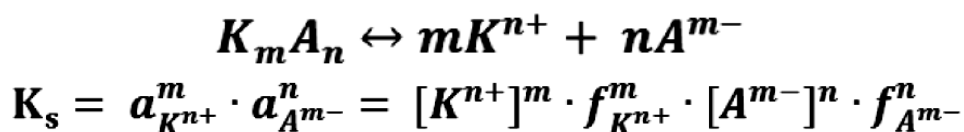
$$S = \frac{n \text{ (моль)}}{V \text{ (л)}} \quad S = \frac{m \text{ (г)}}{V \text{ (л)}}$$

Когда концентрация малорастворимого вещества в растворе превышает его **растворимость**, вещество выпадает в осадок и устанавливается равновесие между твердой фазой и ионами, находящимися в растворе.



Термодинамическая константа равновесия «осадок–раствор», называется термодинамической константой растворимости  $K_S$  (или произведением растворимости ПР).

Например, для соединения  $K_m A_n$



*Произведение активностей ионов малорастворимого электролита, содержащихся в его насыщенном растворе, в соответствующих степенях, есть величина постоянная при данной температуре.*

При ионной силе менее  $10^{-4}$  моль/л коэффициенты активности можно считать равными единице и для расчетов использовать **концентрационную константу растворимости**:

$$K_S = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Осадки выделяются только из пересыщенных растворов, когда концентрация вещества в растворе превышает его растворимость. При этом произведение концентраций ионов в растворе в соответствующих степенях (**ИП – ионное произведение**) превышает величину константы растворимости. Присутствие индифферентного («*постороннего*») электролита в растворе малорастворимого электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с ионами осадка, увеличивает ионную силу, при этом ионы растворимого электролита экранируют ионы малорастворимого электролита, что приводит к **уменьшению коэффициентов активности  $f$  ионов в растворе**, следовательно, их **активности  $a$**  также **уменьшаются**. Тогда произведение активностей ионов малорастворимого электролита становится меньше константы растворимости (т.е. раствор становится ненасыщенным), и равновесие между раствором и осадком сместится в сторону растворения осадка. Таким образом, **растворимость осадков в присутствии индифферентных («посторонних») электролитов возрастает**. Данный эффект от присутствия «посторонних» электролитов называют **«СОЛЕВЫМ»**.

Для учета влияния ионной силы, в расчетную формулу растворимости вводятся коэффициенты активности.

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n f_K^m f_A^n}}$$

Если в насыщенный раствор малорастворимого электролита добавить растворимый электролит, содержащий *одноименный осадку ион* (не вступающий в химическое взаимодействие с ионами осадка), то активность данного иона в растворе возрастет. И тогда произведение активностей ионов превысит величину константы растворимости, и равновесие между раствором и осадком сместится *в сторону выделения осадка*. Таким образом, *растворимость осадка в присутствии электролита, содержащий одноименный ион, уменьшается*. Данное явление называют **эффектом одноименного иона**.

Для расчета растворимости малорастворимого электролита в присутствии растворимого электролита с одноименным ионом также можно воспользоваться готовыми формулами. Растворимость малорастворимого электролита в присутствии электролита *с одноименным катионом* рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K_S}{(C_{\text{катиона}})^m f_K^m f_A^n}}$$

Растворимость малорастворимого электролита в присутствии электролита *с одноименным анионом* рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K_S}{(C_{\text{аниона}})^n f_K^m f_A^n}}$$

## ВОПРОСЫ

1. Что такое концентрационная, термодинамическая, условная константа растворимости?
2. Что такое растворимость малорастворимых соединений?
3. Как связаны растворимость с константой растворимости? Приведите вывод формулы.
4. Сформулируйте условия образования осадков. Ответ мотивируйте формулами.
5. Что такое дробное осаждение?
6. От каких факторов зависит растворимость малорастворимых солей слабых кислот?

7. Как влияет растворитель на растворимость малорастворимых соединений? Почему при осаждении катионов III аналитической группы в исходный раствор добавляют этиловый спирт?
8. Как влияет температура на растворимость малорастворимых соединений?
9. Сформулируйте условие растворения осадков.
10. Как влияет на растворимость малорастворимых электролитов присутствие посторонних электролитов? Ответ мотивируйте формулами.
11. Опишите теорию активностей, применимую к растворам сильных электролитов, понятия «коэффициент активности», «ионная сила раствора», методики их расчета.
12. Как влияет присутствие одноименного иона на растворимость малорастворимых электролитов? Ответ мотивируйте формулами.
13. Какой из осадков –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ , наименее растворим в воде?
14. При каких условиях растворимость осадка  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  будет наибольшей:
- ❖ в воде;
  - ❖ в растворе  $\text{HCl}$ ;
  - ❖ в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? Ответ обоснуйте.
15. В какой последовательности будут выпадать осадки галогенидов серебра, если к раствору, содержащему равное количество  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ -ионов добавлять небольшими порциями раствор  $\text{AgNO}_3$ ?
16. В какой последовательности будут выпадать осадки сульфатов, если к раствору, содержащему равное количество  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ -ионов добавлять небольшими порциями раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
17. Напишите выражения произведения растворимости для следующих соединений:  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .
18. Что такое карбонизация? С какой целью его используют в качественном химическом анализе?
19. Какой из сульфатов ( $\text{BaSO}_4$  или  $\text{SrSO}_4$ ) более полно превращается в карбонат при нагревании с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равной концентрации? Ответ обоснуйте.
20. Обоснуйте, какую константу растворимости (термодинамическую, условную, концентрационную) следует использовать для расчетов в приведенных случаях:
- ❖  $\text{CaCO}_3$  в воде;
  - ❖  $\text{CaCO}_3$  в растворе  $\text{NaCl}$ ;
  - ❖  $\text{CaCO}_3$  в растворе  $\text{HCl}$ ?

21. Растворимость, каких осадков будет зависеть от рН раствора: AgBr, CaCO<sub>3</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>? Ответ обоснуйте.

22. С какой целью осаждение хромата бария действием дихромата калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> проводят в присутствии ацетатного буфера?

23. Обоснуйте, при каком значении рН растворимость CaCO<sub>3</sub> будет наибольшей:

- ❖ рН 2,0;
- ❖ рН 4,0;
- ❖ рН 7,0?

24. Обоснуйте, при каком значении рН растворимость CaCO<sub>3</sub> будет наименьшей:

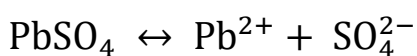
- ❖ рН 2,0;
- ❖ рН 4,0;
- ❖ рН 7,0?

## ЗАДАЧИ

### Образец решения задач

**Задание 1:** Рассчитайте растворимость PbSO<sub>4</sub> в моль/л и г/л.

**Решение:**



Константу растворимости можно записать в виде:

$$K_S = S_{\text{PbSO}_4} \cdot S_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

поскольку, равновесные концентрации ионов в насыщенном растворе сульфата свинца (II) равны:  $[\text{Pb}^{2+}] = S_{\text{PbSO}_4}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = S_{\text{PbSO}_4}$ .

$$S_{\text{PbSO}_4} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Растворимость сульфата свинца (II) в единицах г/л равна:

$$S_{\text{PbSO}_4} = S_{\text{PbSO}_4} \left( \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right) \cdot M(\text{PbSO}_4) \left( \frac{\text{г}}{\text{моль}} \right) = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303,26 = 0,03942 \text{ г/л.}$$

**Задание 2:** Растворимость бромида свинца PbBr<sub>2</sub> при 25°C равна 0,0131 моль/л. Чему равна константа растворимости PbBr<sub>2</sub> при данной температуре?

**Решение:** При растворении каждого моля PbBr<sub>2</sub> в раствор переходит 1 моль ионов свинца и 2 моль бромид-ионов. Следовательно, в насыщенном растворе PbBr<sub>2</sub>

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,0131 \text{ моль/л}$$

$$[\text{Br}^-] = 2 \cdot 0,0131 = 0,0262 \text{ моль/л}$$

Тогда

$$K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 = 0,0131 \cdot 0,0262^2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

*Задание 3:* Рассчитайте константу растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , если в 200 мл его насыщенного раствора содержится  $1,55 \cdot 10^{-2}$  г этого вещества.

*Решение:* Молярная концентрация магний гидроксида в его насыщенном растворе:

$$C_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = \frac{m_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{M_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)} \cdot V} = \frac{1,55 \cdot 10^{-2}}{58,35 \cdot 0,2} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Для равновесной системы константа растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  будет рассчитываться по формуле:

$$K_S = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Так как при диссоциации 1 моль малорастворимого электролита образуется 1 моль ионов магния и 2 моль гидроксид-ионов, то их концентрации в насыщенном растворе равны:

$$[\text{Mg}^{2+}] = C_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

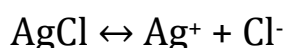
$$[\text{OH}^-] = 2 C_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = 2,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Тогда константа растворимости будет равна:

$$K_S = 1,32 \cdot 10^{-3} \cdot (2,64 \cdot 10^{-3})^2 = 9,6 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^3/\text{л}^3.$$

*Задание 4:* Какую концентрацию ионов серебра необходимо создать в 0,001М растворе  $\text{NaCl}$ , чтобы начал осаждаться  $\text{AgCl}$ ?

*Решение:*



$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ (моль}^2/\text{л}^2)$$

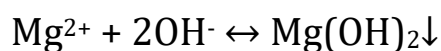
В данных условиях раствора:

$$K_S = [\text{Ag}^+] 1 \cdot 10^{-3} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_S}{1 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

*Ответ:* при концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ , превышающих  $1,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л начнется образование осадка  $\text{AgCl}$ .

*Задание 5:* При каком значении pH начнется осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из 0,1 М раствора  $\text{MgSO}_4$ ?



$$K_S = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-12}$$

Равновесная концентрация гидроксид-ионов в условиях данного раствора равна:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_S}{[\text{Mg}^{2+}]} = \frac{5 \cdot 10^{-12}}{0,1}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

На основании константы воды, рассчитываем концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,07 \cdot 10^{-6}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 1,4 \cdot 10^{-9} = 8,85.$$

*Задание 6:* Сравните растворимость  $\text{CaF}_2$  в чистой воде и в 0,01 М растворе  $\text{KNO}_3$ .

*Решение:* В насыщенном растворе кальция фторида устанавливается равновесие:



Рассчитаем растворимость кальция фторида в чистой воде. Для небинарного электролита  $\text{CaF}_2$   $m = 1$ ,  $n = 2$ .

$$S_{\text{CaF}_2} = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(\text{CaF}_2)}{1^1 2^2}}$$

$$S_{\text{CaF}_2} = \sqrt[1+2]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{1^1 \cdot 2^2}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Растворимость  $\text{CaF}_2$  в растворе  $\text{KNO}_3$  рассчитаем по формуле:

$$S_{\text{CaF}_2} = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(\text{CaF}_2)}{1^1 \cdot 2^2 f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{F}^-}^2}}$$

Для расчета потребуются коэффициенты активности ионов кальция и фторид-ионов. Для этого рассчитаем ионную силу, создаваемую присутствием в растворе 0,01 моль/л  $\text{KNO}_3$ .

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (C_{K^+} \cdot z_{K^+}^2 + C_{NO_3^-} \cdot z_{NO_3^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

При данной величине ионной силы для расчета коэффициентов активностей воспользуемся уравнение Дебая-Хюккеля:

$$\lg f_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg f_{Ca^{2+}} = -0,509 \cdot 2^2 \sqrt{0,01} = -0,2, \quad f_{Ca^{2+}} = 10^{-0,2} = 0,63$$

$$\lg f_{F^-} = -0,509 \cdot 1^2 \sqrt{0,01} = -0,0509, \quad f_{F^-} = 10^{-0,0509} = 0,89.$$

Тогда, растворимость фторида кальция при данных условиях равна:

$$S_{CaF_2} = \sqrt[1+2]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{1^2 \cdot 2^2 \cdot 0,63 \cdot 0,89^2}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Изменение растворимости при наличии в растворе постороннего электролита равно:

$$\Delta S = \frac{2,7 \cdot 10^{-4}}{2,16 \cdot 10^{-4}} = 1,25.$$

**Задание 7:** Сравните растворимость  $CaF_2$  в чистой воде и в 0,1М растворе NaF.

**Решение:** В насыщенном растворе кальция фторида устанавливается равновесие:



Рассчитаем растворимость кальция фторида в чистой воде. Для небинарного электролита  $CaF_2$   $m = 1$ ,  $n = 2$ .

$$S_{CaF_2} = \sqrt[1+2]{\frac{K_S(CaF_2)}{1^2 \cdot 2^2}}$$

$$S_{CaF_2} = \sqrt[1+2]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{1^2 \cdot 2^2}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

В присутствии электролита с одноименным ионом растворимость рассчитаем на основании термодинамической константы растворимости:

$$K_S = [Ca^{2+}][F^-]^2 f_{Ca^{2+}} f_{F^-}^2$$

Величина ионной силы определяется присутствием растворимого электролита NaF:  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$

$$I = \frac{1}{2} (C_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + C_{F^-} \cdot z_{F^-}^2) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Коэффициенты активности ионов кальция и фторид-ионов равны:



$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0,509 \cdot 2^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,49 \quad f_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-0,49} = 0,32$$

$$\lg f_{\text{F}^-} = -\frac{0,509 \cdot 1^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12 \quad f_{\text{F}^-} = 10^{-0,12} = 0,75$$

Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе определяется растворимостью  $\text{CaF}_2$  и связана с ней следующим соотношением:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S_{\text{CaF}_2}$$

Концентрация  $\text{F}^-$  – ионов в растворе обусловлена присутствием уже двух солей – малорастворимым  $\text{CaF}_2$  и хорошо растворимым  $\text{NaF}$ , и, следовательно, равна

$$[\text{F}^-] = 2S_{\text{CaF}_2} + C_{\text{NaF}}$$

Однако, в этой сумме  $C_{\text{NaF}} \gg 2 S_{\text{CaF}_2}$ , поэтому величиной  $2S_{\text{CaF}_2}$  можно пренебречь.

Тогда выражение  $K_s$  можно записать следующим образом:  $K_{s(\text{CaF}_2)} =$

$$S_{\text{CaF}_2} (C_{\text{NaF}})^2 f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{F}^-}^2$$

$$S_{\text{CaF}_2} = \frac{K_{s(\text{CaF}_2)}}{(C_{\text{NaF}})^2 f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{F}^-}^2}$$

$$S_{\text{CaF}_2} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{(0,1)^2 \cdot 0,32 \cdot 0,75^2} = 2,22 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\Delta S = \frac{2,16 \cdot 10^{-4}}{2,22 \cdot 10^{-7}} = 972.$$

Таким образом, растворимость в присутствии электролита с одноименным с малорастворимым соединением ионом, уменьшилась в 972 раза.

*Значения констант растворимости  
некоторых малорастворимых соединений (25 °C)*

Формула вещества	$K_s$	$pK_s$	Формула вещества	$K_s$	$pK_s$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_3$	$1 \cdot 10^{-17}$	17	$\text{CaSO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1 \cdot 10^{-22}$	22	$\text{CdS}$	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
$\text{AgBr}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28	$\text{CuCO}_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
$\text{AgBrO}_3$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26	$\text{CuI}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96

Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,2·10 <sup>-12</sup>	11,09	Cu(OH) <sub>2</sub>	8,3·10 <sup>-20</sup>	19,08
AgCl	1,78·10 <sup>-10</sup>	9,75	CuS	6,3·10 <sup>-36</sup>	35,2
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-12</sup>	11,95	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	3,0·10 <sup>-41</sup>	40,52
AgI	8,3·10 <sup>-17</sup>	16,08	Fe(OH) <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>-16</sup>	15,15
Ag <sub>2</sub> O (Ag <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )	1,95·10 <sup>-8</sup>	7,71	Fe(OH) <sub>3</sub>	3,2·10 <sup>-38</sup>	37,50
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-20</sup>	19,89	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5,8·10 <sup>-23</sup>	22,24
AgSCN	1,1·10 <sup>-12</sup>	11,97	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,3·10 <sup>-18</sup>	17,88
Al(OH) <sub>3</sub>	3,2·10 <sup>-34</sup>	33,5	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	4,5·10 <sup>-29</sup>	28,35
AlPO <sub>4</sub>	5,75·10 <sup>-19</sup>	18,24	HgS	4,0·10 <sup>-53</sup>	52,40
BaCO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-10</sup>	9,40	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,98·10 <sup>-3</sup>	2,40
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,1 ·10 <sup>-7</sup>	6,96	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,2·10 <sup>-9</sup>	8,5
BaCrO <sub>4</sub>	1,2·10 <sup>-10</sup>	9,93	MgCO <sub>3</sub>	2,1·10 <sup>-5</sup>	4,67
Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5·10 <sup>-9</sup>	8,82	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	2,5·10 <sup>-13</sup>	12,6
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6·10 <sup>-39</sup>	38,22	Mn(OH) <sub>2</sub>	1,9 ·10 <sup>-13</sup>	12,72
BaSO <sub>3</sub>	8·10 <sup>-7</sup>	6,1	PbI <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-9</sup>	8,98
BaSO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-10</sup>	9,97	PbSO <sub>4</sub>	1,6 ·10 <sup>-8</sup>	7,80
BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6·10 <sup>-5</sup>	4,79	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1,6 ·10 <sup>-93</sup>	92,8
BiI <sub>3</sub>	8,1·10 <sup>-19</sup>	18,09	SrCO <sub>3</sub>	1,1 ·10 <sup>-10</sup>	9,96
BiPO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-23</sup>	22,90	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,6 ·10 <sup>-8</sup>	7,25
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1·10 <sup>-97</sup>	97	SrCrO <sub>4</sub>	3,6 ·10 <sup>-5</sup>	4,44
CaCO <sub>3</sub>	3,8·10 <sup>-9</sup>	8,42	SrSO <sub>4</sub>	3,2 ·10 <sup>-7</sup>	6,49
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,3·10 <sup>-9</sup>	8,64	Zn <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	4,1 ·10 <sup>-16</sup>	15,39
CaCrO <sub>4</sub>	7,1·10 <sup>-4</sup>	3,15	Zn(OH) <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>-18</sup>	17,15
CaF <sub>2</sub>	4,0 ·10 <sup>-11</sup>	10,40	ZnS	1,6 ·10 <sup>-24</sup>	23,80
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,0 ·10 <sup>-29</sup>	28,70	ZnCO <sub>3</sub>	1,45 ·10 <sup>-11</sup>	10,84

1. Растворимость иодида висмута BiI<sub>3</sub> составляет 7,76 мг/л. Чему равно произведение растворимости?
2. Чему равны концентрации Ag<sup>+</sup> и CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в насыщенном растворе Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>?
3. Рассчитайте константу растворимости Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится 0,058 г Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
4. Рассчитайте константу растворимости Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится 3,2 ·10<sup>-3</sup> г Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
5. Рассчитайте константу растворимости Ag<sub>2</sub>S, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится 6,8 ·10<sup>-16</sup> г Ag<sub>2</sub>S.

6. Рассчитайте константу растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , если в 100 мл его насыщенного раствора содержится  $9,6 \cdot 10^{-5}$  г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
7. Рассчитайте константу растворимости  $\text{BaSO}_4$ , если в 100 мл его насыщенного раствора содержится  $2,33 \cdot 10^{-4}$  г  $\text{BaSO}_4$ .
8. Вычислите растворимость (в моль/л и г/л) в воде следующих соединений:  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
9. Рассчитайте, какая из двух сравниваемых солей более растворима в воде:
- ❖  $\text{SrCO}_3$  или  $\text{BaCO}_3$ ;
  - ❖  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  или  $\text{BiPO}_4$ ;
  - ❖  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  или  $\text{PbBr}_2$ ;
  - ❖  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  или  $\text{HgS}$ ;
  - ❖  $\text{BaCrO}_4$  или  $\text{PbCrO}_4$ ?
10. Рассчитайте массу  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , которая может раствориться в 250 мл воды?
11. Рассчитайте массу  $\text{CaSO}_4$ , которая может раствориться в 1 л воды?
12. Рассчитайте, образуется ли осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , если к 5 мл 0,005 М раствора  $\text{MgCl}_2$  добавили 10 мл 0,001 М раствора  $\text{NaOH}$ ?
13. Рассчитайте, образуется ли осадок  $\text{SrSO}_4$ , если к 1 мл 0,005 М раствора  $\text{SrCl}_2$  добавили 1 мл 0,001 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ?
14. Рассчитайте, образуется ли осадок  $\text{SrSO}_4$ , если к 1 мл 0,005 М раствора  $\text{SrCl}_2$  добавили 1 мл насыщенного раствора сульфата кальция?
15. Рассчитайте, при какой концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов начнется выпадение осадка  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  из раствора, содержащего 0,1 М  $\text{AgNO}_3$ ?
16. Рассчитайте, при какой концентрации  $\text{Ag}^+$ -ионов начнется выпадение осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  из раствора, содержащего 0,1 М  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ?
17. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{AgCl}$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,05 М растворе  $\text{AgNO}_3$ ;
  - ❖ в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ .

18. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,01 М растворе  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;
  - ❖ в 0,01 М растворе  $\text{KNO}_3$ .
19. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{SrSO}_4$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,02 М растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
  - ❖ в 0,02 М растворе  $\text{NaNO}_3$ .
20. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,1 М растворе  $\text{KCl}$ ;
  - ❖ в 0,1 М растворе  $\text{KNO}_3$ .
21. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{PbCrO}_4$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,025 М растворе  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;
  - ❖ в 0,025 М растворе  $\text{KNO}_3$ .
22. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,05 М растворе  $\text{MgCl}_2$ ;
  - ❖ в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ .
23. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{AgCl}$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,05 М растворе  $\text{AgNO}_3$ ;
  - ❖ в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ .
24. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л) фосфата цинка:
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,05 М растворе хлорида калия;
  - ❖ в 0,05 М растворе хлорида аммония.
25. Вычислите и сравните растворимость (в моль/л)  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :
- ❖ при ионной силе равной нулю;
  - ❖ в 0,1 М растворе хлорида калия;
  - ❖ в 0,1 М растворе хлорида аммония.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

- 1. В ненасыщенном растворе сульфата бария соотношение ионного произведения ИП и величины константы растворимости имеет вид**
  - 1)  $K_S = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
  - 2)  $K_S < C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
  - 3)  $K_S > C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
  - 4)  $K_S \leq C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
- 2. Осадок сульфата бария будет выделяться из раствора, которое характеризуется соотношением ионного произведения ИП и величины константы растворимости**
  - 1)  $K_S = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
  - 2)  $K_S < C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
  - 3)  $K_S > C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
  - 4)  $K_S \leq C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$
- 3. В равновесной системе  $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  ( $K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ) осадок образуется при следующих концентрациях ионов (в моль/л)**
  - 1)  $C(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-7}$  и  $C(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 10^{-5}$
  - 2)  $C(\text{Ag}^+) = 5 \cdot 10^{-7}$  и  $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-7}$
  - 3)  $C(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-7}$  и  $C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-3}$
  - 4)  $C(\text{Ag}^+) = 3 \cdot 10^{-8}$  и  $C(\text{Cl}^-) = 3 \cdot 10^{-5}$
- 4. Верной последовательностью выделения осадков из раствора, содержащего по 0.01 моль сульфата натрия, карбоната натрия и оксалата натрия при постепенном прибавлении раствора  $\text{CaCl}_2$ , является: ( $K_S(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_S(\text{CaCO}_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$ ,  $K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$ )**
  - 1)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$
  - 2)  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$
  - 3)  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$
  - 4)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$
- 5. Чтобы увеличить растворимость осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , необходимо**
  - 1) добавить растворимой соли магния

- 2) добавить избыток раствора щелочи
- 3) добавить избыток раствора аммиака
- 4) добавить избыток хлорида аммония

**6. Растворимость осадка  $PbI_2$  увеличится при добавлении**

- 1) раствора азотной кислоты
- 2) раствора  $Pb(NO_3)_2$
- 3) раствора  $KI$
- 4) раствора щелочи

**7. Чтобы растворить осадок  $Al(OH)_3$  необходимо**

- 1) увеличить в растворе концентрацию ионов  $Al^{3+}$
- 2) уменьшить в растворе концентрацию ионов  $OH^-$
- 3) увеличить в растворе концентрацию ионов  $H^+$
- 4) увеличить в растворе концентрацию ионов  $Al^{3+}$  и  $OH^-$

**8. Если равновесная концентрация ионов  $Cu(I)$  равна  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л и равновесная концентрация ионов  $I^-$  равна  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л, то константа растворимости  $CuI$  равна**

- 1)  $1 \cdot 10^{-12}$
- 2)  $1 \cdot 10^{-18}$
- 3)  $1 \cdot 10^{-24}$
- 4)  $1 \cdot 10^{-6}$

**9. В растворе аммиака можно растворить**

- 1) гидроксид алюминия
- 2) иодид серебра (I)
- 3) гидроксид железа (III)
- 4) гидроксид меди (II)

**10. Если в насыщенный раствор хромата бария ( $K_S = 1 \cdot 10^{-12}$ ) добавить хромата калия, так что концентрация хромат-ионов увеличится до  $0,001$  М, тогда концентрация ионов бария в растворе станет равной (в моль/л)**

- 1)  $1 \cdot 10^{-6}$
- 2)  $1 \cdot 10^{-18}$
- 3)  $1 \cdot 10^{-9}$
- 4)  $1 \cdot 10^{-3}$

## **РАЗДЕЛ 2**

# **МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СПОСОБЫ ИХ ОЦЕНКИ**

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Правильность* – это соответствие полученного результата истинному значению измеряемой величины.

*Воспроизводимость* характеризует степень близости между результатами повторных измерений одной и той же величины. Мерой воспроизводимости может служить – *стандартное отклонение, доверительный интервал вокруг среднего значения* (размах данных).

На правильность и воспроизводимость результатов влияют погрешности.

#### *Виды погрешностей*

*Систематические (детерминированные) погрешности* – погрешности, которые могут быть определены и скорректированы. Наиболее распространенные систематические погрешности:

- ❖ *инструментальные* – возникают из-за неверных показаний приборов, использования некалиброванной посуды, весов;
- ❖ *субъективные* – обусловлены ошибками в работе химика-аналитика (отбор аликвот, навесок и других аналитических процедур);
- ❖ *методические* – погрешности, вносимые методикой анализа. Могут быть скорректированы подбором оптимальных условий проведения методики, а также путем проведения *контрольного опыта*.

*Случайные (недетерминированные) погрешности* – проявляются в виде небольших различий между результатами последовательных измерений одной и той же величины, производимые при одних и тех же условиях. Случайные погрешности имеют случайную природу, обусловлены неявными факторами, которые могут изменяться от эксперимента к эксперименту, по этой причине случайные погрешности характеризуют воспроизводимость методики анализа. Величину каждой такой погрешности невозможно предсказать, и для ее оценки можно применять *методы теории вероятностей*.

*Промах* – отклонение, которое резко отличается по значению от других отклонений выборки, причиной которой чаще всего является ошибка аналитика (рассеянность, некомпетентность).

Систематические погрешности и промахи выявляются в результате *статистической обработки*. *Статистическая обработка результатов анализа* (статистические исследования) проводятся для:

- ❖ уменьшения случайной погрешности и, тем самым, увеличить воспроизводимость методики или метода анализа;
- ❖ выявления промахов;
- ❖ устранения систематической погрешности и увеличения правильности результатов анализа;
- ❖ для сравнения качества работы разных *приборов, методов, лабораторий* при анализе одного и того же объекта.

Погрешности можно выразить *абсолютной и относительной* величинами.

*Абсолютная погрешность* – разность между измеренным и истинным значением (с учетом знака). Размерность абсолютной погрешности выражена в тех же единицах, что и измеряемая величина.

$$D = |x_i - \mu|, \text{ где}$$

$D$  – абсолютная погрешность;  $x_i$  – единичное измерение;  $\mu$  – истинное значение.

Можно вычислять *индивидуальные погрешности* отдельных результатов измерения. Если величина  $x$  представляет собой среднее значение среди нескольких измеренных значений, то и погрешность называется *средней*.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Среднее значение еще называют *математическим ожиданием* из  $n$  вариантов. Среднее значение  $\bar{x}$  в  $\sqrt{n}$  более точен, чем  $x_i$ .

Получение большого числа параллельных определений не всегда возможно, поэтому на практике обычно выполняют *не менее трех* измерений, чаще *пять* измерений. За истинное значение измеряемой величины  $\mu$  принимают рассчитанное значение измеряемой величины, полученное при помощи стандартного метода анализа.

*Относительная погрешность* – отношение абсолютной погрешности (в том числе и средней) и истинного значения. Обычно выражают в процентах.

$$D, \% = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100\%, \text{ где}$$

$D$  – абсолютная погрешность;  $D, \%$  – относительная погрешность;  $x_i$  – единичное измерение;  $\mu$  – истинное значение.



## Воспроизводимость

Существуют различные способы выражения воспроизводимости. Воспроизводимость зависит от размера *выборки*, который характеризуется числом *вариант*  $n$ . Оценка воспроизводимости выборки, содержащей  $n$  вариант, может быть проведена с использованием различных критериев.

❖ *Среднее отклонение* – представляет собой среднеарифметическое отдельных отклонений.

$$|\bar{D}| = \sum \frac{|x_i - \bar{x}|}{n}$$

❖ *Отклонение от медианы*. Медиана представляет собой единичный результат, по отношению к которому число *больших и меньших* значений равно.

❖ *Диапазон выборки (размах варьирования)*. Представляет собой разницу между максимальным и минимальным значениями результатов измерения.

❖ *Стандартное отклонение выборки*.

$S = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  – стандартное отклонение из *конечного* числа результатов измерений;

$\sigma = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \mu)^2}{n}}$  – стандартное отклонение из воображаемого *бесконечного* набора результатов измерений.

Поскольку величина  $\sigma$  рассчитывается на основании большего массива данных, то дает более точную оценку воспроизводимости, чем величина  $S$ . Однако в химическом анализе число результатов измерений невелико, поэтому характеристикой воспроизводимости результатов служит  $S$ . Величину  $\sigma$  на практике применяют при  $n \geq 20$ . Величину под знаком корень, т.е.  $S^2$  называют *дисперсией* или *квадрат стандартного отклонения*, и является мерой того, насколько набор результатов измерения отличается от их среднего значения.

*Стандартное отклонение среднего*  $s_m$  или *стандартная погрешность*.

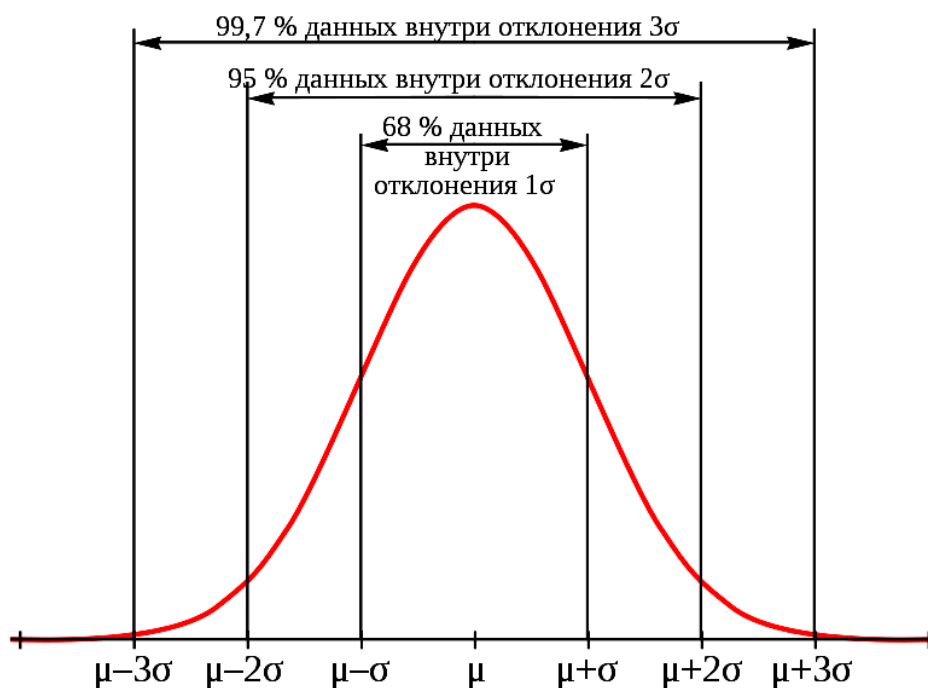
$$s_m = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

*Абсолютная стандартная погрешность* – характеристика воспроизводимости единичного результата выборки.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}; \quad \sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

Средний результат из  $n$  измерений характеризуется меньшим возможным разбросом значений в сравнении с единичными результатами. Чем больше  $n$ , тем меньше этот разброс. При очень большом  $n$  среднее значение измерения практически не отличается от истинного значения  $\mu$ . Среднее  $\bar{x}$  из  $n$  результатов в  $\sqrt{n}$  раз более достоверно, чем единичное измерение.

Из величины стандартного отклонения можно рассчитать интервал, в который результат измерения попадает с *определенной вероятностью*. При  $n \rightarrow \infty$  распределение результатов анализа соответствует *нормированному распределению Гаусса–Лапласа*, которое описывается как *вероятность  $P$*  распределения результата  $x$  или величины стандартного отклонения  $\sigma$ .



Например, 68 % всех величин отклонений единичных измерений от среднего попадает в интервал с полушириной  $\sigma$ , поэтому 68 % единичных измерений находится в интервале  $\bar{x} \pm \sigma$ . Тогда как, вероятность попадания значений единичных измерений в интервал  $\bar{x} \pm 3\sigma$  составляет 99,73 %, т.е. практически все значения находятся в этом интервале.

Таким образом, методы статистики позволяют рассчитать интервал, внутри которого может с заданной вероятностью находиться ве-

личина истинного значения  $\mu$ . Этот интервал называется **доверительным интервалом**, его границы – **доверительными границами**, а соответствующая вероятность – **доверительной вероятностью**.

$$\text{Доверительные границы } \varepsilon = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$$

$t$  или  $t_{p,f}$  – статистический коэффициент или коэффициент Стьюдента, величина которого зависит от заданной доверительной вероятности и числа степеней свободы ( $n - 1$ ).

Для единичного измерения доверительный интервал будет составлять  $x \pm tS$ .

*Значения  $t$  для различных доверительных вероятностей*

Число вариант, $n$	Число степеней свободы, $n - 1$	$t$ ( или $t_{p,f}$ )		
		$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
2	1	6,314	12,71	65,66
3	2	2,920	4,303	9,925
4	3	2,353	3,182	5,841
5	4	2,132	2,776	4,604
6	5	2,015	2,571	4,034
7	6	1,94	2,45	3,71
8	7	1,90	2,37	3,50
9	8	1,86	2,31	3,36
10	9	1,83	2,26	3,25
11	10	1,81	2,23	3,17
16	15	1,75	2,13	2,95
21	20	1,73	2,09	2,85

## ВОПРОСЫ

1. Что изучает наука метрология, химическая метрология?
2. Дайте определение метрологическим понятиям химического анализа: правильность, воспроизводимость, точность.
3. Как рассчитываются абсолютные и относительные погрешности (ошибки) анализа?
4. Что характеризует систематическая погрешность (ошибка) анализа?
5. Назовите основные источники систематических ошибок.
6. Какие методы, способы используют для устранения систематических ошибок?
7. Объясните, что такое *релятивизация* и *рандомизация*?

8. Что характеризуют случайные погрешности? Как можно оценить величину случайной ошибки?
9. Напишите математическое выражение закона нормального распределения Гаусса. Что называется распределением Стьюдента (t-распределением)?
10. Дайте определение понятиям: генеральная совокупность, выборка, варианта, объём выборки.
11. Напишите математические выражения основных параметров нормального распределения случайных погрешностей: среднее значение, дисперсия, доверительный интервал, доверительная вероятность.
12. Как рассчитывается относительное стандартное отклонение  $S_r$ , стандартное отклонение среднего значения результата  $S_{\bar{x}}$ ?
13. Как записывается доверительный интервал и, следовательно, результат анализа для t-распределения?

## ЗАДАЧИ

### *Образец решения задачи*

*Задание:* При определении рибофлавина флуоресцентным методом получены следующие значения массы определяемого вещества в растворе: 2,5; 2,7; 2,3; 2,6; 2,4 мкг.  $p = 0,95$ ;  $f = 4$ ;  $t_{p,f} = 2,78$ .

Рассчитайте среднее значение и представьте полученный результат в виде границ доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

*Решение.* В обычных аналитических определениях число измерений не превышает 10, поэтому полученные результаты лишь с определённой вероятностью приближаются к истинным. Задача аналитика – устранить систематические и грубые ошибки, из данных анализа рассчитать наиболее вероятную величину и указать интервал, в котором с определённой (обычно 0,95) вероятностью следует ожидать истинное значение. Таким образом, математическая статистика, с одной стороны, даёт возможность компактным образом представить результаты эксперимента, а с другой – позволяет качественно оценить тот элемент

сомнения, который сопутствует каждому эксперименту при малом числе опытов.

При обработке результатов анализа обычно представляют следующие данные:

$n$  – число измерений,

$x_i$  – результат единичного измерения,

$\bar{x}$  – результат среднего значения измеряемой величины,

$x_i - \bar{x}$  – разность значений единичного и среднего измерений,

$(x_i - \bar{x})^2$  – квадрат разности,

$\sum (x_i - \bar{x})^2$  – сумма квадратов разности,

$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$  – стандартное отклонение единичного измерения,

$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$  или  $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$  – стандартное отклонение среднего результата,

$t_{p,f}$  – коэффициент Стьюдента,

$\pm \varepsilon = t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}$  – границы доверительного интервала среднего значения,

$\bar{x} \pm \varepsilon$  – результат анализа.

Полученные результаты представлены в таблице.

*Задание:* При определении рибофлавина флуоресцентным методом получены следующие значения массы определяемого вещества в растворе: 2,5; 2,7; 2,3; 2,6; 2,4 мкг.  $p = 0,95$ ;  $f = 4$ ;  $t_{p,f} = 2,78$ . Рассчитайте среднее значение и представьте полученный результат в виде границ доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

*Решение.* В обычных аналитических определениях число измерений не превышает 10, поэтому полученные результаты лишь с определённой вероятностью приближаются к истинным. Задача аналитика – устранить систематические и грубые ошибки, из данных анализа рассчитать наиболее вероятную величину и указать интервал, в котором с определённой (обычно 0,95) вероятностью следует ожидать истинное значение. Таким обра-

зом, математическая статистика, с одной стороны, даёт возможность компактным образом представить результаты эксперимента, а с другой – позволяет качественно оценить тот элемент сомнения, который сопутствует каждому эксперименту при малом числе опытов.

При обработке результатов анализа обычно представляют следующие данные:

$n$  – число измерений,

$x_i$  – результат единичного измерения,

$\bar{x}$  – результат среднего значения измеряемой величины,

$x_i - \bar{x}$  – разность значений единичного и среднего измерений,

$(x_i - \bar{x})^2$  – квадрат разности,

$\sum(x_i - \bar{x})^2$  – сумма квадратов разности,

$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$  – стандартное отклонение единичного измерения,

$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$  или  $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$  – стандартное отклонение среднего результата,

$t_{p,f}$  – коэффициент Стьюдента,

$\pm \varepsilon = t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}$  – границы доверительного интервала среднего значения,

$\bar{x} \pm \varepsilon$  – результат анализа.

Полученные результаты представлены в таблице

$x_i$	$n$	$\bar{x}$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum(x_i - \bar{x})^2$	$S_x$	$S_{\bar{x}}$	$\varepsilon$	$\bar{x} \pm \varepsilon$
2,50	5	2,5	0	0	0,10	0,158	0,07	0,195	$2,5 \pm 0,195$
2,70			0,2	0,04					
2,30			-0,2	0,04					
2,60			0,1	0,01					
2,40			-0,1	0,01					

**1.** Определите, есть ли промахи среди результатов параллельных определений рН: 1,12; 1,20; 1,16; 1,28; 1,17 при выполнении нормального закона распределения и  $\alpha = 0,01$ ?

2. Определите, есть ли промахи среди результатов параллельных определений содержания Ni (%): 1,76; 1,80; 1,72; 1,74; 1,71; 1,47 а) при неизвестном законе распределения; б) при выполнении нормального закона и уровне значимости 0,05?
3. При измерении рН раствора получены следующие результаты параллельных определений: 5,48; 5,45; 5,30; 5,52. Рассчитайте, имеются ли среди результатов промахи при а)  $\alpha = 0,05$ ; б) 0,01?
4. При определении константы диссоциации были получены следующие результаты параллельных определений:  $4,27 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,63 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,18 \cdot 10^{-4}$ . Рассчитайте, следует ли использовать все результаты при расчете среднего? (принять доверительную вероятность равной 0,95).
5. Рассчитайте, подчиняются ли нормальному закону распределения данные, полученные при анализе почвы на содержание цинка, (%  $10^{-3}$ ): 8,5; 9,2; 10,4; 10,9; 7,2; 7,3; 9,4; 8,9; 7,3; 6,7?
6. Результаты параллельных определений содержания цинка в образце цинковой мази равны: 1,52; 1,54; 1,47; 1,52; 1,49; 1,50; 1,53 %. Используя закон распределения Стьюдента рассчитайте среднее значение, и доверительный интервал ( $P = 0,95$ ; 0,99).
7. Объем раствора HCl, затраченный на титрование щелочи составляет 10,15 мл, стандартное отклонение равно 0,02 мл. Найдите доверительную вероятность нахождения истинного значения в интервале 10,12–10,20 мл.
8. Найдите доверительный интервал при 95%-ой вероятности для истинного значения, если среднее значение, полученное на основании 9 измерений, равно 0,500 мг/мл, а стандартное отклонение единичного измерения составляет 0,0165 мг/мл.
9. Результаты параллельных определений калия пламенно-фотометрическим методом составили: 12,4; 12,8; 12,3; 12,4 мг/л. Найдите доверительный интервал результата ( $P = 0,95$ ) исходя из закона распределения Стьюдента, а также при условии, что закон распределения не известен.

**10.** При измерении рН крови больного получены следующие результаты параллельных определений: 6,95; 6,93; 6,95. Найдите доверительный интервал для а)  $p = 0,95$ ; б)  $0,99$ .

**11.** При определении молярной концентрации эквивалента перманганата калия тремя лаборантами были получены следующие результаты параллельных определений, моль/л:

1) 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014;

2) 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013;

3) 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013.

Сравните дисперсии каждой серии, и объясните, можно ли объединить эти серии? Рассчитайте среднее и общую дисперсию и случайную погрешность результата.

**12.** В серии определений олова в пищевых продуктах, образцы кипятили с соляной кислотой разное время. Были получены следующие результаты:

Значимо ли отличается количество определенного олова для двух экспериментов? Объясните, можно ли объединить результаты и рассчитать среднее и найти погрешность?

**13.** При определении кальция в образце кальция карбоната студент получил следующие данные: 29,80; 29,40; 29,90; 30,00 %. Истинное значение содержания кальция в образце равно 30,10 %. Рассчитайте, присутствует ли систематическая погрешность?

**14.** При стандартизации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по точной навеске  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на титрование выделившегося иода израсходовано 12,45; 12,75; 12,80; 12,90; 12,70 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Оцените наличие грубых погрешностей по Q-критерию. Вычислите границы доверительного интервала среднего значения объема натрий тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**15.** При определении метамизола натрия иодометрическим титрованием получены следующие результаты (мг): 498,73; 505,23; 509,42; 523,84; 525,31. Проведите оценку грубых промахов и рассчитайте среднее значение определения.

**16.** Рассчитайте предел погрешности приготовления стандартного раствора хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$  с концентрацией 5 мг/л, приготовленного растворением навески хлорида натрия марки «хч» (99,9 %) с использованием мерной колбы вместимостью 100 мл II класса. Систематическую погрешность взвешивания считать равной 0,0002 г.



**17.** Установите систематическую погрешность стандартизации раствора перманганата калия, если раствор готовили с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, для стандартизации была взята навеска оксалата натрия массой 201,0 мг (ошибка одного взвешивания 0,2 мг), а систематическая погрешность определения объема при титровании составляет 0,05 мл.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

- 1. Случайные ошибки характеризуют**
  - 1) воспроизводимость анализа
  - 2) правильность анализа
  - 3) точность анализа
  
- 2. Систематические ошибки характеризуют**
  - 1) правильность анализа
  - 2) воспроизводимость анализа
  - 3) точность анализа
  
- 3. Способы выявления систематических ошибок**
  - 1) использование стандартных образцов
  - 2) метод добавок
  - 3) анализ исследуемого образца одним методом
  
- 4. Распределение случайных ошибок при  $n \rightarrow \infty$  описывается**
  - 1) законом нормального распределения Гаусса
  - 2) t-распределением (распределением Стьюдента)
  - 3) критерием Фишера
  
- 5. Распределение случайных ошибок для выборки из генеральной совокупности описывается**
  - 1) распределением Стьюдента
  - 2) кривыми Гаусса
  - 3) критерием Фишера

## **РАЗДЕЛ 3**

# **ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

### **3.1. Основы титриметрического анализа**

#### **ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

*Прямое* титрование – определяемое вещество непосредственно титруют раствором титранта. Прямое титрование применяют, если реакция между титрантом и определяемым веществом протекает необратимо, быстро и для обнаружения конечной точки титрования имеется подходящий индикатор.

*Обратное* титрование используют, если скорость реакции мала, не удаётся подобрать индикатор или возможны потери определяемого вещества вследствие его летучести. Применяют два титранта. Сначала к аликвотной части раствора с анализируемым веществом прибавляют точно измеренный избыток титранта  $T_1$ , а затем непрореагировавшую его часть оттитровывают вторым титрантом  $T_2$ .

*Заместительное* титрование применяют, если реакция между определяемым веществом и титрантом невозможна, нестехиометрична или протекает очень медленно. В этом случае проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом. Продукт реакции (*заместитель*), образующийся в количестве эквивалентном определяемому веществу, оттитровывают подходящим титрантом.

В титриметрическом анализе обычно проводят несколько параллельных титрований. При этом используют два варианта: *метод пипетирования* и *метод отдельных навесок*.

В *методе пипетирования* точно взвешенную навеску определяемого вещества растворяют в мерной колбе, отбирают градуированной или мерной пипеткой равные аликвоты полученного раствора и титруют их раствором титранта. Среднее арифметическое значение объёма титранта  $\bar{V}$  из результатов параллельных титрований используют в расчётах массы или концентрации определяемого вещества. Поскольку при этом титруется не все определяемое вещество, а только его часть, содержащаяся в аликвоте, то для определения его массы во всем анализируемом растворе в расчетную формулу вводят фактор разбавления  $\frac{V(\text{мерной колбы})}{V(\text{аликвоты})}$ .

В *методе отдельных навесок* на аналитических весах взвешивают несколько навесок определяемого вещества, количественно переносят их в колбы для титрования, растворяют в небольшом объёме растворителя и каждый раствор последовательно титруют. В каждом оттитрованном растворе рассчитывают массу или концентрацию определяемого вещества, на основании которых определяют среднее значение.

Концентрация – величина, характеризующая количественный состав раствора. Согласно правилам ИЮПАК, концентрацией растворённого вещества называют отношение количества растворённого вещества или его массы к объёму раствора (моль/л, г/л). Величины, которые являются отношением однотипных величин (отношение массы растворённого вещества к массе раствора, отношение объёма растворённого вещества к объёму раствора) правильно называть *долями*. Однако на практике для обоих видов выражения состава применяют термин *концентрация*.

*Количество вещества (n), моль*. Один моль атомов, молекул или ионов содержит количество частиц, равное числу Авогадро –  $6,022 \cdot 10^{23}$ . Масса одного моль частиц численно равна *атомной или молярной массе*.

$$n = \frac{m(\Gamma)}{M(\Gamma/\text{моль})} \text{ (моль)},$$

где  $m$  – масса,  $M$  – атомная или молярная масса вещества.

В случае малых количеств вещества используют единицу измерения *ммоль*.

$$n = \frac{m(m_2)}{M(m_2/\text{ммоль})} \text{ (ммоль)}$$

*Эквивалент* – это реальная или воображаемая частица, которая может присоединять, отдавать или замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях, или принимать или отдавать один электрон в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Эквивалентом может являться как сама молекула или другая формульная единица вещества, так и ее часть. Эквивалент элемента также может быть различным в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит. Понятие «*эквивалент*» можно применять только к конкретной реакции.

Эквивалент, как частица, может быть охарактеризован молярной массой и количеством.

*Количество эквивалента вещества  $n(\frac{1}{z}X)$*  – это количество вещества, содержащее число эквивалентов, равное числу Авогадро.

*Молярная масса эквивалента вещества  $M(\frac{1}{z}X)$*  – это масса одного моля эквивалента вещества, равная произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности.

$$M\left(\frac{1}{z}X\right) = M(X) \cdot \frac{1}{z}$$

*Молярная концентрация вещества (молярность)  $C(X)$*  показывает количество молей вещества в одном литре раствора.

$$C(X) = \frac{n(\text{моль})}{V(\text{л})} \quad \text{или} \quad C(X) = \frac{m(\text{г})}{M(\text{г/моль}) \cdot V(\text{л})} \quad (\text{моль/л}).$$

При указании величины молярной концентрации можно использовать ее буквенное обозначение  $M$ , например,  $0,1M$  раствор.

*Молярная концентрация эквивалента вещества  $C(\frac{1}{z}X)$*  показывает число молей эквивалента вещества, содержащихся в одном литре раствора.

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)(\text{моль})}{V(\text{л})} = \frac{m(\text{г})}{M\left(\frac{1}{z}X\right)_{\text{г/моль}} \cdot V(\text{л})} \quad (\text{моль/л})$$

Это понятие было введено ИЮПАК в 1969 г. вместо прежнего «нормальность», однако в научной литературе и сегодня можно встретить этот термин. Так как молекула (или ион) вещества могут содержать  $z$  условных частиц, являющихся эквивалентами, то молярная концентрация эквивалента в растворе всегда в  $z$  раз больше его молярной концентрации.

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = C(X) \cdot z$$

*Титр раствора  $T$*  (от фр. *titre* – характеристика) – способ выражения концентрации, применяемый, в основном, в аналитической химии. Различают титр по растворённому веществу и титр по определяемому веществу.

*Титр по растворенному веществу (или титр)* показывает массу растворенного вещества в одном миллилитре раствора.

$$T = \frac{m}{V} \quad (\text{г/мл}),$$

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $V$  – объем раствора, мл.

*Титр по определяемому веществу* показывает массу вещества, которая **реагирует** с 1 мл данного раствора.

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} \quad (\text{г/мл}),$$

где  $m_B$  – масса вещества В, реагирующего с данным раствором, г;  
 $V_A$  – объем раствора А, мл.

В титриметрическом анализе титр по определяемому веществу называют титром титранта по определяемому веществу (или титриметрическим фактором пересчета), который показывает массу определяемого вещества, оттитрованного 1 мл титранта.

Титр по растворенному веществу и титр по определяемому веществу связаны между собой соотношением:

$$T_{(T/X)} = \frac{T_T \cdot M(\frac{1}{z}X)}{M(\frac{1}{z}T)} \quad (\text{г/мл}),$$

где  $T_{(T/X)}$  – титр титранта по определяемому веществу;  $T$  – титр по растворенному веществу;  $M(\frac{1}{z}X)$  – молярная масса эквивалента определяемого вещества;  $M(\frac{1}{z}T)$  – молярная масса эквивалента титранта.

На основании молярной концентрации эквивалента титранта можно рассчитать его титр по определяемому веществу.

$$T_{(T/X)} = \frac{C(\frac{1}{z}T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

*Массовая доля W* или *W%* показывает отношение массы данного компонента X, содержащегося в системе, к общей массе этой системы (раствора). W может быть выражена в долях от единицы и в процентах.

$$W = \frac{m(X)}{m(p-pa)}, \quad W(\%) = \frac{m(X)}{m(p-pa)} \cdot 100\%$$

*Формулы, связывающие молярную концентрацию эквивалента с другими способами выражения концентрации*

Массовая доля, W%	Титр, г/мл T(X)	Молярность, моль/л C(X)	Титр по определяемому веществу, г/мл T <sub>(T/X)</sub>
$W\% = \frac{C(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{\rho \cdot 10}$	$T(X) = \frac{C(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}$	$C(\frac{1}{z}X) = C(X) \cdot z$	$T_{(T/X)} = \frac{C(\frac{1}{z}T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}$
Если фактор эквивалентности	Если фактор эквивалентности равен	z – эквивалентное число	

равен 1, тогда в расчетах используется молярность.	1, тогда в расчетах используется молярность.		$C\left(\frac{1}{z} T\right)$ – молярная концентрация эквивалента титранта; $M\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества.
--	--	--	---

### Способы выполнения титриметрических определений и расчеты результатов титрования

Наиболее часто результаты представляют в виде *концентрации*, *массы* или в виде относительных величин, например, отношения массы определяемого вещества к массе или объему пробы и т.д. Единицей массы является грамм (г), в случае малых проб используют миллиграмм (мг,  $10^{-3}$  г).

#### *Расчет результатов анализа твердых проб*

При анализе твердых проб результат представляют в виде *массы* или *массовой доли*, которая является отношением массы анализируемого вещества к массе пробы, взятой для анализа, и выражается в процентах. При этом единицы измерения массы анализируемого вещества и пробы должны быть одни и те же.

$$W(\%) = \frac{m_{\text{анал.вещества}}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100\%,$$

Где  $m_{\text{анал. вещества}}$  – это масса анализируемого вещества, определенная по результатам титрования;  $m_{\text{пробы}}$  – это масса пробы, взятая для проведения анализа. В фармацевтическом анализе содержание лекарственных веществ в субстанциях обычно представляют в виде массовой доли.

Содержание *следовых* компонентов в пробе выражают как часть на тысячу *ppt* (англ. *part per thousand*, в долях или ‰), часть на миллион *ppm* (англ. *part per million*, в долях или ‰), часть на миллиард *ppb* (англ. *part per billion*, в долях или ‰):

$$W(\text{ppt}) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 10^3$$

$$W(\text{ppm}) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 10^6$$

$$W(\text{ppb}) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 10^9$$

Также, особенно в клинической практике, для малых концентраций используют единицу *миллиграмм-процент* (мг%), который показывает, сколько миллиграммов анализируемого компонента содержится в 100 г пробы.

### ***Расчет результатов анализа жидких проб***

Для жидких проб результат анализа преимущественно представляют в виде отношения массы анализируемого вещества к объему пробы, в том числе и в процентах.

$$W(\% \text{ масса: объем}) = \frac{m(\text{анал. вещества})}{V(\text{пробы})} \cdot 10^2 (\%)$$

Процентное содержание по массе к объему показывает массу анализируемого вещества (в граммах) в 100 мл пробы.

### ***Расчеты результатов титрования на основании закона эквивалентов***

В основе всех количественных расчетов результатов анализа лежит *закон эквивалентов*, который был открыт в 1792 г. И. Рихтером. Современная формулировка закона: ***вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.***

Например, для реакции  $A + B = C$  закон эквивалентов может быть записан следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}B\right) = n\left(\frac{1}{z}C\right)$$

Применительно к титриметрии следует, что число моль эквивалентов определяемого вещества равно числу моль эквивалентов титранта.

### ***Прямое титрование***

В *прямом* титровании всегда используется один титрант **T**, который непосредственно реагирует с определяемым веществом **X** в строго эквивалентных количествах.

$X + T = \text{продукты титриметрической реакции}$

Закон эквивалентов в этом случае записывают следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right)$$

Число моль эквивалентов титранта рассчитывают на основании его точной концентрации  $C\left(\frac{1}{z}T\right)$  и объема  $V_T$ , затраченного на титрование определяемого вещества:

$$n\left(\frac{1}{z}T\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{1000}$$

Объем титранта, затраченный на титрование, измеряется по окончании титрования при помощи градуированной пипетки или бюретки в миллилитрах, поэтому, чтобы получить количество эквивалентов титранта в моль, в знаменатель вводится 1000 для перевода единиц измерения объема из миллилитров в литры. Количество эквивалентов определяемого вещества может быть рассчитано по формуле:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X)}{1000} \quad \text{или} \quad n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)},$$

где  $V(X)$  – объем раствора определяемого вещества, оттитрованного титрантом;  $m(X)$  – масса определяемого вещества, оттитрованная титрантом.

Если необходимо рассчитать концентрацию определяемого вещества в растворе, закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X)$$

Отсюда:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{V(X)}$$

Для определения массы анализируемого вещества закон эквивалентов записывают в следующем виде:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{1000},$$

где  $V(T)$  – объём титранта в мл.

$$m(X) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$$

Данную формулу можно применять, если в ходе анализа была оттитрована вся навеска анализируемого вещества, т.е. в методе отдель-



ных навесок. Если был использован метод пипетирования, т.е. титровалась только аликвота анализируемого раствора, взятая из мерной колбы, в формулу необходимо ввести *фактор разбавления*.

$$m(X) = \frac{C(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовая доля анализируемого вещества в навеске препарата равна

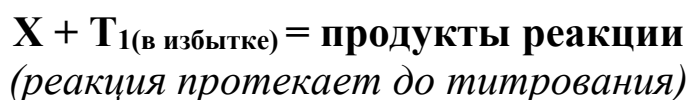
$$W(\%) = \frac{m(X)}{m(\text{препарата})} \cdot 100\%$$

или

$$W(\%) = \frac{C(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000 \cdot m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} 100\%$$

### *Обратное титрование*

В *обратном* титровании используют два титранта, первый из которых  $T_1$  добавляют к определяемому веществу в точно известном избыточном количестве:



Затем остаток титранта  $T_1$  оттитровывают вторым подходящим титрантом  $T_2$ .



Таким образом, в ходе определения титрант  $T_1$  был израсходован на взаимодействие с определяемым веществом и титрантом  $T_2$ . Следовательно, закон эквивалентов при этом имеет следующий вид:

$$n\left(\frac{1}{z}T_1\right) = n\left(\frac{1}{z}T_2\right) + n\left(\frac{1}{z}X\right)$$

Следовательно,

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T_1\right) - n\left(\frac{1}{z}T_2\right)$$

Число моль эквивалентов титрантов, израсходованных в определении, аналогично сказанному выше, рассчитывают на основании их точных концентраций и объемов. Тогда число моль эквивалентов определяемого вещества равно

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C(\frac{1}{z}T_1) \cdot V(T_1)}{1000} - \frac{C(\frac{1}{z}T_2) \cdot V(T_2)}{1000}$$

При необходимости установления точной концентрации анализируемого вещества в растворе закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_X = c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)$$

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)}{V(X)}$$

Для расчета массы методом отдельных навесок записывают выражение:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)}{1000}$$

$$m(X) = \frac{[c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$$

Массу в методе пипетирования рассчитывают по формуле:

$$m(X) = \frac{[c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовая доля анализируемого вещества в навеске препарата методом отдельных навесок равна:

$$W(\%) = \frac{[c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000 \cdot m(\text{навески})} \cdot 100\%$$

в методе пипетирования:

$$W(\%) = \frac{[c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000 \cdot m(\text{навески})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

### *Заместительное титрование*

В *заместительном* титровании к определяемому веществу **X** добавляют избыточное количество какого-либо реагента, в результате чего образуется промежуточный продукт **Z** (заместитель) в количестве, эквивалентном определяемому веществу. Образующийся заместитель оттитровывают титрантом **T**. Реакции, протекающие в ходе анализа:

*до титрования:* **X + Реагент = Z**

*в процессе титрования:* **Z + T = продукты титриметр. реакции.**

Закон эквивалентов при этом записывают следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}Z\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right)$$

Отсюда,

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right).$$

## Поправочный коэффициент к раствору титранта

В фармацевтической документации используется теоретический фактор пересчета концентрации титранта (К) или поправочный коэффициент. Он показывает, во сколько раз теоретическая величина концентрации титранта отличается от практической, используемой в анализе.

$$K = \frac{C(\text{практ.})}{C(\text{теор.})} \quad K = \frac{C(1/z \text{ практ.})}{C(1/z \text{ теор.})} \quad K = \frac{T(\text{практ.})}{T(\text{теор.})}$$

Например, методика предусматривает применение титранта с теоретической концентрацией 0,1 моль/л и приведен для этого титранта титр по определяемому веществу, соответствующий указанной молярной концентрации. Реально в анализе используется титрант с практической концентрацией 0,1027 моль/л. Тогда поправочный коэффициент равен:  $K = \frac{C(\text{практ.})}{C(\text{теор.})} = \frac{0,1027}{0,1} = 1,027$  и при расчетах массы определяемого вещества с использованием  $T(T/X)$  в расчетную формулу вводят произведение  $T(T/X) \cdot K$ , учитывающее отклонение реальной концентрации титранта от теоретического значения. Фармакопея рекомендует использовать растворы с поправочными коэффициентами К в пределах от 0,98 до 1,02. При отклонении величины К от указанных пределов растворы укрепляют или разбавляют.

### *Расчеты результатов титрования на основании титра по определяемому веществу*

#### *Прямое титрование*

Титр по определяемому веществу показывает массу определяемого вещества, оттитрованного 1 мл раствора титранта. Поэтому, измерив объем титранта  $V(T)$ , затраченного на титрование, и зная его титр по определяемому веществу  $T(T/X)$ , можно рассчитать массу определяемого вещества.

$$T(T/X) = \frac{m(X)}{V(T)}$$

Отсюда, масса определяемого вещества с учетом поправочного коэффициента равна:

$$m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot V(T)$$

В методе пипетирования для расчета массы вещества вводится фактор разбавления:

$$m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot V(T) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовая доля вещества в препарате в методе отдельных навесок будет равна

$$W(\%) = \frac{K \cdot T(T/X) \cdot V(T)}{m(\text{препарата})} \cdot 100\% ,$$

в методе пипетирования

$$W(\%) = \frac{K \cdot T(T/X) \cdot V(T)}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

### *Обратное титрование*

При обратном титровании с использованием метода отдельных навесок массу определяемого вещества рассчитывают следующим образом:

$$m(X) = K_1 \cdot T(T_1/X) \cdot V(T_1) - K_2 \cdot T(T_2/X) \cdot V(T_2)$$

Если величины молярных концентраций эквивалентов первого и второго титранта численно равны  $C\left(\frac{1}{z}T_1\right) = C\left(\frac{1}{z}T_2\right)$  или очень близки, формула расчета массы вещества в методе отдельных навесок принимает вид:

$$m(X) = T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)]$$

В методе пипетирования массу вещества рассчитывают по формуле:

$$m(X) = T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)] \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовую долю вещества в препарате по методу отдельных навесок вычисляют по формуле:

$$W(\%) = \frac{T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)]}{m(\text{препарата})} \cdot 100\% ,$$

а в методе пипетирования:

$$W(\%) = \frac{T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\% .$$

### **Контрольный опыт**

При анализе некоторых объектов возникает необходимость проведения *контрольного опыта*, который заключается в том, что параллельно с титрованием раствора определяемого вещества проводят титрование раствора, содержащего все компоненты анализируемого, за исключением определяемого вещества. Необходимость проведения

контрольного опыта возникает в случае, если компоненты титруемого раствора (кроме определяемого вещества) могут взаимодействовать с титрантом.

Например, это наблюдается в кислотно-основном титровании при использовании растворителей, обладающих собственными кислотно-основными свойствами, или при анализе растворов, содержащих очень маленькие количества определяемого вещества. Чтобы минимизировать погрешность определения, проводят контрольный опыт. Тогда объем титранта, соответствующий определяемому веществу, рассчитывается как разность объемов титранта, израсходованного на титрование раствора определяемого вещества и на контрольный опыт. Например, при прямом титровании методом отдельных навесок с контрольным опытом масса будет рассчитываться по формуле:

$$m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot (V_T - V_{к.о.}),$$

где  $V_{к.о.}$  – объем титранта, израсходованный на контрольный опыт.

## ВОПРОСЫ

1. Дайте определения основным понятиям титриметрического анализа: *титрование, титрант, аликвота, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикаторы, интервал перехода индикатора, кривая титрования.*
2. Опишите требования, предъявляемые к реакциям титриметрического анализа.
3. Что такое первичный стандартный раствор? Из каких веществ их готовят? Как устанавливают точную концентрацию первичных стандартных растворов?
4. Что такое вторичные стандартные (титрованные) растворы? Как устанавливают точную концентрацию вторичных стандартных растворов?
5. Как классифицируют методы титриметрического анализа?
6. Опишите основные способы титрования в титриметрии: прямое, обратное, заместительное титрование; метод отдельных навесок и метод пипетирования.
7. Как обнаруживают окончание реакции титрования в титриметрии?
8. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования?
9. Опишите способы выражения концентрации растворов, используемых в титриметрии.
10. Какие приборы и посуда, используются в титриметрии?

11. Приведите формулы расчета концентрации определяемого вещества в растворе методами прямого, обратного и заместительного титрования.
12. Что показывает фактор эквивалентности веществ, участвующих: а) в кислотно-основной реакции; б) в ОВР?
13. Чем отличается молярная масса от молярной массы эквивалента?
14. Что означает титр титранта по определяемому веществу и чем он отличается от титра по растворенному веществу?
15. Что показывает поправочный коэффициент? С какой целью он используется в титриметрическом анализе?
16. Как рассчитываются массы и массовые доли вещества в методе пипетирования и в методе отдельных навесок?
17. Как рассчитать объём воды для разбавления и массу вещества для укрепления раствора?
18. В чём суть «правила смешения» или «правила креста»?

## ЗАДАЧИ

### **Образец решения задач**

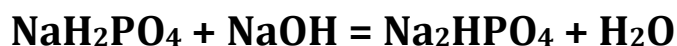
*Задание 1.* Рассчитайте, сколько граммов HCl находится в 500,0 мл 0,1 М раствора?

*Решение.*

$$m(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 1,825 \text{ г.}$$

*Задание 2.* Определите фактор эквивалентности и эквивалент у реагирующих веществ в предложенной реакции.

*Решение.*



В этой реакции натрий диводородфосфат является кислотой, отдающей один ион водорода, следовательно, фактор эквивалентности  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  равен 1, а эквивалентом этой соли в данной реакции является молекула  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Натрий гидроксид во всех кислотно-основных реакциях принимает только один ион водорода, поэтому фактор эквивалентности  $\text{NaOH}$  равен 1, а эквивалентом является молекула  $\text{NaOH}$ .

**Задание 3.** Чему равна молярная масса эквивалента серной кислоты в кислотно-основных реакциях?

**Решение.** Фактор эквивалентности двухосновной серной кислоты равен  $\frac{1}{2}$ ,  $M(\frac{1}{2}H_2SO_4) = M(H_2SO_4) \cdot \frac{1}{2} = 98,079 \text{ г/моль} \cdot \frac{1}{2} = 49,0395 \text{ г/моль}$ .

**Задание 4.** Какова молярная концентрация эквивалента натрия карбоната в растворе, содержащем в 200,0 мл 0,5320 г соли?

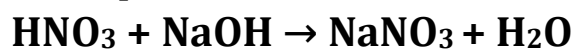
**Решение.** Фактор эквивалентности натрия карбоната равен  $\frac{1}{2}$ , молярная масса эквивалента натрия карбоната равна:

$M(\frac{1}{2}Na_2CO_3) = M(Na_2CO_3) \cdot \frac{1}{2} = 105,99 \text{ г/моль} \cdot \frac{1}{2} = 53 \text{ г/моль}$ ,

$$C(\frac{1}{2}Na_2CO_3) = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot V} = \frac{0,5320 \text{ г}}{52,995 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,05019 \text{ моль/л.}$$

**Задание 5.** На титрование 5,00 мл раствора  $HNO_3$  затратили 12,15 мл раствора  $NaOH$  с титром 0,01200 г/мл. Рассчитайте  $T(HNO_3)$  и  $C(HNO_3)$ .

**Решение.** Из уравнения реакции



следует, что  $f(NaOH) = f(HNO_3) = 1$ .

$$C(NaOH) = \frac{T(NaOH) \cdot 1000}{M(NaOH)} = \frac{0,01200 \cdot 1000}{39,997} = 0,3000 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

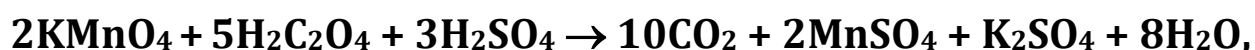
$$2) C(NaOH) \cdot V(NaOH) = C(HNO_3) \cdot V(HNO_3)$$

$$C(HNO_3) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(HNO_3)} = \frac{0,3 \text{ моль/л} \cdot 12,15 \text{ мл}}{8 \text{ мл}} = 0,4557 \text{ М.}$$

$$3) T = \frac{C(HNO_3) \cdot M(HNO_3)}{1000} = \frac{0,4557 \cdot 63,012}{1000} = 0,02871 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

**Задание 6.** Рассчитайте массовую долю  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  в техническом препарате щавелевой кислоты, если на титрование навески массой 0,02520 г в кислой среде израсходовано 7,85 мл раствора калий перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л.

**Решение.** В ходе титрования протекает реакция:



$f(\text{KMnO}_4) = 1/5$ , т.к.  $\text{KMnO}_4$  принимает 5 электронов, а  $f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$ , т.к.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  отдаёт 2 электрона.

Тогда  $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,03$  г/моль. Для данного определения закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 0,0500 \text{ моль/л} \cdot 0,00785 \text{ л} \cdot 63,03 \text{ г/моль} = 0,02474 \text{ г}. \end{aligned}$$

$$W(\%) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{техн}}} \cdot 100\% = \frac{0,02474 \text{ г}}{0,02520 \text{ г}} \cdot 100\% = 98,17\%.$$

**Задание 7.** Навеска технического натрий карбоната массой 5,105 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 5,00 мл полученного раствора затрачено 7,20 мл 0,1000М раствора  $\text{HCl}$ . Определите  $C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3)$ ,  $T$ ,  $m(\text{K}_2\text{CO}_3)$  и  $W(\%)$  калий карбоната в навеске препарата.

*Решение.* Из уравнения реакции



следует, что  $f(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1/2$ , а  $f(\text{HCl}) = 1$ .

Согласно закону эквивалентов:

$$n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3)$$

Тогда расчёт молярной концентрации эквивалента проводим по формуле

$$C(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{0,1000 \cdot 7,20}{5,00} = 0,1440 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Зная молярную концентрацию эквивалента калий карбоната, рассчитываем его массу в 500 мл раствора, титр и массовую долю в навеске препарата.



$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = C\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3\right) \cdot V \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3\right) =$$

$$= 0,1440 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 69,103 \text{ г/моль} = 4,975 \text{ (г)}$$

$$T(\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{V_{\text{колбы}}} = \frac{4,975}{500} = 0,009950 \text{ г/мл}$$

$$W(\%) = \frac{m(\text{K}_2\text{CO}_3)}{m(\text{препарата})} = \frac{4,975}{5,105} \cdot 100\% = 97,45\%.$$

Расчет также можно произвести по формуле для прямого титрования по методу пипетирования:

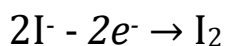
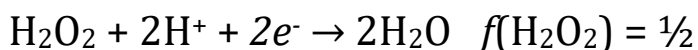
$$W(\%) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot \frac{100\%}{m(\text{препарата})} =$$

$$= \frac{0,1000 \cdot 7,20 \cdot 69,103 \cdot 500}{5,105 \cdot 5} = 97,45\%.$$

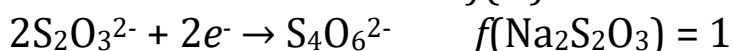
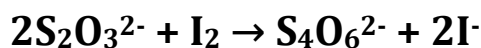
**Задание 8.** Раствор пероксида водорода объемом 10,00 мл разбавили водой в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили растворы калий иодида и серной кислоты. На титрование выделившегося иода израсходовали 15,65 мл 0,1000 М раствора натрий тиосульфата. Определите массу водород пероксида в растворе.

**Решение.** Запишем соответствующие реакции и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ.

*До титрования:*



*в процессе титрования:*



В данном определении используют заместительное титрование методом пипетирования и закон эквивалентов записывается следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}.$$

С учетом аликвотной части:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,1000 \cdot 15,65 \cdot \frac{1}{2} \cdot 34,015}{1000} \cdot \frac{200}{20} = 0,2660 \text{ г.}$$

**Задание 9.** Навеску антипирина массой 0,5420 г растворили в мерной колбе объемом 50,00 мл. К 5,00 мл этого раствора добавили 10,00 мл раствора I<sub>2</sub> с T(I<sub>2</sub>/антип.) равным 0,009411 г/мл (K = 1,002), хлороформ для извлечения иодантипирина и в присутствии ацетатного буфера остаток иода оттитровали 4,32 мл раствора 0,1000 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K = 1). Вычислите содержание (в %) антипирина в навеске препарата.

**Решение.** Из условий задачи следует, что анализ проводился обратным титрованием методом пипетирования. Тогда,

$$W(\%) = \frac{T(\text{I}_2/\text{ант.}) \cdot [K_1 \cdot V(\text{I}_2) - K_2 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{0,009411 \cdot [1,002 \cdot 10 - 1 \cdot 4,32]}{0,542} \cdot \frac{50}{5} \cdot 100\% = 98,97\%.$$

*Расчеты при приготовлении растворов*

*Приготовление растворов из сухих веществ*

**Задание 10.** Какую навеску Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

**Решение.** Фактор эквивалентности Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> в кислотно-основных реакциях равен 1/2. При расчете массы навески необходимо учесть массу кристаллизационной воды.

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

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 191,21 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 9,5605 \text{ г}$$

*Приготовление растворов путем разведения более  
концентрированного раствора*

*Задание 11.* Рассчитайте объем (мл) 24%-го раствора HCl ( $\rho = 1,12$  г/мл), необходимого для приготовления 120 мл 0,1 М раствора.

*Решение.*

$$1) m_{(HCl)} = C(HCl) \cdot V \cdot M(HCl) = 0,1 \cdot 0,12 \cdot 36,5 = 0,4380 \text{ (г)}$$

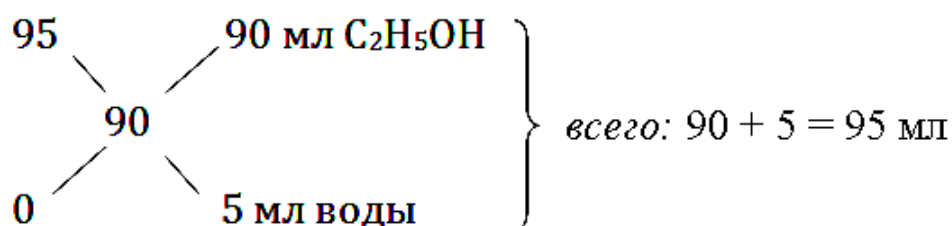
$$2) m_{(p-pa)} = \frac{m(HCl) \cdot 100\%}{W(\%)} = \frac{0,4380 \cdot 100\%}{24\%} = 1,825 \text{ (г)}$$

$$3) V(p - pa) = \frac{1,825}{1,12} = 1,629 \text{ (мл)}$$

*Приготовление водно-спиртового раствора  
по «правилу смешения»*

*Задание 12.* Рассчитайте объёмы 95%-го (по объёму) этилового спирта и воды, необходимые для приготовления 40 мл 90%-го раствора спирта.

*Решение.* Используем правило смешения («правило креста»). Это правило применяют при приготовлении разбавленных растворов из более концентрированных. В середине креста записывают требуемую концентрацию раствора, в левом верхнем углу креста указывают концентрацию более концентрированного, а в левом нижнем – менее концентрированного раствора или растворителя. Если растворитель – вода, то концентрация вещества в ней равна нулю. По диагонали вычитают из большего значения меньшее и получают весовые (объёмные) части исходных веществ: в верхнем правом углу – более концентрированного раствора, в нижнем правом – более разбавленного раствора или растворителя.



Для данного примера получили 90 мл  $C_2H_5OH$  и 5 мл  $H_2O$ , всего 95 мл 90%-го раствора.

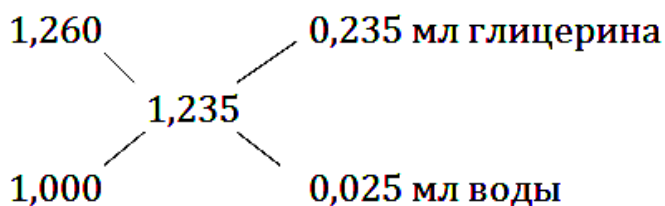
В 95 мл 90%-го раствора  $C_2H_5OH$  содержится 90 мл спирта, в 40 мл 90%-го раствора  $C_2H_5OH$  содержится  $x$  мл спирта.

$$x = \frac{40 \cdot 90}{95} = 37,9 \text{ мл } C_2H_5OH.$$

$x = 37,9$  мл  $C_2H_5OH$ .

**Задание 13.** Сколько потребуется воды для разбавления 1,5 кг глицерина с  $\rho = 1,260$  г/мл, чтобы получить фармакопейный глицерин с  $\rho = 1,235$  г/мл?

**Решение.** Задачу решаем по правилу «креста». В середине креста записываем плотность требуемого раствора. В левом верхнем углу креста записываем плотность более концентрированного, а в левом нижнем – менее концентрированного раствора или растворителя (воды). Если растворитель – вода, то в левом нижнем углу записываем 1,000 г/мл. По диагонали вычитаем из большего значения меньшее и получаем объёмные части исходных веществ: в верхнем правом углу – более концентрированного раствора, в нижнем правом – более разбавленного раствора или растворителя (воды).



Рассчитаем объём исходного раствора глицерина.

$$V(\text{гл}) = \frac{m(\rho - \rho_a)}{V} = \frac{1500}{1,260} = 1190,48 \text{ (мл)}$$

К 0,235 мл глицерина должно быть добавлено 0,025 мл воды, к 1190,48 мл глицерина –  $x$  мл воды.

$$x = \frac{1190,48 \cdot 0,025}{0,235} = 126,65 \text{ мл } H_2O.$$

### Разбавление раствора

**Задание 14.** Необходимо приготовить 3 л 10%-го концентрата кофеина-бензоата натрия. Фактическая концентрация оказалась равной 12%. Рассчитайте объём воды (мл), необходимый для разбавления приготовленного раствора.

*Решение.*

Объём воды (в мл) рассчитывают по формуле:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{A(C-B)}{B},$$

где,  $A$  – объём приготовленного раствора, мл;  $C$  – фактическая концентрация раствора, %;  $B$  – требуемая концентрация раствора, %.

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3000(12-10)}{10} = 600 \text{ мл.}$$

### Укрепление раствора

**Задание 15.** Необходимо приготовить 1 л 20%-го концентрата калий иодида. Фактическая концентрация оказалась равной 18%, а плотность раствора – 1,150 г/мл. Рассчитайте массу калий иодида, необходимого для укрепления раствора.

*Решение.* Для расчета массы вещества, необходимого для укрепления раствора используют формулу:

$$X = \frac{A \cdot (B-C)}{100 \cdot \rho - B},$$

где  $X$  – масса калий иодида, которую следует добавить для доведения раствора до требуемой концентрации, г;

$A$  – объём приготовленного раствора, мл;

$B$  – требуемая концентрация раствора, %;

$C$  – фактическая концентрация раствора, %;

$\rho$  – плотность приготовленного раствора, г/мл.

$$X = \frac{1000 \cdot (20-18)}{100 \cdot 1,15 - 20} = 21,05 \text{ г.}$$

**1.** Вычислите титр раствора, содержащего 5,0000 г карбоната натрия в 500,00 мл раствора.

**2.** Молярная концентрация  $\text{AgNO}_3$  равна 0,003600 моль/л. Рассчитайте  $T(\text{AgNO}_3)$  и  $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl})$  этого раствора.

3. Титр раствора  $\text{HCl}$  равен  $0,03647$  г/мл, вычислите молярную концентрацию  $\text{HCl}$  и титр  $\text{HCl}$  по гидроксиду калия.
4. Вычислите молярную концентрацию 3% раствора гидроксида натрия ( $\rho = 1,07$  г/мл).
5. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр раствора щавелевой кислоты, содержащего в  $200,00$  мл раствора  $0,6318$  г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
6. Вычислите массу азотной кислоты, которая содержится в  $500$  мл раствора, если  $T(\text{HNO}_3)$  равен  $0,006300$  г/мл.
7. Вычислите массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимую для приготовления  $200$  мл раствора с молярной концентрацией эквивалента  $0,2$  моль/л?
8. Рассчитайте объем 96% раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл), необходимый для приготовления  $1$  л раствора с молярной концентрацией эквивалента  $0,25$  моль/л.
9. Вычислите массу  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления  $200$  мл  $0,1$  М раствора?
10. Вычислите массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимую для приготовления  $200$  мл раствора с титром, равным  $0,053$  г/мл?
11. Вычислите массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимую для приготовления  $500$  мл раствора с титром по хлороводородной кислоте равным  $0,00730$  г/мл?
12. Вычислите массу  $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ , необходимую для приготовления  $100$  мл  $0,2$  М раствора?
13. Рассчитайте, в каком объеме  $0,1$  М раствора  $\text{HCl}$  содержится  $0,050$  моль  $\text{HCl}$ ?
14. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $250,0$  мл раствора, содержащего  $10,00$  г кислоты?

15. Вычислите массу  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 200 мл 0,5 М раствора?
16. Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к 1 л 0,05 М раствора  $\text{HCl}$ , чтобы получить 0,02 М раствор?
17. Вычислите массу 5% раствора  $\text{HCl}$ , необходимого для приготовления 200 г 1%-го раствора?
18. Рассчитайте объемы 95%-го раствора этанола и воды, необходимые для приготовления 500 мл 70%-го раствора спирта?
19. Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к 50 мл 75%-го раствора этанола, чтобы получить 45% раствор?
20. Рассчитайте объём воды, который необходимо добавить к 1 л 5%-го салицилата натрия, чтобы получить 2%-ый раствор.
21. Вычислите массу натрий хлорида, которую необходимо добавить к 200 мл 0,02% раствора ( $\rho = 1,0$  г/мл), чтобы получить 0,09%-ый раствор?
22. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{HCl})$ , если в 100,0 мл его раствора содержится 0,9557 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
23. Вычислите массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 200 мл 10% раствора, плотность которого равна 1,150 г/мл.
24.  $T(\text{NaOH})$  равен 0,004895 г/мл. Вычислите  $T(\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{Cl})$ .
25.  $T(\text{NaOH})$  равен  $4,032 \cdot 10^{-3}$  г/мл. Рассчитайте  $C(\text{NaOH})$ ,  $T(\text{NaOH}/\text{H}_3\text{BO}_3)$ .
26. Имеется 36%-ый раствор  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,39$  г/мл). Рассчитайте молярную концентрацию и титр  $\text{NaOH}$ .
27. Рассчитайте объем 25 % раствора  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\rho = 0,91$  г/мл), необходимый для приготовления 500 мл 0,1 М раствора.

- 28.** Вычислите молярную концентрацию и титр раствора HCl, если на титрование 0,4217 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  израсходовано 17,50 мл раствора HCl.
- 29.** Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,6137 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH. Определите молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- 30.** Определите молярную концентрацию раствора KOH, если на титрование 15,00 мл его раствора израсходовали 18,70 мл HCl с  $T(\text{HCl})$  равным 0,002864 г/мл.
- 31.** На титрование навески  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,6782 г затратили 36,80 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрация эквивалента и титр кислоты по оксиду кальция.
- 32.** Навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,1022 г перенесли в колбу для титрования, растворили в небольшом количестве воды. На титрование полученного раствора затратили 8,70 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора кислоты.
- 33.** К навеске технического  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,5055 г добавили 50 мл 0,1000 М раствора HCl, прокипятили для удаления  $\text{CO}_2$  и оттитровали избыток кислоты 5,6 мл 0,1000 М раствора NaOH. Рассчитайте массовую долю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце.
- 34.** К раствору, содержащему уксусную кислоту, добавили 40,00 мл раствора натрия гидроксида с  $T(\text{NaOH}) = 0,003901$  г/мл. Избыток щелочи оттитровали 19,98 мл раствора серной кислоты с  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004903$  г/мл. Рассчитайте массу  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в анализируемом растворе.



## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

1. В ходе приготовления раствора буры с молярной концентрацией эквивалента равной 0,1 моль/л, навеску буры массой 0,9534 г необходимо растворить в мерной колбе объемом
  - 1) 25 мл
  - 2) 50 мл
  - 3) 100 мл
  - 4) 250 мл
  - 5) 500 мл
  
2. Титр раствора по растворенному веществу показывает величину
  - 1) массы (г) растворенного вещества в 1 мл раствора
  - 2) массы (г) определяемого вещества способного прореагировать с 1 мл раствора титранта
  - 3) количества (моль) растворенного вещества в 1 л раствора
  - 4) количества эквивалентов (моль) растворенного вещества в 1 мл раствора
  
3. Титр раствора по определяемому веществу показывает величину
  - 1) массы (г) растворенного вещества в 1 мл раствора
  - 2) массы (г) определяемого вещества способного прореагировать с 1 мл раствора титранта
  - 3) массы (г) определяемого вещества способного прореагировать с 1 л раствора титранта
  - 4) количества эквивалентов (моль) определяемого вещества способного прореагировать с 1 л раствора титранта
  
4. Фактор разбавления может быть представлен как
  - 1) отношение теоретической молярной концентрации раствора к его фактической молярной концентрации
  - 2) отношения объемов аликвоты и мерной колбы, используемых при приготовлении раствора
  - 3) отношение объема титранта к объему анализируемого раствора

- 4) отношение рассчитанной массы навески к практически взвешенной массе

**5. При выполнении заместительного титрования**

- 1) применяют два титранта
- 2) применяют вспомогательный реагент для взаимодействия с определяемым веществом
- 3) применяют вспомогательный реагент для взаимодействия с определяемым веществом и титрантом
- 4) применяют вспомогательный реагент для взаимодействия с продуктом титриметрической реакции

**6. В титриметрии применяют**

- 1) любые реакции, обусловленные химическими свойствами определяемого вещества
- 2) реакции, отвечающие тем же требованиям, что и реакции в гравиметрическом анализе
- 3) только те реакции, которые протекают стехиометрично, с большой глубиной, и быстро, даже при комнатной температуре
- 4) пригодны любые реакции, протекающие быстро и стехиометрично

**7. Кривые титрования могут быть представлены как графическая зависимость**

- 1) концентрации определяемого вещества от его объема
- 2) концентрации определяемого вещества от степени оттитрованности
- 3) оптической плотности титруемого раствора от его объема
- 4) оптической плотности титруемого раствора от его концентрации

**8. При титровании по методу пипетирования**

- 1) для анализа достаточно одной навески анализируемого вещества
- 2) для анализа необходимо две навески анализируемого вещества
- 3) для анализа необходимо не менее трех навесок анализируемого вещества

- 4) навеску анализируемого вещества достаточно взвесить на технических весах

9. Для расчёта титра растворённого вещества не подходит формула

- 1)  $\frac{m(X)}{V(X)}$
- 2)  $\frac{c(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}$
- 3)  $\frac{c(X) \cdot M(X)}{1000}$
- 4)  $\frac{c(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}T)}{1000}$

10. Если результат титриметрического анализа рассчитывается по формуле

$$m(X) = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000},$$

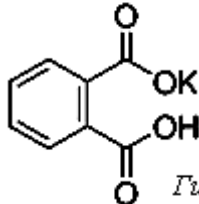
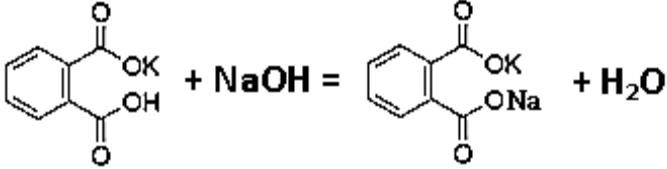
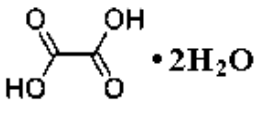
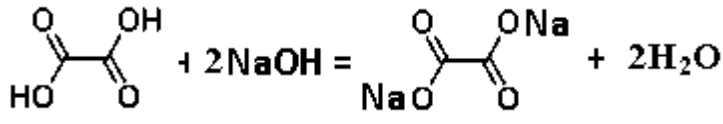
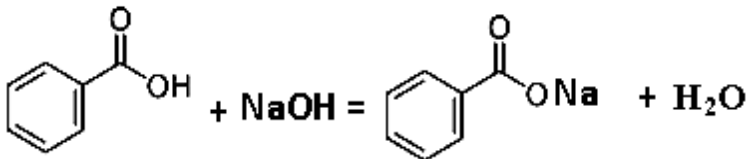
то титрование проводили

- 1) прямым способом по методу пипетирования
- 2) заместительным способом по методу отдельных навесок
- 3) обратным способом по методу пипетирования
- 4) обратным способом методом отдельных навесок

### 3.2. Кислотно-основное титрование

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

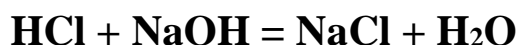
<i>Методы кислотно-основного титрования в водной среде</i>	<i>Установочное вещество, используемое для стандартизации титранта</i>
<b>Ацидиметрия</b> <i>Титранты:</i> HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(безводн), Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O</b> Стандартизацию проводят прямым титрованием точной навески препарата первичного стандартного вещества или аликвоты первичного стандартного раствора. <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2HCl = CO<sub>2</sub> + 2NaCl + H<sub>2</sub>O</b> $f(\text{HCl}) = 1, f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$

	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl}$ $f(\text{HCl}) = 1, f(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1}{2}$
<p><b>Алкалиметрия</b>  <i>Титранты:</i>          NaOH, KOH</p>	<div style="text-align: center;">  <p><i>Гидрофталат калия</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><math>f(\text{гидрофталата калия}) = 1 \quad f(\text{NaOH}) = 1</math></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>Щавелевая кислота</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><math>f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}</math></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>Бензойная кислота</i> <math>f(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1</math></p> </div>

## Кривые кислотно-основного титрования

### *Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием\**

Например, титруется раствор соляной кислоты раствором гидроксида натрия:



### Расчет pH на различных этапах титрования

Степень оттитрованности:

$$f = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH в т. э.})}$$

До титрования: pH раствора определяет сильная кислота HCl:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HCl})$$

В процессе титрования до т.э. В растворе присутствуют недотитрованная сильная кислота HCl и соль NaCl. Величину pH определяет соляная кислота. pH в титруемом растворе в данный момент титрования рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}^0 \cdot (1 - f),$$

где  $C_{\text{HCl}}^0$  – концентрация HCl в растворе до титрования.

В т.э. В растворе присутствуют продукты титриметрической реакции – NaCl и H<sub>2</sub>O. Величину pH раствора определяет H<sub>2</sub>O.

$$C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$$

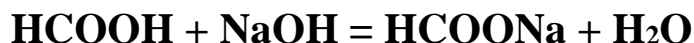
После точки эквивалентности. В растворе присутствуют продукты титриметрической реакции NaCl, H<sub>2</sub>O, и появляется избыток неизрасходованного в реакции NaOH. Величину pH раствора определяет NaOH.

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}^0 \cdot (f - 1),$$

где  $C_{\text{NaOH}}^0$  – концентрация титранта NaOH.

### Расчет кривой титрования слабой кислоты сильным основанием\*

Например, титруется раствор муравьиной кислоты раствором гидроксида натрия:



### Расчет pH на различных этапах титрования

Степень оттитрованности:

$$f = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH в т. э.})}$$

До титрования. pH раствора определяет слабая кислота HCOOH:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C(\text{HCOOH})$$

В процессе титрования до т.э. В растворе присутствуют недотитрованная слабая кислота HCOOH и соль NaHCOO. Смесь слабой кислоты и ее соли представляет собой **кислотный буферный раствор**.

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{HCOONa})}{C(\text{HCOOH})}$$

Концентрация HCOOH и HCOONa, находящихся в титруемом растворе в данный момент титрования равна:

$$C(\text{HCOOH}) = C_{\text{HCOOH}}^0 \cdot (1 - f)$$

$$C(\text{HCOONa}) = C_{\text{HCOOH}}^0 \cdot f$$

$C_{\text{HCOOH}}^0$  – концентрация HCOOH в растворе до титрования.

В т.э. В растворе присутствуют продукты титриметрической реакции – NaHCOO и H<sub>2</sub>O. Величину pH раствора определяет соль слабой кислоты, концентрация которой рассчитывается по формуле:  $C(\text{HCOONa}) = C_{\text{HCOOH}}^0 \cdot f$ .

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C(\text{HCOONa})$$

После точки эквивалентности. В растворе присутствуют продукты титриметрической реакции NaHCOO, H<sub>2</sub>O, и появляется избыток неизрасходованного в реакции NaOH. Величину pH раствора определяет NaOH.

$$pH = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}^0 \cdot (f - 1)$$

$C_{\text{NaOH}}^0$  – концентрация титранта NaOH.

**Расчет кривой титрования слабого основания сильной кислотой\***

Например, титруется раствор аммиака раствором соляной кислоты:



Степень оттитрованности:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т. э.})}$$

До титрования. pH раствора определяет слабое основание NH<sub>3</sub>.

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_3)$$

В процессе титрования до т.э. В растворе присутствуют недотитрованное слабое основание NH<sub>3</sub> и соль NH<sub>4</sub>Cl. Смесь слабого основания и его соли представляет собой **основной буферный раствор**.

Концентрация NH<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Cl, находящихся в титруемом растворе в данный момент титрования:

$$C(\text{NH}_3) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot (1 - f)$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f$$

$C_{\text{NH}_3}^0$  – концентрация  $\text{NH}_3$  в растворе до титрования.

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg \frac{C(\text{NH}_3)}{C(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

*В т.э.* В растворе присутствуют продукты титриметрической реакции –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Величину pH раствора определяет соль слабого основания.

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f$$

После точки эквивалентности. В растворе присутствуют продукты титриметрической реакции  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , и появляется избыток неизрасходованной в реакции  $\text{HCl}$ . Величину pH раствора определяет  $\text{HCl}$ .

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}^0 \cdot (f - 1)$$

$C_{\text{HCl}}^0$  – концентрация титранта  $\text{HCl}$ .

*\*Расчет произведен без учета увеличения объема раствора в процессе титрования*

## ВОПРОСЫ

1. Опишите методы кислотно-основного титрования, титранты методов, реакции, используемые в титровании.
2. Какие индикаторы применяют в кислотно-основном титровании. Опишите их строение и свойства.
3. Каким требованиям должны соответствовать кислотно-основные индикаторы?
4. Опишите ионную, хромофорную, ионно-хромофорную теории индикаторов кислотно-основного титрования.
5. Приведите вывод pT (показателя титрования) и интервала перехода окраски кислотно-основного индикатора.
6. Опишите на примере метилового оранжевого и фенолфталеина механизм действия кислотно-основных индикаторов.
7. Как построить кривую титрования сильной кислоты сильным основанием?
8. Как построить кривую титрования слабой кислоты сильным основанием?

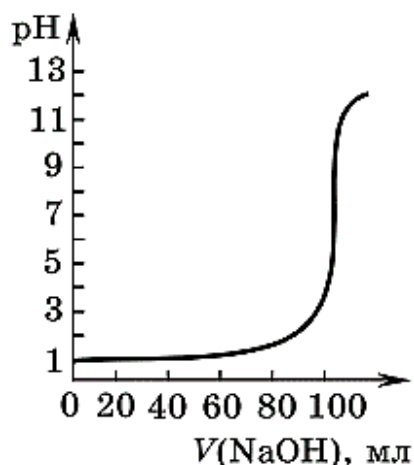
9. Как построить кривую титрования слабого основания сильной кислотой?
10. Какие факторы влияют на протяженность скачка титрования на кривой титрования?
11. Как выбрать индикатор для титрования?
12. Опишите ошибки кислотно-основного титрования.
13. Каковы ограничения титрования веществ в водных средах?
14. Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам, применяемых в неводном титровании.
15. Каково влияние природы растворителя на силу (кислотность, основность) растворенного протолита (нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей, диэлектрическая проницаемость растворителя).
16. Опишите факторы, определяющие выбор протолитического растворителя.
17. Приведите примеры применения кислотно-основного титрования в неводных средах (определение слабых кислот, слабых оснований).
18. Определите факторы эквивалентности реагентов в химических реакциях:
- ❖  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
  - ❖  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
  - ❖  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaCl}$
19. Определите в каждой из перечисленных реакций титрования, в какой среде (кислая, нейтральная, щелочная) лежит их точка эквивалентности?
- ❖  $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$
  - ❖  $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$
  - ❖  $\text{HClO}_4 + \text{NaOH}$
  - ❖  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$
  - ❖  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$
  - ❖  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$
  - ❖  $\text{KCN} + \text{HCl}$
  - ❖  $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$
20. В каком из титрований скачок титрования будет более протяженным?



- ❖ 0,1 М  $\text{NH}_3$  титруется 0,1 М  $\text{HCl}$  или 0,1 М  $\text{KOH}$  титруется 0,1 М  $\text{HCl}$ ;
- ❖ 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруется 0,1 М  $\text{KOH}$  или 0,1 М  $\text{KOH}$  титруется 0,1 М  $\text{HCl}$ ;
- ❖ 0,1 М  $\text{HF}$  титруется 0,1 М  $\text{NaOH}$  или 0,1 М  $\text{NaOH}$  титруется 0,1 М  $\text{HClO}_4$ ;
- ❖ 0,1 М  $\text{NaOH}$  титруется 0,1 М  $\text{HCl}$  или 0,05 М  $\text{KOH}$  титруется 0,05 М  $\text{HCl}$ .

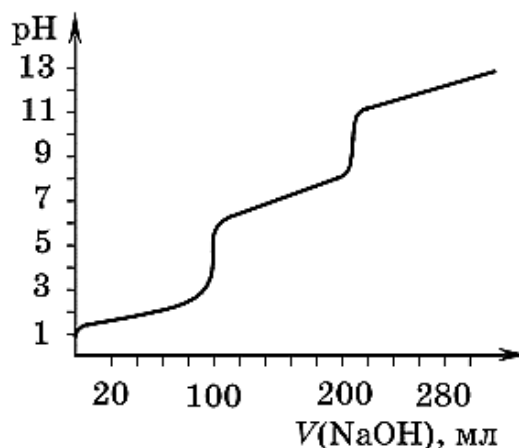
**21.** Как можно определить карбонаты в растворах щелочей методом кислотно-основного титрования? Как определить соли аммония методом кислотно-основного титрования?

На основании кривой титрования раствора соляной кислоты раствором  $\text{NaOH}$ :



подберите подходящий для титрования индикатор.

**22.** На основании кривой титрования раствора фосфорной кислоты раствором  $\text{NaOH}$ :



подберите подходящий для титрования индикатор.

## ЗАДАЧИ

### Образец решения задач

**Задание 1.** Какой объем 9,3% раствора серной кислоты (плотность 1,05 г/мл) потребуется для приготовления 100 мл 0,5 М раствора?

**Решение:** Рассчитаем массу серной кислоты, которая должна содержаться в 100 мл 0,5М раствора:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,5 \cdot 98,078 \cdot 0,1 = 4,904 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу 9,3% раствора, который содержит 4,904 г кислоты:

$$m(\text{р} - \text{ра}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{W(\%)} \cdot 100\% = \frac{4,904}{9,3} \cdot 100 = 52,73 \text{ г.}$$

Рассчитаем объем, который занимает раствор, массой 52,73 г:

$$V = \frac{m(\text{р} - \text{ра})}{\rho} = \frac{52,73}{1,05} = 50,22 \text{ мл.}$$

**Задание 2.** Рассчитайте массу буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 500 мл раствора с  $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{HCl})$  равным 0,001823 г/мл.

**Решение:** Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в растворе, имеющем титр по  $\text{HCl}$  равным 0,001823 г/мл.

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{HCl}) \cdot 1000}{M(\text{HCl})} = \frac{0,001823 \cdot 1000}{36,46} \\ = 0,05000 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Тогда масса  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимая для приготовления 500 мл 0,05М раствора равна:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V = \\ 0,05 \cdot \frac{1}{2} 381,37 \cdot 0,5 = 4,767 \text{ г}$$

Также расчет можно произвести и на основании титра по растворенному веществу:

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)}{M(\text{HCl})} \\ = \frac{0,001823 \cdot \frac{1}{2} 381,37}{36,46} = 0,009534 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V = 0,009534 \cdot 500 = 4,767 \text{ г}$$

*Задание 3.* Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовано 9,17 мл NaOH. Рассчитайте молярную концентрацию, титр NaOH и его титр по бензойной кислоте.

*Решение:* Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента щавелевой кислоты в приготовленном растворе на основании точной навески стандартного вещества:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) \cdot V} = \frac{0,6000}{\left(\frac{1}{2} \cdot 126,0625\right) \cdot 0,1} = 0,09519 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Закон эквивалентов для реакции титрования раствора щавелевой кислоты щелочью и расчет концентрации NaOH на его основании:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = n(\text{NaOH})$$

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})} = \frac{0,09519 \cdot 10}{9,17} = 0,1038 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Тогда,

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1038 \cdot 39,997}{1000} = 0,004152 \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}$$

$$T\left(\text{NaOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\right) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{1000} = \frac{0,1038 \cdot 122,12}{1000} = 0,01268 \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}$$

Или

$$T\left(\text{NaOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\right) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{0,004152 \cdot 122,12}{39,997} = 0,01268 \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}$$

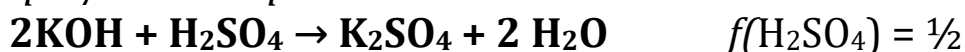
**Задание 4.** Образец аммоний хлорида массой 0,1500 г растворили в воде, добавили 30,00 мл 0,1150 М раствора KOH и полученный раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование избытка щелочи израсходовали 6,30 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л. Определите массовую долю аммиака в образце.

**Решение.** При определении использовали обратное титрование методом отдельных навесок. В избытке был взят раствор KOH (первый титрант), второй титрант – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В процессе титрования в растворе протекают следующие реакции:

до титрования:



в процессе титрования:



Закон эквивалентов для данного определения выглядит следующим образом:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) + n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{KOH}) - n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$$

$$\frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{C(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{[C(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)] \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{1000}$$

$$W(\%) = \frac{[C(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - C\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)] \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{m(\text{препарата}) \cdot 1000} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{[0,115 \cdot 30 - 0,105 \cdot 6,3] \cdot 17,03}{0,15 \cdot 1000} \cdot 100\% = 31,66\%$$

**Задание 5.** Навеску ацетилсалициловой кислоты массой 4,390 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора в присутствии фенолфталеина израсходовали 12,03 мл раствора NaOH с T(NaOH/ацетилсал. к-та) равным 0,01802 г/мл (K = 0,998). Вычислите содержание (в %) ацетилсалициловой кислоты в препарате.

*Решение.* Из условия задачи следует, что анализ проводился прямым титрованием методом пипетирования, тогда

$$W(\%) = \frac{K \cdot V(\text{NaOH}) \cdot T(\text{NaOH/ац.кисл.}) \cdot V(\text{колбы})}{m(\text{препарата}) \cdot V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{0,998 \cdot 12,03 \cdot 0,01802 \cdot 200}{4,390 \cdot 10} \cdot 100\% = 98,56 \%$$

*Задание 6.* Рассчитайте pH при добавлении к 50 мл 0,1М раствора  $\text{NH}_3$  0; 25; 45; 49; 49,95; 50; 50,05; 55 мл 0,1М раствора  $\text{HCl}$ .

*Решение:*  **$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$**

Объем соляной кислоты, соответствующий точке эквивалентности равен:

$$V(\text{HCl в т.э.}) = \frac{C(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3)}{C(\text{HCl})} = \frac{0,1 \cdot 50}{0,1} = 50 \text{ мл.}$$

1) *Добавлено 0 мл HCl –*

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_3)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 11,12$$

2) *Добавлено 25 мл HCl*

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{25}{50} = 0,5$$

Следовательно, аммиак оттитрован еще не полностью.

$$C(\text{NH}_3) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot (1 - f) = 0,1(1 - 0,5) = 0,05 \text{ моль/л.}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f = 0,1 \cdot 0,5 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Тогда pH равен:

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 9,24$$

3) *Добавлено 45 мл HCl*

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{45}{50} = 0,9$$

Следовательно, аммиак оттитрован еще не полностью.

$$C(\text{NH}_3) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot (1 - f) = 0,1(1 - 0,9) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f = 0,1 \cdot 0,9 = 0,09 \text{ моль/л.}$$

Тогда pH равен:

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,01}{0,09} = 8,29$$

4) *Добавлено 49 мл HCl*

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{49}{50} = 0,98$$

Следовательно, аммиак оттитрован еще не полностью.

$$C(\text{NH}_3) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot (1 - f) = 0,1(1 - 0,98) = 0,002 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f = 0,1 \cdot 0,98 = 0,098 \text{ моль/л.}$$

Тогда pH равен:

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,002}{0,098} = 7,57$$

5) Добавлено 49.95 мл HCl

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{49,95}{50} = 0,999$$

Следовательно, аммиак оттитрован еще не полностью.

$$C(\text{NH}_3) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot (1 - f) = 0,1(1 - 0,999) = 0,0001 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f = 0,1 \cdot 0,999 = 0,0999 \text{ моль/л.}$$

Тогда pH равен:

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,0001}{0,0999} = 6,24$$

5) Добавлено 50 мл HCl

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{50}{50} = 1,0$$

Следовательно, аммиак оттитрован полностью. Состояние реакции титрования характеризуется как точка эквивалентности.

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{NH}_3}^0 \cdot f = 0,1 \cdot 1,0 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 7 - \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,12$$

6) Добавлено 50,05 мл HCl.

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{50,05}{50} = 1,001$$

В растворе присутствует непрореагировавшая соляная кислота HCl, которая и определяет pH раствора.

$$\text{pH} = - \lg C_{\text{HCl}}^0 \cdot (f - 1)$$

$$\text{pH} = - \lg 0,1 \cdot (1,001 - 1) = 4$$

7) Добавлено 55 мл HCl.

Степень оттитрованности в данный момент титрования:

$$f = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{HCl в т.э.})} = \frac{55}{50} = 1,01$$

В растворе присутствует непрореагировавшая соляная кислота HCl, которая и определяет pH раствора.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}^0 \cdot (f - 1)$$

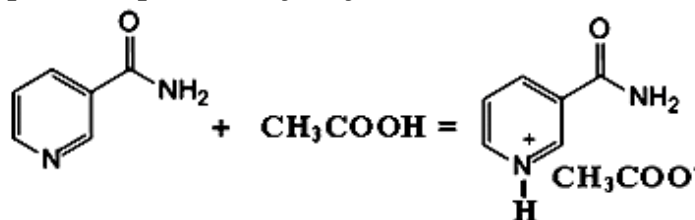
$$\text{pH} = -\lg 0,1 \cdot (1,01 - 1) = 3$$

Вывод:

- pH в титруемом растворе в интервале степени оттитрованности 0.999–1.001 (скачок титрования) равен **6,24–4,0**.
- pH в точке эквивалентности равен **5,12**.
- Точка эквивалентности и скачок титрования находятся в кислой среде, что обусловлено природой слабого титруемого основания и его продукта реакции.
- Для данного титрования будут пригодны индикаторы, рТ которых находятся в диапазоне pH 6,24 – 4,0. Например, метиловый красный (рТ = 5,5), метиловый оранжевый (рТ = 4).

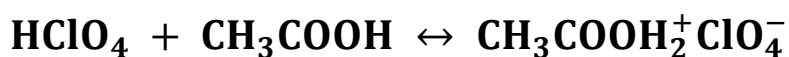
**Задание 7:** Навеску никотинамида массой 0,1509 г растворили в 20 мл ледяной уксусной кислоты и оттитровали 12,40 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $T(\text{HClO}_4/\text{никотин.})$  равным 0,01221 г/мл ( $K = 1,012$ ). На титрование контрольного опыта израсходовали 0,25 мл титранта. Вычислите содержание (в %) никотинамида в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.

**Решение:** Никотинамид является слабым основанием, поэтому для усиления его основных свойств навеску его препарата растворяют в протонном растворителе уксусная кислота:

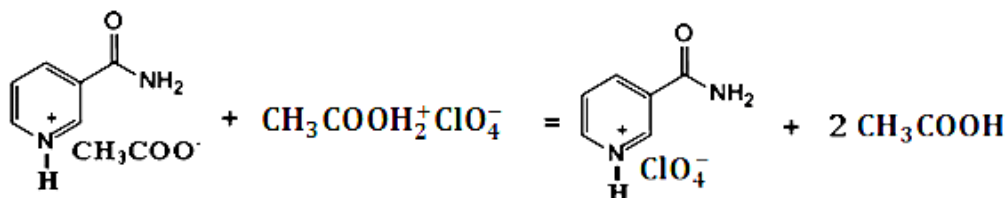


При растворении никотинамида в уксусной кислоте образуется ацетат-ион, который является самым сильным основанием в растворе уксусной кислоты, он и будет реагировать с кислотой при титровании этого раствора.

При растворении  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте протекает процесс ионизации  $\text{HClO}_4$ :



При титровании раствора никотинамида раствором  $\text{HClO}_4$  протекает следующая реакция:



Или, в сокращенной форме, непосредственно взаимодействовали между собой ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и ион ацетония  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ :



По условию задачи применили прямое титрование, поэтому расчет на основании титра по определяемому веществу прямым титрованием методом отдельных навесок производят следующим образом:

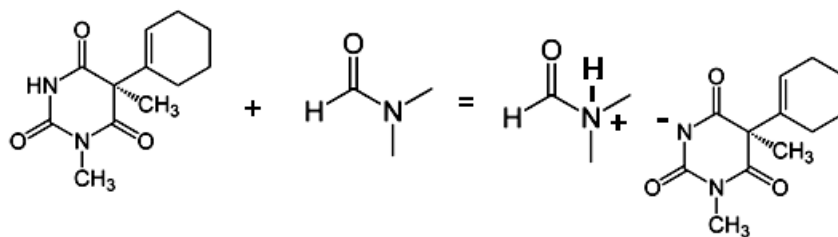
$$W\%(\text{ник.}) = \frac{T(\text{HClO}_4/\text{ник.}) \cdot K \cdot (V(\text{HClO}_4) - V(\text{HClO}_4(\text{к.о})))}{m_{\text{препарата}}} \cdot 100\%$$

$$W\%(\text{ник.}) = \frac{0,01221 \cdot 1,012 \cdot (12,4 - 0,25)}{0,1509} \cdot 100\% = 97,15\%$$

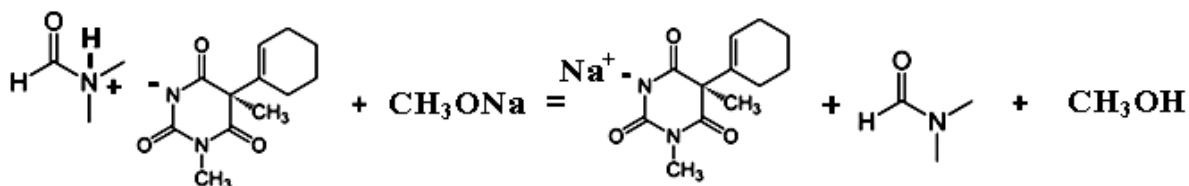
**Задание 8.** Навеску препарата, содержащего гексобарбитал, массой 0,1950 г растворили в 10 мл диметилформаида (ДМФА) и оттитровали 8,15 мл 0,1000М раствора метилата натрия. Рассчитайте массу и массовую долю (в %) гексобарбитала в препарате. (М(гексобарбитала 236,139 г/моль)).

**Решение:** Гексобарбитал является слабой органической кислотой и для усиления его кислотных свойств применяют протофильный растворитель ДМФА. При растворении гексобарбитала в ДМФА протекает следующий химический процесс:

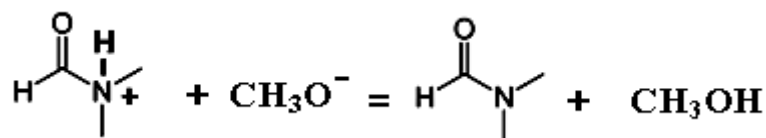




В растворе ДМФА самой сильной кислотой является его протонированная форма  $\text{HCO}(\text{NH}^+)(\text{CH}_3)_2$ , которая образуется при растворении гексобарбитала, она и будет реагировать с метилатом натрия при титровании:



Или, в сокращенной форме, непосредственно взаимодействовали между собой сильная кислота  $\text{HCO}(\text{NH}^+)(\text{CH}_3)_2$  и метилат-ион  $\text{CH}_3\text{O}^-$ :



По условию задачи применили прямое титрование, поэтому расчет массы на основании закона эквивалентов по методу отдельных навесок производят следующим образом:

$$m(\text{гексоб.}) = \frac{C(\text{CH}_3\text{ONa}) \cdot V(\text{CH}_3\text{ONa}) \cdot M(\text{гексоб.})}{1000}$$

$$= \frac{0,1 \cdot 8,15 \cdot 236,139}{1000} = 0,1925 \text{ г}$$

Тогда массовая доля гексобарбитала в препарате равна:

$$W(\%) = \frac{m(\text{гексоб.})}{m(\text{преп.})} \cdot 100\% = \frac{0,1925}{0,1950} \cdot 100\% = 98,69\%.$$

1. Рассчитайте массу  $\text{KOH}$  необходимую для приготовления 250 мл 0,1 М раствора.

2. Рассчитайте объём 75%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность 1,67 г/мл), необходимый для приготовления 2,0 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л?

3. Рассчитайте объем соляной кислоты (в мл), который потребуется для приготовления 1 л 0,1 М раствора, если в качестве исходного раствора использовать 36%-ый раствор (плотность 1,179 г/мл).
4. Рассчитайте объем раствора натрия гидроксида с массовой долей 14,64 % (плотность 1,160 г/мл), необходимый для приготовления 500 мл 0,1 М раствора.
5. Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,6287 г растворили в мерной колбе объемом 100,00 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 18,34 мл раствора NaOH. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора NaOH и  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ .
6. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 0,4217 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  израсходовали 17,50 мл раствора HCl.
7. Вычислить титр  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и титр  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по хлороводородной кислоте в 500,0 мл раствора, содержащего 2,658 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
8. Навеску декагидрата тетрабората натрия массой 1,9112 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 5,00 мл этого раствора израсходовали 6,55 мл раствора HCl. Вычислите молярную концентрацию HCl и  $T(\text{HCl}/\text{CaO})$ .
9. Навеску безводного карбоната натрия массой 0,5309 г растворили в мерной колбе объемом 250,00 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 24,56 мл раствора HCl. Вычислите молярную концентрацию HCl и  $T(\text{HCl}/\text{KOH})$ .
10. Для стандартизации соляной кислоты необходимо 500 мл раствора соды с молярной концентрацией эквивалента равной 0,1 моль/л. При приготовлении раствора масса точной навески оказалась равной 2,6960 г. Рассчитайте поправочный коэффициент приготовленного раствора соды.

- 11.** Рассчитайте молярную концентрацию гидроксида натрия в растворе, если известно, что 20,00 мл этого раствора взаимодействует с 0,2450 г бензойной кислоты. Чему равен  $T(\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{COOH})$  раствора щелочи?
- 12.** Определите  $T(\text{HCl}/\text{KOH})$ , если известно, что 25,00 мл раствора  $\text{HCl}$  могут провзаимодействовать с 0,4290 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
- 13.** Рассчитайте поправочный коэффициент для раствора  $\text{HCl}$ , если в ходе его стандартизации на титрование в присутствии метилового оранжевого навески карбоната натрия (безв.) массой 0,1340 г израсходовано 24,90 мл раствора  $\text{HCl}$ . Раствор соляной кислоты готовили с молярной концентрацией 0,1 моль/л.
- 14.** Для нейтрализации 20,00 мл 0,1000 М раствора хлороводородной кислоты израсходовали 8,00 мл раствора гидроксида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию раствора и массовую долю (%) гидроксида натрия.
- 15.** Навеску карбоната кальция массой 0,5000 г растворили в 25,00 мл 0,5100 М раствора  $\text{HCl}$ . Избыток кислоты оттитровали 6,50 мл 0,4900 М раствора  $\text{NaOH}$ . Рассчитайте массовую долю (%) карбоната кальция в образце.
- 16.** Рассчитайте массу гидроксида калия в растворе, на титрование которого израсходовали 20,00 мл раствора  $\text{HCl}$  с  $T(\text{HCl}/\text{KOH})$  равным 0,003990 г/мл.
- 17.** Рассчитайте  $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$ , если на титрование 0,2000 г карбоната натрия израсходовали 33,87 мл раствора  $\text{HCl}$ .
- 18.** В мерной колбе объёмом 250,0 мл приготовили раствор гидроксида калия. На титрование 50,00 мл этого раствора израсходовали 37,15 мл 0,1000 М ( $K = 1,0200$ ) раствора серной кислоты. Вычислите массу гидроксида калия в растворе.
- 19.** К навеске гидроксида натрия 0,1832 г добавили 50,00 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K = 0,9872$ ). Остаток кислоты оттитровали 15,60 мл 0,1000 М раствора

гидроксида калия. Рассчитайте массовую долю (%) гидроксида натрия в образце.

**20.** Навеску оксида кальция массой 0,1018 г растворили в 0,1000 М растворе хлороводородной кислоты в мерной колбе объемом 100,00 мл. 20,00 мл полученного раствора оттитровали 14,95 мл 0,1000 М раствора NaOH. Вычислите массовую долю (%) оксида кальция в образце.

**21.** Навеску технического натрий гидроксида массой 4,1200 г растворили в мерной колбе объемом 1,00 л. На титрование 25,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 22,65 мл 0,1030 М раствора HCl. В другой аликвоте анализируемого раствора такого же объема осадил карбонат-ион и на титрование с фенолфталеином израсходовали 21,95 мл HCl. Найдите содержание гидроксида натрия в навеске (в %).

**22.** Карбонат лития используется в медицине в качестве лекарственного средства для лечения некоторых психических заболеваний. Навеску массой 0,1340 г порошка растёртых таблеток, содержащих  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , растворили в 25,00 мл свежeproкипячённой воды. Для титрования полученного раствора с метиловым оранжевым было израсходовано 20,10 мл 0,1050 М HCl. Рассчитайте массу  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в одной таблетке, если масса одной таблетки составляет 0,4945 г.

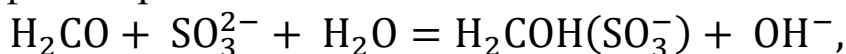
**23.** Навеска технического калий карбоната массой 2,100 г растворена в мерной колбе объемом 500,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 12,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Рассчитайте массовую долю (в %) карбоната калия в навеске препарата.

**24.** Навеску ацетилсалициловой кислоты массой 4,3900 г растворили в мерной колбе на 200,0 мл. На титрование 10,00 мл раствора в присутствии фенолфталеина израсходовали 12,03 мл раствора гидроксида натрия с  $T(\text{NaOH}/\text{ацетилсалициловой кислоты})$  равным 0,01802 г/мл ( $K = 0,998$ ). На титрование контрольного опыта затрачено 0,05 мл раствора NaOH. Вычислите содержание (в %) ацетилсалициловой кислоты в навеске препарата.

**25.** Навеску лекарственного вещества салициламида массой 0,2177 г подвергли щелочному гидролизу. Выделившийся аммиак поглотили 40,00 мл 0,09946 М НСl. Для титрования избытка кислоты потребовалось 24,10 мл раствора NaOH, с T(NaOH/НСl) равным 0,003646 г/мл. Рассчитайте массовую долю (в %) салициламида в препарате.

**26.** Навеску соли аммония массой 0,0800 г обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. Выделившийся аммиак поглотили 25,00 мл 0,1072М НСl. Для титрования избытка кислоты потребовалось 12,70 мл раствора NaOH, имеющего титр  $4,120 \cdot 10^{-3}$  г/мл. Вычислите массовую долю (в %) аммиака в образце.

**27.** Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили в мерной колбе объемом 100,0 мл. К аликвоте полученного раствора 5,00 мл добавили сульфит натрия:



а образовавшиеся в результате реакции гидроксид-ионы оттитровали 22,45 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Вычислите содержание  $\text{CH}_2\text{O}$  (г/л) в исходном растворе.

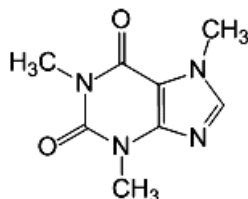
**28.** Рассчитайте объем 57%-го раствора  $\text{HClO}_4$  (плотность 1,50 г/мл), необходимый для приготовления 1 л 0,1 М раствора в ледяной уксусной кислоте. Отметьте особенности приготовления этого раствора.

**29.** Рассчитайте молярную концентрацию  $\text{HClO}_4$  в ледяной уксусной кислоте, если на титрование навески гидрофталата калия ( $M = 204,22$  г/моль) массой 0,1490 г было израсходовано 7,35 мл этого раствора. Напишите уравнения реакций, протекающих при определении.

**30.** Навеску очищенной бензойной кислоты массой 0,1190 г растворили в 10 мл диметилформаида. На титрование полученного раствора израсходовали 9,70 мл раствора метилата натрия  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Рассчитайте  $S(\text{CH}_3\text{ONa})$ ,  $T(\text{CH}_3\text{ONa})$  и  $T(\text{CH}_3\text{ONa}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$ .

**31.** Точную навеску препарата, содержащего кофеин ( $M = 194,2$  г/моль), массой 0,3256 г, растворили в 10 мл уксусного ан-

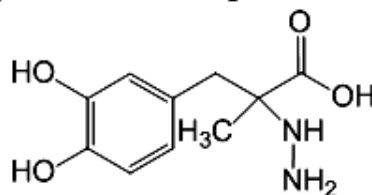
гидрида и 20 мл бензола. На титрование полученного раствора израсходовали 12,20 мл 0,1032 М раствора  $\text{HClO}_4$ . Рассчитайте массовую долю кофеина в образце, если при проведении контрольного опыта израсходовано 0,1 мл титранта.



**Кофеин (M = 194,2 г/моль)**

*1,3,7-Триметилксантин*

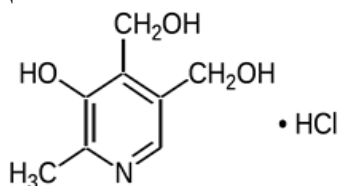
**32.** К навеске образца лекарственного вещества карбидопа массой 0,3015 г добавили 25,00 мл 0,1040 М раствора  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте. На титрование остатка хлорной кислоты затрачено 12,80 мл 0,1000 М раствора ацетата натрия в уксусной кислоте. Рассчитайте массовую долю (в %) карбидопа в образце.



**Карбидопа (M = 226,2 г/моль)**

*(S)-альфа-гидразино-3,4-дигидрокси-альфа-метилбензолпропановая кислота*

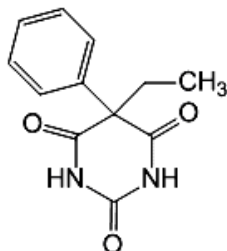
**33.** Пробу инъекционного раствора пиридоксина гидрохлорида (витамин  $\text{B}_6$ , M = 205,64 г/моль) объемом 2,00 мл нагрели с 40 мл уксусного ангидрида. После охлаждения добавили 10,00 мл ледяной уксусной кислоты, ацетат ртути (II), и полученный раствор оттитровали 2,48 мл 0,1022 М раствора  $\text{HClO}_4$ . На титрование контрольного опыта израсходовали 0,05 мл раствора  $\text{HClO}_4$ . Рассчитайте содержание (в г/мл) пиридоксина гидрохлорида.



**Пиридоксина гидрохлорид (M = 205,64 г/моль)**

*5-гидрокси-6-метил-3,4-пиридиндиметанол (и в виде гидрохлорида)*

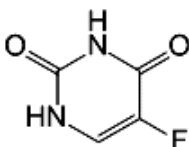
**34.** Навеску растертых таблеток массой 0,1520 г, содержащих фенобарбитал, растворили в 10 мл диметилформаида. На титрование полученного раствора затрачено 3,40 мл 0,1005 М бензольно-метанольного раствора NaOH. Рассчитайте массу фенобарбитала в 1 таблетке, если 20 анализируемых таблеток имеет массу 4,0500 г.



**Фенобарбитал (M = 232,24 г/моль)**

*5-Этил-5-фенил-2,4,6(1H,3H,5H)-пиримидинтрион*

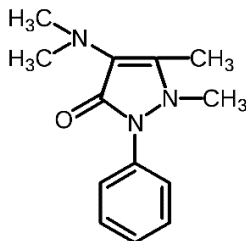
**35.** Навеску фторурацила массой 0,3840 г растворили в 80 мл диметилформаида. Для титрования полученного раствора с индикатором тимоловым синим потребовалось 28,00 мл 0,1000М тетрабутиламмония гидроксида. Рассчитайте массовую долю (в %) фторурацила в препарате.



**Фторурацил (M = 130,1 г/моль)**

*5-Фтор-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион*

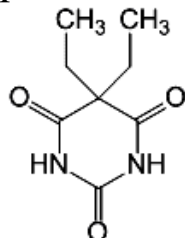
**36.** Точную навеску амидопиринна массой 0,2507 г растворили в ледяной уксусной кислоте, добавили дихлорэтан и оттитровали в присутствии тропеолина 00 4,95 мл раствора HClO<sub>4</sub> с T(HClO<sub>4</sub>/амидоп.) равным 0,02313 г/мл (K = 0,9895). На титрование контрольного опыта израсходовано 0,25 мл раствора HClO<sub>4</sub>. Вычислите содержание (в %) амидопиринна в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Амидопирин (M = 231,3)**

*4-диметиламино-1,5-диметил-2-фенилпирозол-3-он*

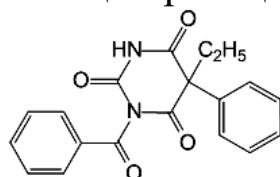
**37.** Навеску барбитала массой 0,1511 г растворили в 10 мл смеси ДМФА и бензола и в присутствии тимолового синего оттитровали 8,70 мл бензольно-метанольного раствора NaOH с T(NaOH /барбит.) равным 0,01842 г/мл ( $K = 1,0095$ ). Вычислите содержание (в %) барбитала в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Барбитал ( $M = 184,20$ )**

*5,5-Диэтил-2,4,6(1H,3H,5H)-пиримидинтрион*

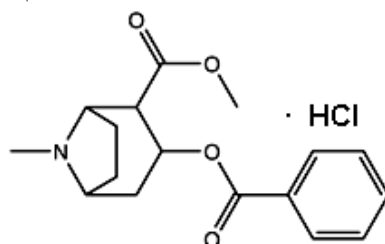
**38.** Навеску бензонала массой 0,2015 г растворили в 10 мл ДМФА и оттитровали в присутствии тимолового синего 5,95 мл бензольно-метанольного раствора NaOH с T(NaOH /бензон.) равным 0,03363 г/мл ( $K = 1,0095$ ). Вычислите содержание (в %) бензонала в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Бензонал ( $M = 336,34$  г/моль)**

*1-Бензоил-5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота*

**39.** Навеску метилового эфира бензоилэкгонина гидрохлорида (кокаина гидрохлорида) массой 0,3012 г в 10 мл ледяной уксусной кислоты, добавили раствор ацетата ртути (II) и оттитровали 9,35 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с T( $\text{HClO}_4$ /кокаин) равным 0,03398 г/мл ( $K = 1,015$ ) с индикатором кристаллический фиолетовый. На титрование контрольного опыта израсходовали 0,65 мл титранта. Вычислите содержание (в %) кокаина гидрохлорида в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.

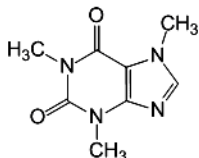


**Кокаина гидрохлорид ( $M = 339,82$  г/моль)**

*Метилового эфира бензоилэкгонина гидрохлорид*

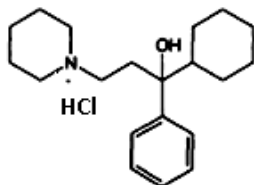


**40.** Точную навеску кофеина массой 0,1512 г растворили при нагревании в 10 мл уксусного ангидрида, добавили 20 мл бензола и оттитровали 8,65 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $T(\text{HClO}_4/\text{кофеин})$  равным 0,01942 г/мл ( $K = 1,003$ ) с индикатором кристаллический фиолетовый. На титрование контрольного опыта израсходовали 0,9 мл титранта. Вычислите содержание (в %) кофеина в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Кофеин ( $M = 194,2$  г/моль)**  
*1,3,7-Триметилксантин*

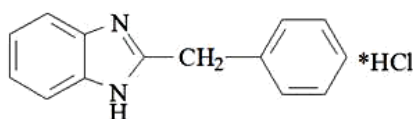
**41.** Навеску циклодола массой 0,3007 г растворили в 30 мл ледяной уксусной кислоты, добавили раствор ацетата ртути (II) и оттитровали 9,15 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $T(\text{HClO}_4/\text{циклод.})$  равным 0,03379 г/мл ( $K = 1,015$ ) с индикатором кристаллический фиолетовый. На титрование контрольного опыта израсходовали 0,5 мл титранта. Вычислите содержание (в %) циклодола в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Циклодол ( $M = 337,94$  г/моль)**

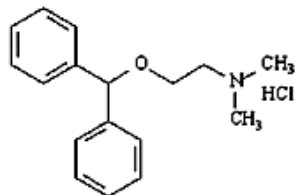
*1-Фенил-1-циклогексил-3-(N-пиперидино) -пропанола-1 хлоргидрат*

**42.** Навеску дибазола массой 0,1511 г растворили в 10 мл ледяной уксусной кислоты, добавили раствор ацетата ртути (II) и оттитровали 6,65 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $T(\text{HClO}_4/\text{дибазол})$  равным 0,02447 г/мл ( $K = 1,011$ ) с индикатором кристаллический фиолетовый. На титрование контрольного опыта израсходовали 0,55 мл титранта. Вычислите содержание (в %) дибазола в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Дибазола гидрохлорид ( $M = 244,73$  г/моль)**  
*2-Бензилбензимидазола гидрохлорид*

**43.** Навеску дифенгидрамина гидрохлорида (димедрола) массой 0,3003 г растворили в 10 мл ледяной уксусной кислоты, добавили раствор ацетата ртути (II) и оттитровали 6,65 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $\text{T}(\text{HClO}_4/\text{димедр.})$  равным 0,02918 г/мл ( $K = 1,005$ ) с индикатором кристаллический фиолетовый. На титрование контрольного опыта израсходовали 0,5 мл титранта. Вычислите содержание (в %) димедрола в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.

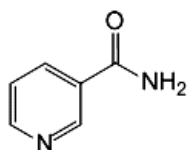


**Дифенгидрамина гидрохлорид ( $M = 291,82$  г/моль)**  
*2-(Дифенилметокси)-N,N-диметилэтанамин гидрохлорид*

**44.** Навеска калий ацетата массой 0,08015 г растворили в 10 мл ледяной уксусной кислоты и оттитровали 8,20 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $\text{T}(\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{COOK})$  равным 0,009815 г/мл ( $K = 1,01$ ) с индикатором кристаллический фиолетовый. На титрование контрольного опыта израсходовали 0,20 мл титранта. Вычислите содержание (в %) калий ацетата в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций. Поясните, почему калий ацетат титруется в среде уксусной кислоты?

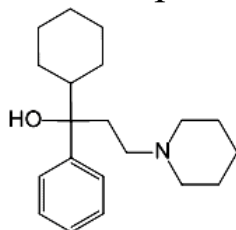
**45.** Ацетат калия ( $M = 98,15$  г/моль) используется в медицине в качестве мочегонного средства. Навеску ацетата калия массой 0,0790 г растворили в 10 мл ледяной уксусной кислоты и оттитровали 7,95 мл 0,1000 М раствора  $\text{HClO}_4$ . Рассчитайте массовую долю  $\text{CH}_3\text{COOK}$  в анализируемом образце, если в контрольном опыте было израсходовано 0,20 мл раствора  $\text{HClO}_4$ .

**46.** Навеску никотинамида массой 0,1509 г растворили в 20 мл ледяной уксусной кислоты и оттитровали 12,40 мл раствора  $\text{HClO}_4$  с  $\text{T}(\text{HClO}_4/\text{никотин.})$  равным 0,01221 г/мл ( $K = 1,015$ ). На титрование контрольного опыта израсходовали 0,25 мл титранта. Вычислите содержание (в %) никотинамида в препарате. Напишите уравнения протекающих реакций.



**Никотинамид ( $M = 122,12$  г/моль)**  
*Пиридин-3-карбоксамид*

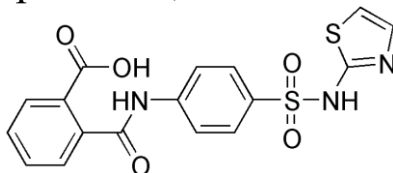
**47.** Лекарственное вещество циклодол используется для лечения паркинсонизма. Навеску порошка растёртых таблеток циклодола массой 0,5152 г растворили в смеси безводной уксусной кислоты, добавили раствор ацетата ртути (II) и оттитровали 1,65 мл 0,02000 М раствора  $\text{HClO}_4$ . На титрование контрольного опыта затрачено 0,15 мл раствора  $\text{HClO}_4$ . Рассчитайте массу циклодола в одной таблетке (мг), если известно, что масса двадцати таблеток равна 2,080 г.



**Циклодол ( $M = 337,94$  г/моль)**

*$\alpha$ -Циклогексил- $\alpha$ -фенил-1-пиперидинпропанол (в виде гидрохлорида)*

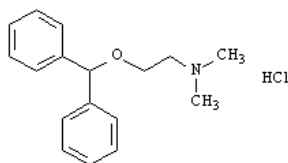
**48.** Навеску порошка растёртых таблеток антибактериального средства фталазола ( $M = 403,4$  г/моль) массой 0,5124 г растворили в 20 мл диметилформамида. Для титрования полученного раствора было затрачено 12,75 мл 0,1000 М бензольно-метанольного раствора  $\text{NaOH}$ . Рассчитайте массу лекарственного вещества в одной таблетке, если масса двадцати таблеток равна 19,904 г.



**Фталазол (фталилсульфотиазол,  $M = 403,4$  /моль)**

2-[[[4-[(2-Тиазолиламино)сульфонил]фенил]амино]карбонил]бензойная кислота

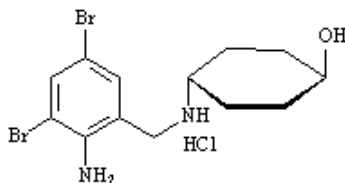
**49.** Пробу объёмом 5,00 мл инъекционного раствора димедрола (дифенгидрамина гидрохлорида) выпарили досуха. К сухому остатку добавили 10 мл ледяной уксусной кислоты и раствор ацетата ртути (II). Определите содержание димедрола в инъекционном растворе (в г/мл), если известно, что на титрование было затрачено 8,52 мл 0,02000 М раствора  $\text{HClO}_4$ .



**Дифенгидрамина гидрохлорид ( $M = 291,82$  г/моль)**

2-(Дифенилметокси)- $N,N$ -диметилэтанамин гидрохлорид

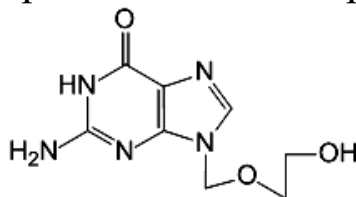
**50.** Рассчитайте содержание амброксола гидрохлорида в препарате, если на титрование точной навески массой 0,3940 г, растворенной в ледяной уксусной кислоте с добавлением ацетата ртути, затрачено 9,45 мл 0,1000 М раствора хлорной кислоты. На контрольный опыт затрачено 0,05 мл титранта.



**Амброксола гидрохлорид (M = 414,6 г/моль)**

*транс*-4-[[*(2-Амино-3,5-дибромфенил)метил*амино]циклогексан-1-ола гидрохлорид

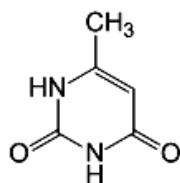
**51.** Рассчитайте содержание ацикловира в препарате, если на титрование точной навески массой 0,1450 г, растворенной в ледяной уксусной кислоте, затрачено 6,50 мл раствора HClO<sub>4</sub> с T(HClO<sub>4</sub>/ациклов.) равным 0,02252 г/мл. На контрольный опыт затрачено 0,2 мл титранта.



**Ацикловир (M = 225,20 г/моль)**

2-Амино-9-[(2-гидроксиэтокси)метил] -1,9 – дигидро-6Н-пурин-6-он

**52.** Рассчитайте содержание метилурацила в субстанции, если на титрование точной навески массой 0,1472 г, растворенной в диметилформамиде, затрачено 11,70 мл 0,1 М бензольно-метанольного раствора NaOH (K = 0,993).



**Метилурацил (Диоксометилтетрагидропиримидин,  
M = 126,11 г/моль)**

6-Метилпиримидин – 2,4(1Н,3Н) – дион

**53.** Рассчитайте pH раствора после добавления 0 мл; 25 мл; 49 мл; 49,95 мл; 50 мл; 50,05 мл раствора 0,1М NaOH к 50 мл 0,1 М раствора CH<sub>3</sub>COOH. Какой индикатор пригоден для данного титрования? Проведите анализ кривой титрования.

**54.** Рассчитайте рН раствора после добавления 0 мл; 15 мл; 29 мл; 29,97 мл; 30 мл; 30,03 мл 0,1М раствора NaOH к 30 мл 0,1 М HCl. Какой индикатор пригоден для данного титрования? Проведите анализ кривой титрования.

**55.** Рассчитайте рН раствора после добавления 0 мл; 5 мл; 9,0 мл; 9,9 мл; 9,99 мл; 10 мл; 10,01 мл 0,1 М раствора HCl к 10 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Какой индикатор пригоден для данного титрования? Проведите анализ кривой титрования.

**56.** Постройте кривую титрования по точкам, соответствующим степеням оттитрованности  $f$ , равным: 0; 0,1; 0,5; 0,9; 0,99; 0,999; 1,00; 1,001; 1,01; 1,1. Титруется 50 мл 0,1 М раствор диэтиламина 0,1 М раствором соляной кислоты. Проведите анализ кривой титрования, выберите подходящий кислотно-основный индикатор.

**57.** Постройте кривую титрования по точкам, соответствующим степеням оттитрованности  $f$ , равным: 0; 0,1; 0,5; 0,9; 0,99; 0,999; 1,00; 1,001; 1,01; 1,1. Титруется 100 мл 0,2 М раствор HF 0,2 М раствором KOH. Проведите анализ кривой титрования, выберите подходящий кислотно-основный индикатор.

**58.** Рассчитайте погрешность титрования 10,00 мл 0,1000 М раствора соляной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым (pT 4,0).

**59.** Рассчитайте погрешность титрования 10,00 мл 0,1000 М раствора соляной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия с индикатором фенолфталеином (pT 9,0).

**60.** Рассчитайте погрешность титрования 10,00 мл 0,1000 М раствора уксусной кислоты 0,1000 М раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (pT 9,0).

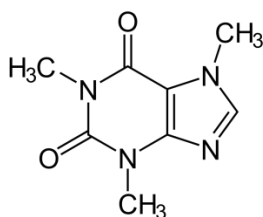
## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

- 1. В качестве первичных стандартных веществ в кислотно-основном титровании применяется**
  - 1) натрий гидрокарбонат
  - 2) натрий карбонат
  - 3) соляная кислота
  - 4) натрий хлорид
  
- 2. В качестве титранта в кислотно-основном титровании применяется**
  - 1) раствор соляной кислоты
  - 2) раствор аммиака
  - 3) раствор натрий карбоната
  - 4) раствор уксусной кислоты
  
- 3. На кривой кислотно-основного титрования точка эквивалентности лежит на линии нейтральности в случае**
  - 1) титрования гидроксида натрия серной кислотой
  - 2) титрования аммиака раствором соляной кислоты
  - 3) титрования уксусной кислоты раствором гидроксидом натрия
  - 4) титрования карбоната натрия раствором соляной кислотой
  
- 4. Скачок титрования на кривой кислотно-основного титрования можно описать как**
  - 1) значение рН, при котором заканчивают титрование с данным индикатором
  - 2) значения рН, в пределах которых происходит изменение окраски применяемого индикатора
  - 3) изменение окраски титруемого раствора
  - 4) значения рН титруемого раствора в пределах степени оттитрованности 0,999–1,001
  - 5) значения рН, которые наблюдают в ходе протекания титриметрической реакции

- 5. Если титрование соляной кислоты раствором щелочи заканчивают при величине степени оттитрованности равной 0,998, возникает**
- 1) водородная ошибка
  - 2) кислотная ошибка
  - 3) гидроксидная ошибка
  - 4) основная ошибка
- 6. Для стандартизации раствора NaOH нельзя использовать**
- 1) раствор HCl, приготовленный из его фиксаля
  - 2) щавелевую кислоту
  - 3) янтарную кислоту
  - 4) концентрированную соляную кислоту, разбавленную до нужной концентрации
- 7. рН в точке эквивалентности равен 7 в следующем титровании**
- 1) азотная кислота титруется натрий гидроксидом
  - 2) муравьиная кислота титруется натрий гидроксидом
  - 3) раствор аммиака титруется соляной кислотой
  - 4) натрий карбонат титруется соляной кислотой
- 8. Фактором, влияющим на положение точки эквивалентности на кривой кислотно-основного титрования, является**
- 1) константы ионизации титруемых кислот и оснований
  - 2) концентрации растворов титранта и определяемого вещества
  - 3) объем титруемого раствора
  - 4) скорость титрования
- 3. Алкалиметрическим титрованием можно количественно определить функциональную группу**
- 1) аминогруппу
  - 2) карбоксильную группу
  - 3) гидроксильную группу
  - 4) карбонильную группу
- 4. При титровании уксусной кислоты щелочью необходимо учитывать следующие индикаторные ошибки**
- 1) кислотную и гидроксидную
  - 2) водородную и гидроксидную
  - 3) кислотную и основную
  - 4) водородную и основную

**5. Для титрования кофеина в неводных средах в качестве титранта следует применить**



- 1) метилат натрия
- 2) хлорная кислота в ледяной уксусной кислоте
- 3) ледяная уксусная кислота
- 4) бензольно-метанольный раствор натрий гидроксида

**10. Протогенные растворители**

- 1) дифференцируют силу растворенных в них кислот
- 2) дифференцируют силу растворенных в них оснований
- 3) понижают силу растворённых в них оснований
- 4) повышают силу растворенных в них кислот
- 5) нивелируют силу растворенных в них кислот

**11. Протофильные растворители**

- 1) дифференцируют силу растворенных в них кислот
- 2) дифференцируют силу растворенных в них оснований
- 3) понижают силу растворённых в них кислот
- 4) повышают силу растворенных в них оснований
- 5) нивелируют силу растворенных в них кислот

**12. Оптимальные условия для титрования слабых кислот достигаются в**

- 1) пиридине
- 2) хлороформе
- 3) этаноле
- 4) уксусном ангидриде
- 5) гексане

**13. Диметилформамид**

- 1) пригоден для титрования слабых оснований
- 2) пригоден для титрования слабых кислот
- 3) протонодонорный растворитель
- 4) оказывает нивелирующее действие на растворенные в нем основания



### 3.3. Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют по типу применяемого титранта

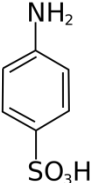
<i>Метод, титрант метода полуреакция с участием титранта</i>	<i>E°, В</i>	<i>Установочное вещество для стандартизации титранта</i>	<i>Условия анализа Обнаружение КТТ Определяемые вещества</i>
<p><b>Перманганатометрия, титрант – KMnO<sub>4</sub></b></p> <p><math>MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O</math> (<math>f_{\text{экв}} = \frac{1}{5}</math>)</p> <p><math>MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O</math> (<math>f_{\text{экв}} = \frac{1}{3}</math>)</p> <p><math>MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + OH^-</math> (<math>f_{\text{экв}} = \frac{1}{3}</math>)</p>	<p>1,51</p> <p>0,60</p> <p>0,56</p>	<p>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O</p> <p>Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</p> <p>(<math>f_{\text{экв}} = \frac{1}{2}</math>)</p>	<p><u>Условия анализа</u></p> <p>Определение возможно в широком интервале рН, в подавляющем большинстве случаев титрование проводят в сильноокислой среде.</p> <p><u>Обнаружение КТТ</u></p> <p>безиндикаторное титрование</p> <p><u>Определяемые вещества</u></p> <p>1) <i>восстановители, необратимо окисляющиеся KMnO<sub>4</sub></i>; определяются прямым (для быстро идущих реакций) или обратным титрованием (для медленно идущих реакций). Например, Sb(III), Sn(II), Ti(III), W(III), U(IV), V(III), Br<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>OH и др.;</p> <p>2) <i>окислители</i>, определяют обратным титрованием. В качестве дополнительного титранта применяют растворы восстановителей, например, соли железа (II);</p> <p>3) <i>катионы металлов, не обладающие ОВ свойствами</i>. Определяют заместительным титрованием. В качестве дополнительного</p>

			реагента для проведения реакции образования заместителя часто применяют соли щавелевой кислоты
<p><b>Иодиметрия</b> <b>титрант - I<sub>2</sub></b>  <math>I_2 + 2e = 2I^-</math>  <math>(f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2})</math></p>	0,535	<p>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  <math>(f_{\text{ЭКВ}} = 1)</math></p>	<p><u>Условия анализа</u>  Потенциал редокс-пары I<sub>2</sub>/2I<sup>-</sup> не зависит от концентрации ионов H<sup>+</sup> при pH &lt; 10.  При pH &gt; 10 протекает процесс  <math>I_2 + 2OH^- = IO^- + 2I^- + H_2O</math>,  поэтому титрование в сильнощелочных растворах не проводят.  <u>Обнаружение КТТ</u>  1) безындикаторное титрование;  2) специфический индикатор для обнаружения I<sub>2</sub> – крахмал.  <u>Определяемые вещества</u>  восстановители, необратимо окисляющиеся I<sub>2</sub>; определяются прямым (для быстро идущих реакций) или обратным титрованием (для медленно идущих реакций).  Например, Sb(III), Sn(II), Sn(IV), As(III), тиолы и др.</p>
<p><b>Иодометрия</b> <b>титрант - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  <math>2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-}</math>  <math>(f_{\text{ЭКВ}} = 1)</math></p>	0,09	<p>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  <math>(f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{6})</math></p>	<p><u>Условия анализа</u>  Заместительное титрование, вспомогательный реагент для реакции образования заместителя - иодид калия KI. К раствору опреде-</p>

			<p>ляемого окислителя добавляют избыток калий иодида, затем выделившийся иод <math>I_2</math> титруют тиосульфатом натрия.</p> <p>Реакция иода с тиосульфатом протекает в нейтральной или слабокислой среде, но для реакции многих кислородсодержащих окислителей в реакции иодидом калия требуется кислая среда.</p> <p><u>Обнаружение КТТ</u></p> <p>1) безындикаторное титрование 2) специфический индикатор для обнаружения <math>I_2</math> – крахмал.</p> <p><u>Определяемые вещества</u></p> <p>Окислители, электродный потенциал которых превышает 0,535 В, необратимо реагирующие с калий иодидом</p>
<p><b>Хлоридиметрия</b> <b>Титрант – <math>ICl</math></b></p> $2ICl + 2e^- = 2I^- + Cl^- \quad (1)$ $(f_{\text{экв}} = \frac{1}{2})$ $2ICl + 2e^- = I_2 + Cl^- \quad (2)$ $(f_{\text{экв}} = \frac{1}{2})$ <p>Реакция титрования может протекать в соответствии с по-</p>	<p>0,79</p> <p>1,19</p>	<p><math>Na_2S_2O_3</math> (иодометрическим методом) (<math>f_{\text{экв}} = 1</math>)</p>	<p><u>Условия анализа</u></p> <p>Потенциал редокс-пары <math>ICl / I^-, Cl^-</math> не зависит от концентрации ионов <math>H^+</math> при <math>pH &lt; 10</math>, поэтому титрование можно проводить в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.</p> <p>При <math>pH &gt; 10</math> протекает процесс</p> $I^+ + 2OH^- = IO^- + H_2O,$ <p>поэтому титрование в сильнощелочных растворах не проводят.</p>

<p>луреакциями (1) или (2) в зависимости от условий и ЭДС реакции титрования.</p>			<p><u>Обнаружение КТТ</u> специфический индикатор для обнаружения I<sub>2</sub> – крахмал.</p> <p><u>Определяемые вещества</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Восстановители, необратимо окисляющиеся хлоридом иода (I). Например, Sb(III), Sn(II), As(III), аскорбиновая кислота и др. Применяют прямое и обратное титрование.</li> <li>2. Органические соединения, вступающие с ICl в реакции электрофильного соединения, например, фенолы, гетероарены</li> <li>3. Определение иодного числа органических соединений.</li> </ol>
<p><b>Иодатометрия</b> <b>Титрант - КЮ<sub>3</sub></b></p> $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $(f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{6})$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 4e^- = \text{ICl} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (2)$ $(f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{4})$ <p>Реакция титрования может протекать в соответствии с полуреакциями (1) или (2) в зависимости от условий и ЭДС реакции титрования. Раствор</p>	<p>1,08 1,23</p>	<p>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (иодометрическим методом) (f<sub>ЭКВ</sub> = 1)</p>	<p><u>Условия анализа</u> Сильнокислая среда – 3–9М HCl, 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</p> <p><u>Обнаружение КТТ</u> При проведении анализа по реакции (1) КТТ обнаруживают с использованием крахмала; при проведении анализа по реакции (2) – безындикаторное титрование в присутствии органического растворителя.</p> <p><u>Определяемые вещества</u> Восстановители, необратимо окисляющиеся КЮ<sub>3</sub>. Например, Sb(III), Sn(II), As(III), иодиды, сульфиты, тиосульфаты, аскорбиновая кислота, гидразин и др. Применяют прямое и обратное титрование</p>

титранта может быть приготовлен как первичный стандартный раствор			
<p><b>Броматометрия</b> <b>Титрант - <math>KBrO_3</math></b></p> $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$ $(f_{\text{экв}} = \frac{1}{6})$ <p>Раствор титранта может быть приготовлен как первичный стандартный раствор.</p>	1,44	$Na_2S_2O_3$ (иодометрическим методом) ( $f_{\text{экв}} = 1$ )	<p><u>Условия анализа</u> Сильнокислая среда – 4 М HCl, 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. <u>Обнаружение КТТ</u> 1) при прямом титровании раствором <math>KBrO_3</math> применяют необратимые редокс-индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, нейтральный красный. 2) при обратном титровании с иодометрическим окончанием применяют специфический индикатор для обнаружения I<sub>2</sub> – крахмал. <u>Определяемые вещества</u> Восстановители, необратимо окисляющиеся <math>KBrO_3</math>. Например, Sb(III), Sn(II), As(III), мышьяксодержащие препараты (аминарсон, осарсол), нитриты, тиоцианаты, гидразин, фенилгидразин и др. Применяют прямое и обратное титрование.</p>
<p><b>Бромометрия</b> <b>Титрант – смесь <math>KBrO_3</math> и <math>KBr</math></b> <b>(бромат – бромидная смесь)</b></p> $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$	1,09	$Na_2S_2O_3$ (иодометрическим методом) ( $f_{\text{экв}} = 1$ )	<p><u>Условия анализа</u> Сильнокислая среда – 4 М HCl, 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. <u>Обнаружение КТТ</u> 1) при прямом титровании раствором бромат-бромидной смеси применяют необрати-</p>

$\text{Ar} - \text{H} + \text{Br}_2 = \text{Ar} - \text{Br} + \text{HBr}$ $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$ $(f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{6})$			<p>мые редокс-индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, нейтральный красный;</p> <p>2) при обратном титровании с иодометрическим окончанием применяют специфический индикатор для обнаружения <math>\text{I}_2</math> – крахмал.</p> <p><u>Определяемые вещества</u></p> <p>Органические соединения, вступающие с <math>\text{Br}_2</math> в реакции электрофильного замещения или присоединения, например, фенолы, анилины, алкены.</p>
<p><b>Нитритометрия</b> <b>Титрант – <math>\text{NaNO}_2</math></b></p> $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $(f_{\text{ЭКВ}} = 1)$ $\text{Ar} - \text{NH}_2 + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ = [\text{Ar} - \text{N} \equiv \text{N}]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $(f_{\text{ЭКВ}} = 1)$ $\text{Ar} - \text{NH} - \text{R} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Ar} - \text{N}(\text{N} = \text{O}) - \text{R} + \text{H}_2\text{O}$ $(f_{\text{ЭКВ}} = 1)$ $\text{R} - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH}_2 + 3\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{R} - \text{CO} - \text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	 <p>сульфаниловая кислота</p> $(f_{\text{ЭКВ}} = 1)$	<p><u>Условия анализа</u></p> <p>Кислая среда.</p> <p><u>Обнаружение КТТ</u></p> <p>1) внешний индикатор – иодидкрахмальная бумага;</p> <p>2) ОВ индикатор тропеолин 00 или в смеси с метиленовым синим.</p> <p><u>Определяемые вещества</u></p> <p>1) восстановители, необратимо окисляющиеся <math>\text{NaNO}_2</math>;</p> <p>2) первичные ароматические амины, вступающие с <math>\text{NaNO}_2</math> в реакцию диазотирования;</p> <p>3) вторичные ароматические амины, вступающие с <math>\text{NaNO}_2</math> в реакцию N-нитрозирования;</p>

$(f_{\text{экв}} = 1)$			4) гидразиды карбоновых кислот, образующих с $\text{NaNO}_2$ азиды карбоновых кислот.
<p><b>Цериметрия</b>  <b>Титрант – <math>\text{Ce}(\text{SO}_4)_2</math></b>  <math>\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+} \quad (f_{\text{экв}} = 1)</math></p>	1,74 – 1,28	<p><math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3</math>  <i>(иодометрическим методом)</i>  <math>(f_{\text{экв}} = 1)</math></p> <p><math>\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad (f_{\text{экв}} = \frac{1}{2})</math>  <math>(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2</math>  <math>(f_{\text{экв}} = 1)</math></p>	<p><u>Условия анализа</u>  Сильнокислая среда – <math>\text{HClO}_4</math>, <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{HNO}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>.</p> <p><u>Обнаружение КТТ</u>  ОВ индикаторы – ферроин, дифениламин, метиловый оранжевый.</p> <p><u>Определяемые вещества</u>  Восстановители, необратимо окисляющиеся <math>\text{Ce}^{4+}</math>. Например, <math>\text{Sb}(\text{III})</math>, <math>\text{Sn}(\text{II})</math>, <math>\text{As}(\text{III})</math>, перекись водорода, фенолы, пиридины и др. Применяют прямое и обратное титрование</p>

## ВОПРОСЫ

1. Перечислите фармакопейные методы ОВ титрования, охарактеризуйте титранты, первичные стандартные растворы и индикаторы, применяемых в этих методах.
2. Определите молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя при титровании:
  - ❖ иода раствором тиосульфата натрия;
  - ❖ сернокислого раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия;
  - ❖ сероводорода раствором иода;
  - ❖ гидразина раствором бромата калия;
  - ❖ пероксида водорода при иодометрическом определении;
  - ❖ ацетона при обратном иодиметрическом определении в щелочной среде;
  - ❖ фенола при бромометрическом определении.
3. На основании стандартных ОВ потенциалов редокс-пар  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  и  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  поясните, почему возможно определение солей меди (II) по реакции  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ ?
4. Опишите основные характеристики редокс-индикаторов.
5. Что называется интервалом перехода окраски редокс-индикатора?
6. Как выбрать редокс-индикатор для ОВ титрования? Приведите примеры определений?
7. Какой из перечисленных индикаторов пригоден для титрования при цериметрическом титровании железа (II), если скачок титрования на кривые титрования составляет 0,95–1,31 В:
  - ❖ дифениламин ( $E^\circ = 0,76 \text{ В}$ );
  - ❖ нитро – о – фенантролин ( $E^\circ = 1,25 \text{ В}$ );
  - ❖ диметиламиносульфонат ( $E^\circ = 0,84 \text{ В}$ );
  - ❖ тиазиновый синий ( $E^\circ = 0,54 \text{ В}$ ).
8. Каковы причины неустойчивости раствора перманганата калия? Напишите уравнения возможных реакций его разложения. Что способствует протеканию этих реакций?
9. Как приготовить и стандартизировать титрант перманганатометрии? Приведите уравнения реакций титрования, протекающих при стандартизации, расчетные формулы титра и молярных концентраций эквивалента титранта.



- 10.** Приведите примеры перманганатометрических определений. Опишите методики определений, расчетные формулы масс определяемых веществ.
- 11.** Как приготовить и стандартизировать титранты иоди- и иодометрии? Приведите уравнения реакций титрования, протекающих при стандартизации, расчетные формулы титра и молярных концентраций эквивалента титранта.
- 12.** Приведите примеры иоди- и иодометрических определений. Опишите методики определений, расчетные формулы масс определяемых веществ.
- 13.** Как приготовить и стандартизировать титрант нитритометрии? Приведите примеры уравнения реакций титрования, протекающих при стандартизации, расчетные формулы титра и молярных концентраций эквивалента титранта.
- 14.** Приведите примеры нитритометрических определений. Опишите методики определений, расчетные формулы масс определяемых веществ.
- 15.** Как приготовить и стандартизировать титрантов бромато- и бромометрии? Приведите примеры уравнения реакций титрования, протекающих при стандартизации, расчетные формулы титра и молярных концентраций эквивалента титранта.
- 16.** Приведите примеры бромато- и бромометрических определений. Опишите методики определений, расчетные формулы масс определяемых веществ.
- 17.** Как приготовить и стандартизировать титрант цериметрии? Приведите уравнения реакций титрования, протекающих при стандартизации, расчетные формулы титра и молярных концентраций эквивалента титранта.
- 18.** Как приготовить и стандартизировать титрант хлориодиметрии? Приведите уравнения реакций титрования, протекающих при стандартизации, расчетные формулы титра и молярных концентраций эквивалента титранта.

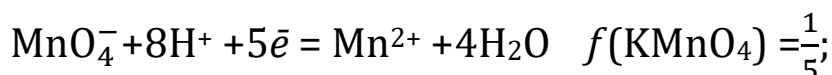
- 19.** Приведите примеры хлориодиметрических определений. Опишите методики определений, расчетные формулы масс определяемых веществ.
- 20.** Опишите определение гигроскопической влаги методом Фишера.
- 21.** Как обнаруживают конечную точку титрования в броматометрии? Напишите реакции, протекающие до и после точки эквивалентности при титровании раствора восстановителя раствором калия бромата.
- 22.** Приведите вывод уравнения для расчета потенциалов перехода окраски редокс-индикаторов. Чему равен показатель титрования редокс-индикаторов? Для чего используются эти характеристики индикаторов?
- 23.** Какие химические реакции лежат в основе нитритометрического титрования? Для определения каких веществ применяют нитритометрию?
- 24.** Опишите методы обнаружения конечной точки титрования в иодиметрии, иодометрии и хлориодиметрии.
- 25.** Опишите и поясните, как обнаруживают конечную точку титрования в иодатометрии.
- 26.** Почему при титровании щавелевой кислоты или оксалата натрия перманганатом калия первые капли титранта обесцвечиваются медленно?
- 27.** Для титрования каких веществ используется бромат-бромидная смесь? Что является фактическим титрантом при использовании бромат-бромидной смеси? Напишите уравнения реакций.
- 28.** На чем основано перманганатометрическое определение ионов металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.), которые в водном растворе не проявляют окислительно-восстановительных свойств? Напишите уравнения реакций.

## ЗАДАЧИ

### Образец решения задач

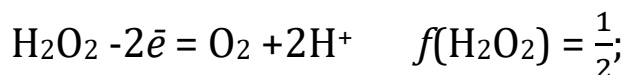
**Задание 1.** Рассчитайте массу перманганата калия, необходимую для приготовления 3,00 л раствора с  $T$  ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) равным 0,0008503 г/мл.

**Решение:** Для определения факторов эквивалентности рассмотрим полуреакции с участием перманганата калия и пероксида водорода:



Следовательно,

$$M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{1}{5} \cdot M(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 158,034 = 31,61 \text{ г/моль.}$$



$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = \frac{1}{2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot 34,01 = 17,005 \text{ г/моль}$$

Для вычисления молярной концентрации эквивалента перманганата калия в данном растворе воспользуемся формулой, связывающей титр титранта по определяемому веществу с молярной концентрацией эквивалента титранта:

$$T_{(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right)}{1000}$$

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{T_{(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right)}$$

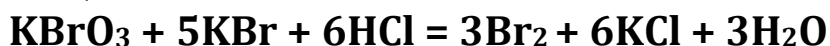
$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{T_{(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right)} = \frac{0,0008503 \cdot 1000}{17,005} = 0,05000 \text{ моль/л.}$$

$$\begin{aligned} m(\text{KMnO}_4) &= C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V = \\ &= 0,05 \cdot 31,61 \cdot 3 = 4,743 \text{ г.} \end{aligned}$$

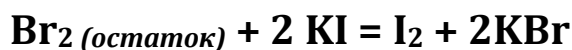
**Задание 2.** Навеску фенола массой 0,02500 г перенесли в колбу для титрования, добавили 10 мл воды, аликвоту 0,1000 н раствора  $\text{KBrO}_3$  ( $K = 1,107$ ) объемом 10,00 мл и 0,5 г  $\text{KBr}$ . Для определения избытка брома добавили 0,5 г  $\text{KI}$  и выделившийся иод

оттитровали 2,50 мл 0,1 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $K=1,025$ ). Рассчитайте массовую долю (%) фенола в образце.

*Решение:* Для определения применили обратное титрование с иодометрическим окончанием. В ходе анализа протекают следующие реакции:

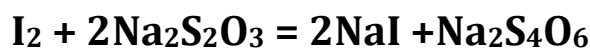


$$n\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right)$$



$$n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right) = n\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right) + n(\text{KI}); n(\text{KI}) = n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right),$$

следовательно,  $n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right) = n\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right) + n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)$ .



$$n\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Таким образом, закон эквивалентов для данного определения будет иметь вид:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right) = n\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Так как,  $n\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right)$ , тогда:

$$n\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) = n\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$\frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{C_{\frac{1}{6}\text{KBrO}_3} \cdot K_{\text{KBrO}_3} \cdot V_{\text{KBrO}_3}}{1000} - \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000}$$

$$m_{C_6H_5OH} = \frac{\left[ C_{\frac{1}{6}KBrO_3} \cdot K_{KBrO_3} \cdot V_{KBrO_3} - C_{Na_2S_2O_3} \cdot K_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \right] \cdot M_{\frac{1}{6}C_6H_5OH}}{1000}$$

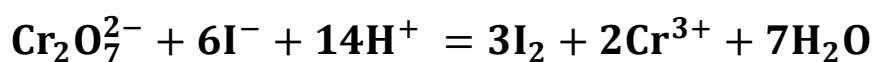
$$W(\%)_{C_6H_5OH} = \frac{m_{C_6H_5OH}}{m_{навески}} \cdot 100$$

$$W(\%) = \frac{\left[ C_{\frac{1}{6}KBrO_3} \cdot K_{KBrO_3} \cdot V_{KBrO_3} - C_{Na_2S_2O_3} \cdot K_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \right] \cdot M_{\frac{1}{6}C_6H_5OH}}{1000 \cdot m_{навески}} \cdot 100\%$$

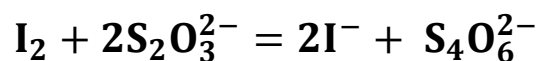
$$W(\%)_{C_6H_5OH} = \frac{[0,1 \cdot 1,1070 \cdot 10,00 - 0,1 \cdot 1,0250 \cdot 2,50] \cdot 15,69}{1000 \cdot 0,0250} \cdot 100 = 53,39 \%$$

**Задание 3:** Навеску дихромата калия массой 0,2855 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора прибавили избыток калия иодида, и на титрование выделившегося иода израсходовали 19,45 мл раствора  $Na_2S_2O_3$ . Рассчитайте молярную концентрацию раствора  $Na_2S_2O_3$  и  $T(Na_2S_2O_3/Cu)$ .

**Решение:** Уравнения реакций, протекающих в ходе стандартизации:



$$n\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right)$$



$$n\left(\frac{1}{2}I_2\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

Стандартизацию проводят заместительным титрованием по методу пипетирования. Был приготовлен первичный стандартный раствор дихромата калия, молярная концентрация эквивалента которого равна:

$$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V} = \frac{0,2855}{\frac{1}{6} \cdot 294,19 \cdot 0,1} = 0,05823 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Закон эквивалентов для данного определения имеет вид:

$$n\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

$$n\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

$$C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V(K_2Cr_2O_7) = C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$$

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}$$

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{0,05823 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 25 \text{ мл}}{19,45 \text{ мл}} = 0,07485 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

$$T(Na_2S_2O_3/Cu) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot M(Cu)}{1000}$$

$$T(Na_2S_2O_3/Cu) = \frac{0,07485 \cdot 63,546}{1000} = 0,004756 \text{ г/мл.}$$

**Задание 4.** Для определения содержания формальдегида навеску технического препарата массой 0,2679 г растворили в колбе для титрования в воде, добавили NaOH и 50,00 мл раствора 0,1004 н I<sub>2</sub>. После подкисления на титрование избытка иода затрачено 15,20 мл 0,1013 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите массовую долю (%) формальдегида в препарате.

**Решение.** Уравнения реакций, лежащих в основе определения:



Определение проводят обратным титрованием с использованием метода отдельных навесок.

$n\left(\frac{1}{2}HCOH\right) = n_1\left(\frac{1}{2}I_2\right)$  – количество эквивалентов иода, вошедшего в реакцию с формальдегидом;

$n(Na_2S_2O_3) = n_2\left(\frac{1}{2}I_2\right)$  – количество эквивалентов иода, вошедшего в реакцию с тиосульфатом.

Общее количество эквивалентов иода, израсходованное в данном определении:

$$n\left(\frac{1}{2}I_2\right) = n\left(\frac{1}{2}HCOH\right) + n(Na_2S_2O_3)$$

$$n\left(\frac{1}{2}HCOH\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right) - n(Na_2S_2O_3)$$

$$\frac{m_{HCOH}}{M\left(\frac{1}{2}HCOH\right)} = C\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) - C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)$$

$$m_{HCOH} = [C\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) - C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)] \cdot M\left(\frac{1}{2}HCOH\right)$$

$$W(\%)_{HCOH} = \frac{m_{HCOH}}{m_{навески}} \cdot 100\%$$

$$W(\%)_{HCOH} = \frac{[C\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) - C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)] \cdot M\left(\frac{1}{2}HCOH\right) \cdot 100}{m_{навески}}$$

$$W(\%)_{HCOH} = \frac{[0,1004 \cdot 0,05 - 0,1013 \cdot 0,0152] \cdot 15,015 \cdot 100}{0,2679} = 19,51\%$$

1. Рассчитайте массу навески перманганата калия, содержащего 5,7 % индифферентных примесей, необходимую для приготовления 1 л раствора с  $T(KMnO_4/H_2C_2O_4)$  равным 0,006303 г/мл.
2. При приготовлении 1 л раствора  $KMnO_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л получили раствор с титром  $KMnO_4$  равным 0,003595 г/мл. Рассчитайте поправочный коэффициент раствора и объем очищенной воды, который необходимо добавить к полученному раствору для получения раствора с заданной концентрацией.
3. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр  $KMnO_4$  и титр  $KMnO_4$  по пероксиду водорода, если молярная концентрация  $KMnO_4$  в растворе равна 0,02205 моль/л.
4. Рассчитайте массу калий перманганата, необходимую для приготовления 500 мл раствора с  $T(KMnO_4/Fe) = 0,005932$  г/мл.
5. На титрование 0,1085 г химически чистого оксалата натрия затрачено 21,25 мл раствора калий перманганата. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $KMnO_4$  и  $T(KMnO_4/H_2C_2O_4)$ .

- 6.** Определите титр и молярную концентрацию эквивалента раствора калий перманганата, если навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,6201 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл и на титрование 5,00 мл полученного раствора израсходовали 4,40 мл раствора калий перманганата.
- 7.** Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,1205 г оттитровали 15,30 мл раствора перманганата калия, 1,00 мл которого эквивалентен 0,006027 г железа. Вычислите массовую долю (%)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в препарате.
- 8.** Вычислите содержание (в %)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в техническом препарате, если на титрование его навески массой 0,2003 г затрачено 29,30 мл раствора калий перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,1078 моль/л.
- 9.** Навеску пероксида водорода массой 0,5052 г поместили в мерную колбу объемом 100,00 мл, довели водой до метки. На титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовали 7,45 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K = 1,0132$ ). Рассчитайте массовую долю (в %) пероксида водорода в исходном растворе.
- 10.** Навеску пергидроля массой 5,000 г поместили в мерную колбу объемом 500,0 мл и довели раствор водой до метки. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 37,43 мл раствора калий перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K = 1,1240$ ). Вычислите содержание (в %) пергидроля в исходном растворе.
- 11.** Навеску соли Мора массой 2,4202 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 5,00 мл полученного раствора затрачено 6,15 мл раствора калий перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,04980 моль/л. Рассчитайте содержание (в %) соли Мора в препарате.
- 12.** На титрование 10,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K = 0,9815$ ) израсходовали 15,08 мл раствора  $\text{NaNO}_2$ , приготовленного из навески технического



образца массой 1,2074 г в мерной колбе объемом 500,0 мл. Вычислите массовую долю (%) нитрита натрия в препарате.

**13.** Навеску нитрита натрия массой 2,4570 г растворили в мерной колбе объемом 100,00 мл. На титрование 15,00 мл раствора перманганата калия с  $T(\text{KMnO}_4/\text{NaNO}_2)$  равным 0,007984 г/мл, израсходовали 16,85 мл раствора нитрита натрия. Вычислите массовую долю (%) нитрита натрия в препарате.

**14.** Навеску известняка массой 0,1500 г растворили в хлороводородной кислоте, затем ионы кальция осадили в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , осадок растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 18,85 мл раствора перманганата калия с титром по карбонату кальция 0,006000 г/мл. Рассчитайте массовую долю (в %) карбоната кальция в известняке.

**15.** Навеску металлической меди массой 0,1530 г растворили, к раствору прибавили избыток KI и на титрование выделившегося  $\text{I}_2$  израсходовали 24,18 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте молярную концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**16.** Кальций из раствора осадили в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , осадок отфильтровали, промыли и растворили в разбавленном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образовавшуюся щавелевую кислоту оттитровали 20,15 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , имеющего  $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO})$  равный 0,01752 г/мл. Рассчитайте массу кальция в растворе.

**17.** При анализе образца, содержащего карбонат кальция, из его навески массой 0,2505 г выделен осадок оксалата кальция, после растворения которого в разбавленной серной кислоты на титрование израсходовали 20,10 мл раствора перманганата калия  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$  равным 0,01200 г/мл. Рассчитайте массовую долю (в %) карбоната кальция в образце.

**18.** Рассчитайте массу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необходимую для приготовления 2 л 0,01 М раствора.

**19.** Рассчитайте массу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необходимую для приготовления 1 л раствора с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})$  равным 0,001345 г/мл.

- 20.** Рассчитайте массу  $I_2$ , необходимую для приготовления 2 л раствора с  $T(I_2/Na_2S) = 0,00100$  г/мл.
- 21.** Рассчитайте массу дихромата калия, которую следует растворить в мерной колбе вместимостью 200 мл, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалента  $0,025$  моль/л?
- 22.** Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора  $I_2$ , если на титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 15,00 мл  $0,02000$  М раствора  $Na_2S_2O_3$ .
- 23.** Навеску калий дихромата массой  $0,2940$  г растворили в колбе объемом  $200,0$  мл. На титрование иода, выделенного  $25,00$  мл полученного раствора с калий иодидом, израсходовали  $20,00$  мл  $Na_2S_2O_3$ . Рассчитайте молярную концентрацию  $Na_2S_2O_3$ ,  $T(Na_2S_2O_3)$  и  $T(Na_2S_2O_3/Cr)$ .
- 24.** К  $5,00$  мл раствора хлорида иода  $ICl$  добавили  $HCl$  и  $KI$ . Выделившийся иод оттитровали  $5,47$  мл  $0,1000$  М раствора  $Na_2S_2O_3$ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр  $ICl$  в растворе.
- 25.** Навеску технического формальдегида массой  $0,3079$  г растворили в воде в колбе для титрования, добавили раствор  $NaOH$  и  $50,00$  мл  $0,1000$  н раствора  $I_2$ . После подкисления раствора на его титрование израсходовали  $16,00$  мл  $0,1000$ М раствора  $Na_2S_2O_3$ . Рассчитайте массовую долю (в %) формальдегида в препарате.
- 26.** Навеску сульфита натрия массой  $0,7840$  г растворили в мерной колбе объемом  $100,0$  мл. К  $20,00$  мл этого раствора добавили  $50,00$  мл раствора  $I_2$  с молярной концентрацией эквивалента  $0,04500$  моль/л, остаток которого оттитровали  $20,50$  мл  $0,05000$  М раствора  $Na_2S_2O_3$ . Рассчитайте массовую долю (в %) сульфита натрия в образце.
- 27.** Навеску иодата калия массой  $0,3220$  г перенесли в мерную колбу вместимостью  $100,0$  мл и растворили. Аликвоту полученного раствора объемом  $20,00$  мл после добавления иодида калия и кислоты оттитровали  $17,84$  мл раствора  $0,09035$  М  $Na_2S_2O_3$ . Вычислите массовую долю (в %) иодата калия в навеске препарата.

**28.** К 25,00 мл раствора дихромата калия добавили избыток иодида калия и серную кислоту. На титрование выделившегося иода израсходовали 30,00 мл 0,1000 моль/л раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте содержание дихромата калия в растворе (в г/л).

**29.** Аликвоту раствора пероксида водорода объемом 10,00 мл (плотность 1,02 г/мл) поместили в мерную колбу объемом 100,0 мл и довели водой до метки. К 10,00 мл полученного раствора добавили иодид калия и кислоту, и на титрование выделившегося иода израсходовали 10,50 мл раствора 0,01000М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте массовую долю (%) пероксида водорода в исходном растворе.

**30.** К 40,00 мл раствора перманганата калия с  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$  равным 0,005000 г/мл добавили KI и выделившийся  $\text{I}_2$  оттитровали 35,90 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})$ .

**31.** Навеску 5,0217 г технического хлорида железа(III) растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. К 15,00 мл полученного раствора добавили иодид калия и кислоту. Выделившийся иод оттитровали 20,30 см 0,1 М ( $K = 0,9800$ ) раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте массовую долю (в %) железа в образце.

**32.** Технический образец  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  массой 8,9050 г растворили в мерной колбе на 500,0 мл. К 20,00 мл раствора добавили 40,00 мл раствора  $\text{I}_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1868 моль/л. На титрование остатка  $\text{I}_2$  израсходовано 41,25 мл 0,09520М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Вычислите массовую долю (в %)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в образце.

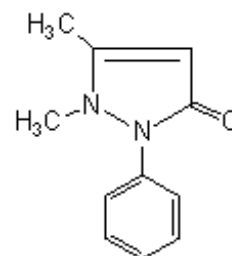
**33.** Навеску аскорбиновой кислоты массой 1,012 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора в присутствии крахмала израсходовали 11,36 мл раствора иода с  $T(\text{I}_2/\text{аск. кислота}) = 0,0088$  г/мл ( $K = 0,997$ ). Вычислите содержание (в %) аскорбиновой кислоты в препарате.

**34.** Навеску гидразина  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$  массой 1,4286 г перенесли в мерную колбу объемом 1,00 л. На титрование аликвоты полученного раствора объемом 5,00 мл затрачено 8,48 мл раствора  $\text{I}_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1030 моль/л. Рассчитайте массовую долю (в %) гидразина в препарате.

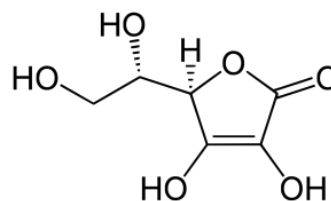
**35.** Навеску технического изопропанола массой 1,5000 г растворили в присутствии кислоты в 50,00 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  с молярной концентрацией эквивалента 1,000 моль/л и довели объём до 500,0 мл. К 25,00 мл этого раствора добавили KI и оттитровали выделившийся иод 12,45 мл 0,1000 М раствора  $Na_2S_2O_3$ . Определите содержание спирта (в %) в исходном растворе.

**36.** При иодиметрическом определении содержания анальгина в препарате приготовили 25,00 мл раствора, содержащего 0,2015 г анальгина. На титрование этого раствора израсходовали 12,00 мл раствора иода с  $T(I_2/\text{анальгин}) = 0,01667$  г/мл. Определите массовую долю (в %) анальгина в препарате.

**37.** Навеску антипирина массой 0,5420 г растворили в мерной колбе объемом 50,00 мл. К 5,00 мл этого раствора добавили 10,00 мл раствора  $I_2$  с  $T(I_2/\text{антип.})$  равным 0,009411 г/мл ( $K=1,002$ ), хлороформ для извлечения иодантипирина и в присутствии ацетатного буфера остаток  $I_2$  оттитровали 4,32 мл раствора 0,1000 М  $Na_2S_2O_3$ . Вычислите содержание (в %) антипирина в навеске препарата.



**38.** На титрование навески аскорбиновой кислоты массой 0,1380 г израсходовано 15,60 мл раствора  $ICl$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Рассчитайте содержание (в %) аскорбиновой кислоты в препарате.



**39.** Рассчитайте массу  $KBrO_3$  необходимую для приготовления 1 л раствора с  $T(KBrO_3/As)$  равным 0,003746 г/мл.

**40.** Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $KBrO_3$  в растворе, полученном растворением 1,2000 г  $KBrO_3$  (х.ч.) в мерной колбе объемом 500,0 мл. Чему равны титр и титр  $KBrO_3$  по Fe?

**41.** К 5,00 мл раствора бромат-бромидной смеси добавили HCl и KI. Выделившийся иод оттитровали 5,25 мл 0,1000М раствора  $Na_2S_2O_3$ . Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр бромат-бромидной смеси по фенолу.

**42.** К 25,00 мл раствора солянокислого гидроксиламина  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  прибавили 25,00 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K=0,9876$ ). В условиях определения гидроксиламин окисляется до азотной кислоты. Избыток  $\text{KBrO}_3$  определили иодометрически, затратив 15,00 мл раствора тиосульфата натрия с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  равным 0,01634 г/мл. Определите концентрацию (в г/л) гидроксиламина  $\text{NH}_2\text{OH}$  в исходном растворе.

**43.** Навеска соли сурьмы(III) массой 0,1567 г растворена в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 10,20 мл 0,01000 моль/л раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$ . Рассчитайте массовую долю (в %) сурьмы(III) в образце.

**44.** Рассчитайте объем раствора бромата калия  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л, необходимый для титрования 0,05130 г оксида мышьяка(III)  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

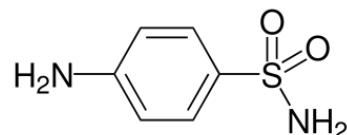
**45.** Навеску фенола массой 1,0052 г растворили в мерной колбе объемом 100,00 мл. К 5,00 мл полученного раствора добавили бромид калия, серной кислоты и 20,00 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л ( $K=0,9825$ ). На титрование иода, выделившегося после добавления иодида калия, израсходовали 7,00 мл тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,01 М ( $K = 0,9900$ ). Рассчитайте массовую долю (в %) фенола в препарате.

**46.** Рассчитайте массовую долю (в %) резорцина в навеске массой 0,2543 г, растворённой в мерной колбе объемом 100,00 мл. К 10,00 мл полученного раствора добавили бромид калия, серной кислоты и 25,00 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K = 1,025$ ). После добавления иодида калия выделившийся иод оттитровали 12,00 мл 0,1М ( $K = 0,9800$ ) раствора тиосульфата.

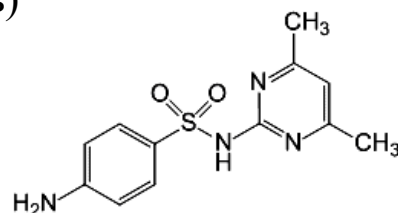
**47.** Вычислите массовую долю (в %) салицилата натрия в образце, если навеску массой 12,000 г растворили в мерной колбе объемом 500,0 мл. К 10,00 мл полученного раствора добавили бромид калия, серную кислоту и 25,00 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,5020 моль/л, избыток которого после добавления иодида калия оттитровали 7,85 мл 0,4978 М раствора тиосульфата натрия.

**48.** Навеску тимола массой 0,5081 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл в присутствии щелочи. К 10,00 мл аликвоты этого раствора добавили калия бромид, соляную кислоту и оттитровали 13,53 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с  $T(\text{KBrO}_3/\text{тимол})$  равным 0,003755 г/мл ( $K = 1,001$ ). На контрольный опыт израсходовано 0,05 мл раствора  $\text{KBrO}_3$ . Вычислите содержание тимола (в %).

**49.** Навеску стрептоцида ( $M=172,20$  г/моль) массой 0,6000 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. К аликвоте полученного раствора объемом 10,00 мл добавили бромид калия, серную кислоту и 25,00 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л ( $K = 0,9930$ ), избыток которого оттитровали иодометрически 12,00 мл 0,09540 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) стрептоцида в препарате.



**50.** Навеску сульфодимезина ( $M = 278,33$  г/моль) массой 1,000 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,09815н раствора бромат-бромидной смеси, избыток которого оттитровали иодометрически, израсходовав 36,05 мл 0,1049 М раствора натрий тиосульфата. Вычислите содержание (в %) сульфодимезина в препарате.



**51.** Рассчитайте массу нитрита натрия необходимую для приготовления 2,00 л раствора с титром по стрептоциду равным 0,01722 г/мл.

**52.** Рассчитайте массу  $\text{NaNO}_2$  необходимую для приготовления 500 мл 0,2 М раствора. Какую следует взять навеску сульфаниловой кислоты для стандартизации этого раствора, чтобы на нее израсходовали 10,00 мл приготовленного раствора нитрита натрия?

**53.** На титрование навески массой 0,1599 г сульфаниловой кислоты израсходовали 18,40 мл раствора  $\text{NaNO}_2$ . Рассчитайте поправочный коэффициент и сделайте заключение о пригодности раствора, если готовили 0,05 М раствор  $\text{NaNO}_2$ .

- 54.** Для стандартизации раствора  $\text{NaNO}_2$  взяли навеску сульфаниловой кислоты массой 1,2990 г, на титрование которой израсходовали 15,10 мл раствора нитрита натрия. Вычислите массу анилина, соответствующую 1,00 мл данного раствора нитрита натрия.
- 55.** Навеску препарата массой 0,9120 г, содержащего новокаина гидрохлорид, растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование аликвоты 10,00 мл израсходовали 3,05 мл 0,1000 М раствора  $\text{NaNO}_2$ . Вычислите массовую долю (в %) новокаина гидрохлорида в препарате.
- 56.** На титрование навески стрептоцида массой 0,1584 г израсходовали 9,02 мл 0,1 М раствора  $\text{NaNO}_2$  ( $K = 1,0198$ ). Рассчитайте массовую долю (в %) стрептоцида в препарате.
- 57.** Навеску образца 1,9099 г, содержащего *n*-аминобензойную кислоту, растворили в воде в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 27,00 мл 0,1010 моль/л раствора нитрита натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) *n*-аминобензойной кислоты в образце.
- 58.** Навеску 1,3730 г нитрита натрия растворили в мерной колбе объемом 1000,0 мл. На титрование 20,00 мл 0,0500 моль/л раствора перманганата калия ( $K = 0,9870$ ) израсходовали 26,90 мл приготовленного раствора нитрита натрия. Рассчитайте массовую долю (в %) нитрита натрия в исследуемом образце.
- 59.** К 20,00 мл раствора  $\text{HCl}$  добавили избыток смеси  $\text{KIO}_3$  и  $\text{KI}$ , на титрование выделившегося  $\text{I}_2$  израсходовали 18,25 мл 0,02 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $K = 0,9825$ ). Рассчитайте массу  $\text{HCl}$ , которая содержалась в 200,0 мл анализируемого раствора.
- 60.** Навеску технического  $\text{CuCl}$  массой 0,2600 г растворили в избытке солянокислого раствора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . На титрование образовавшихся ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  израсходовали 20,18 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1200 моль/л. Рассчитайте массовую долю (в %)  $\text{CuCl}$  в образце.

**61.** К раствору, содержащему 0,1510 г технического  $\text{KClO}_3$ , прилили 100,0 мл раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,09852 моль/л, избыток которого оттитровали 22,60 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1146 моль/л. Вычислите массовую долю (в %)  $\text{KClO}_3$  в образце.

**62.** К 25,00 мл раствора  $\text{H}_2\text{S}$  прибавили 50,00 мл раствора  $\text{I}_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,01960 моль/л и избыток иода оттитровали 11,00 мл 0,02040 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Вычислите концентрацию (в г/л)  $\text{H}_2\text{S}$  в растворе.

**63.** Из 25,00 мл раствора нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  осадили оксихинолинат алюминия, осадок отделили, промыли и растворили в  $\text{HCl}$ . Выделившийся 8-оксихинолин после прибавления  $\text{KBr}$  и метилового красного оттитровали 20,75 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1085 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в исследуемом растворе.

**64.** К пробе раствора препарата, содержащего аскорбиновую кислоту, объемом 100,0 мл добавили 20,00 мл раствора  $\text{I}_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,002095 моль/л. После завершения реакции окисления аскорбиновой кислоты остаток  $\text{I}_2$  оттитровали 8,05 мл 0,002015 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте концентрацию (в мг/л) аскорбиновой кислоты в препарате.

**65.** Навеску иодоформа  $\text{CHI}_3$  сплавили с твердым  $\text{KOH}$ , полученный плав растворили. К полученному раствору добавили кислоту и хлорной воды, при этом ионы  $\text{I}^-$  окислены до ионов  $\text{IO}_3^-$ . Избыток хлора удалили кипячением, затем образовавшиеся ионы  $\text{IO}_3^-$  определили иодометрически, израсходовав 23,22 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$  равным 0,02560 г/мл. Рассчитайте массу иодоформа в навеске образца.

**66.** Для определения воды в лекарственном веществе взяли навеску массой 1,500 г и оттитровали 9,82 мл иодпиридинового раствора ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  – реактив Фишера). Для установки титра реактива Фишера 2,00 мл 0,01000М стандартного раствора воды в метаноле оттитровали 5,85 мл реактива Фишера. Рассчитайте массовую долю (в %) воды в лекарственном веществе.



**67.** Рассчитайте электродный потенциал в растворе при добавлении к 50,00 мл 0,05 М раствора  $\text{FeSO}_4$  раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Обоснуйте выбор индикатора.

**68.** Рассчитайте электродный потенциал в растворе при добавлении к 100,0 мл 0,1 М раствора  $\text{FeSO}_4$  раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Обоснуйте выбор индикатора.

**69.** На титрование аликвоты раствора объемом 10,00 мл, содержащего  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , израсходовали 12,50 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05000 моль/л. На титрование аликвоты равного объема этого раствора после предварительной его обработки цинком, было израсходовано 21,22 мл того же раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте массу  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в 100 мл исследуемого раствора.

**70.** К 20,00 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  добавили 10,00 мл раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,06617 моль/л. Выпавший осадок отфильтровали, промыли. В фильтрат добавили  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KI}$ , и на титрование образовавшегося иода израсходовали 10,15 мл 0,05322 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте массу бария в исследуемом растворе.

**71.** К 25,00 мл аликвоты раствора формальдегида добавили 25 мл раствора  $\text{NaOH}$  и 30,00 мл раствора  $\text{I}_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1100 моль/л. Полученный раствор оставили в темноте на 10 минут, после чего добавили кислоты для нейтрализации щелочи и оттитровали 40,00 мл 0,0450 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте массу формальдегида в пробе.

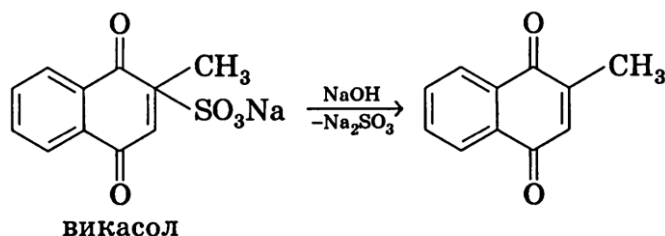
**72.** Навеску касторового масла массой 0,1249 г растворили в 3 мл диэтилового эфира. К полученному раствору добавили 25,00 мл раствора  $\text{ICl}$ . После перемешивания полученной смеси добавили 10 мл 10%-го раствора  $\text{KI}$  и 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . На титрование выделившегося иода израсходовали 16,50 мл 0,1000 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитайте иодное число образца касторового масла, если в контрольном опыте для титрования выделившегося иода потребовалось 24,90 мл того же раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**73.** Навеску иодида калия массой 1,500 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. К 20,00 мл этого раствора добавили 40 мл концентрированного раствора соляной кислоты. Для титрования полученной

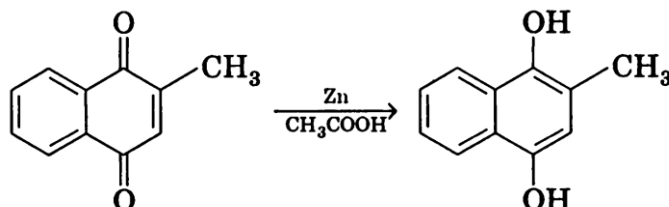
смеси было израсходовано 18,00 мл 0,05000 М КЮ<sub>3</sub>, титрование завершили при обесцвечивании хлороформного слоя. Рассчитайте массовую долю (в %) КІ в образце.

**74.** Навеску растертых таблеток *n*-аминосалицилата натрия массой 0,4034 г растворили в водном растворе соляной кислоты. Далее добавили 1 г КВr. На титрование полученного раствора израсходовали 11,50 мл 0,09770М раствора NaNO<sub>2</sub>. Рассчитайте массу *n*-аминосалицилата натрия в пересчете на среднюю массу одной таблетки, если известно, что масса 20 таблеток составила 17,200 г.

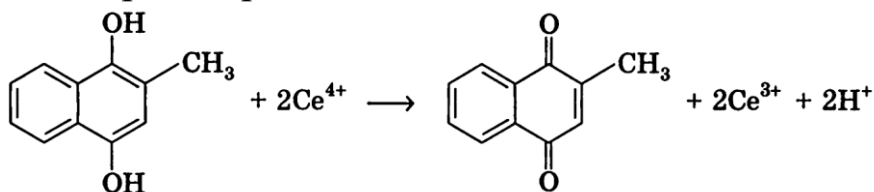
**75.** Навеску образца викасола массой 0,3000 г растворили в воде, добавили 5 мл 1 М NaOH, при этом протекает реакция гидролиза:



Продукт гидролиза извлекли экстракцией и восстановили действием цинка:



Продукт восстановления оттитровали в присутствии фенантролина 17,60 мл 0,0995М раствора Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



Рассчитайте массовую долю (в %) викасола в препарате. M(викасола) = 330,29 г/моль.

**76.** Постройте кривые окислительно-восстановительного титрования, рассчитав значение ОВ потенциала при степени оттитрованности: 0,5, 0,9, 0,99, 0,999, 1,00, 1,001, 1,01, 1,1. В реакциях, где принимают участие протоны, принять рН = 0. Проведите анализ полученную кривую титрования.

№ п/п	Титруемое вещество			Титрант	
		$(C \frac{1}{z} X)$ , МОЛЬ/Л	Объем, мл		$(C \frac{1}{z} X)$ , МОЛЬ/Л
1	FeSO <sub>4</sub>	0,05	50,00	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,04
2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	20,00	I <sub>2</sub>	0,2
3	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,3	100,00	KMnO <sub>4</sub>	0,3
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,02	25,00	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,01
5	Аскорбиновая кислота	0,05	100,00	I <sub>2</sub>	0,025

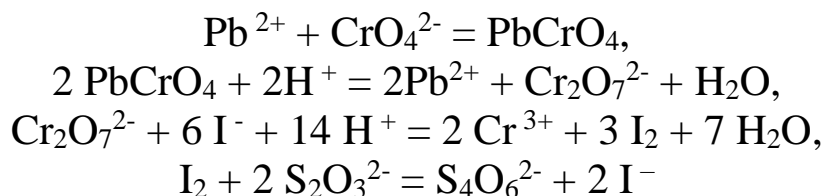
## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

**1. Число моль эквивалента формальдегида при иодиметрическом определении равно**

- 1)  $n(1/2 \text{ HCOH}) = n(1/2 \text{ I}_2)$
- 2)  $n(\text{HCOH}) = n(1/2 \text{ I}_2)$
- 3)  $n(1/2 \text{ HCOH}) = n(\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
- 4)  $n(1/2 \text{ HCOH}) = n(1/2 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
- 5)  $n(1/2 \text{ HCOH}) = n(1/2 \text{ I}_2) - n(\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
- 6)  $n(\text{HCOH}) = n(1/2 \text{ I}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

**2. Фактор эквивалентности катиона Pb<sup>2+</sup> при определении его по схеме**



равен

- 1) 1
- 2) 1/2
- 3) 1/3
- 4) 1/4
- 5) 1/5

**3. Нитритометрическим титрованием могут быть определены**

- 1) глюкоза

- 2) фенол
- 3) анилин
- 4) тимол
- 5) гидразид уксусной кислоты
- 6) метилфениламин

**4. Иодометрически могут быть определены**

- 1) глюкоза
- 2) сульфат меди (II)
- 3) перекись водорода
- 4) сульфит натрия
- 5) вода

**5. В состав реактива Фишера могут входить следующие компоненты**

- 1) калий иодид
- 2) калий дихромат
- 3) иод
- 4) пиридин
- 5) аммиак
- 6) оксид серы (IV)

**6. Верными суждениями о иодиметрическом титровании являются**

- 1) титрование следует проводить в кислой среде
- 2) иодиметрически могут быть определены только восстановители, электродный потенциал которых более 0,54 В
- 3) иод следует растворять в насыщенном растворе иодида калия
- 4) обнаружение КТТ проводят с использованием раствора крахмала
- 5) крахмал всегда добавляют в анализируемый раствор до титрования
- 6) иод – первичный стандартный раствор, устойчивый при хранении
- 7) стандартизацию иода можно провести методом пипетирования прямым титрованием раствора тиосульфата

**7. Как первичные стандартные растворы можно приготовить растворы**

- 1) щавелевой кислоты
- 2) бромата калия
- 3) хлорида иода (I)
- 4) дихромата калия
- 5) нитрита натрия
- 6) сульфата церия (IV)

**8. Интервал перехода окраски редокс-индикатора определяется величиной**

- 1) pH титруемого раствора
- 2) электродного потенциала индикатора
- 3) pKa редокс-индикатора
- 4) концентрацией индикатора
- 5) электродным потенциалом определяемого вещества

**9. Условиями проведения иодометрического титрования являются**

- 1) кислая среда, необходимая для протекания восстановления определяемых окислителей
- 2) нейтральная среда, поскольку в кислой среде тиосульфат-ион разлагается с выделением серы и диоксида серы
- 3) нагревание титруемого раствора
- 4) катализатор – сульфат марганца (II)
- 5) быстрое титрование с интенсивным перемешиванием титруемого раствора
- 6) скорость титрования не должна превышать 0,5 мл в минуту

**10. Иодометрически можно стандартизировать следующие титранты**

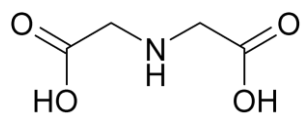
- 1) перманганат калия
- 2) дихромат калия
- 3) хлорид иода (I)
- 4) сульфат церия (IV)
- 5) бромат-бромидную смесь
- 6) нитрит натрия

### 3.4. Комплексометрическое титрование

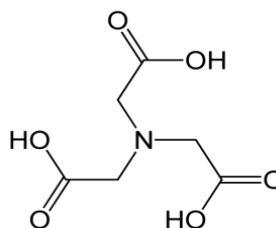
#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Комплексометрическое титрование** – это титриметрический метод анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования ионов металлов с полидентантными хелатообразующими реагентами называемыми *комплексонами*.

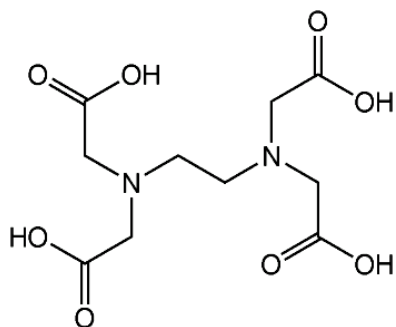
В структуре комплексонов имеются *основные* и *кислотные* группы, способные к образованию комплексов с ионами металлов. Основной группой чаще всего бывает *третичная аминогруппа*, а кислотные группы представлены карбоксильной –COOH, сульфогруппой –SO<sub>3</sub>H, фосфоновой группой -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, арсоновой группой –AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. На сегодняшний день синтезировано большое число комплексонов, например:



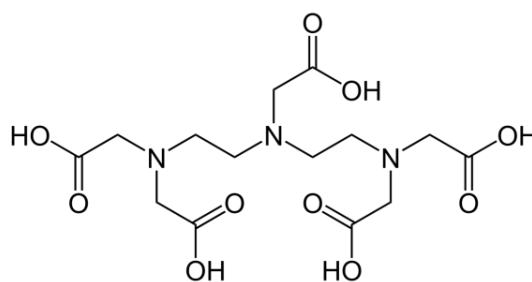
**иминодиуксусная кислота**  
*тридентантный лиганд*



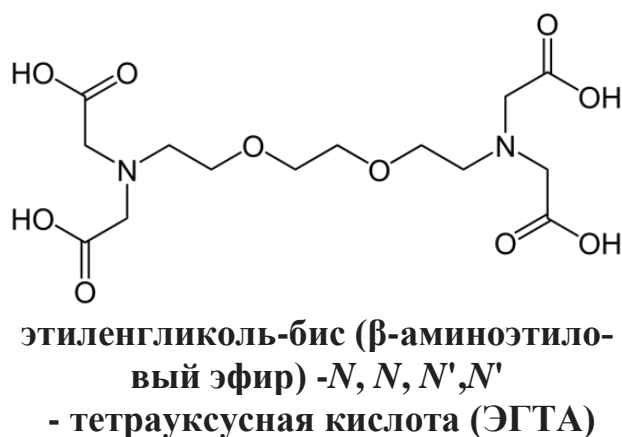
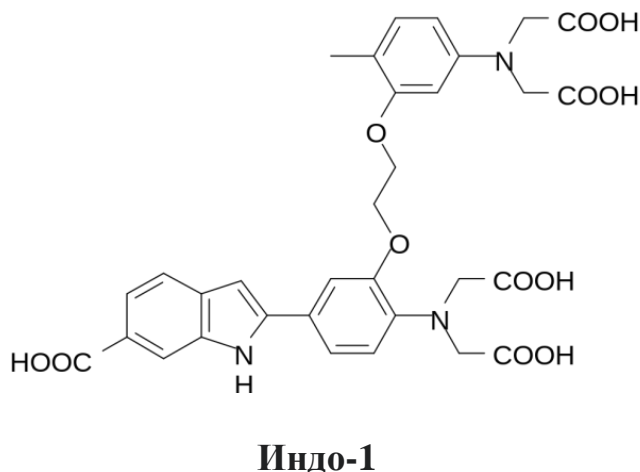
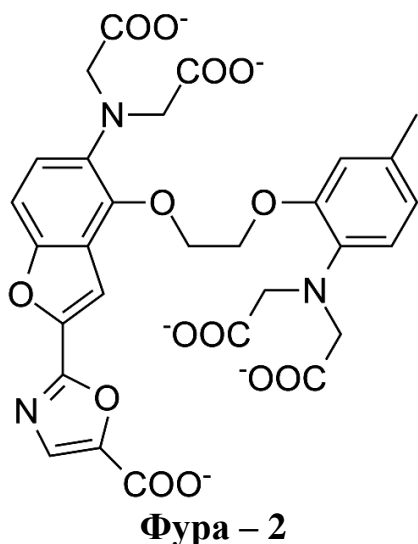
**нитрилотриуксусная кислота**  
*тетрадентантный лиганд*



**этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)**  
*гексадентантный лиганд*



**диэтилентриаминпентауксусная кислота, (ДТПА),  
пентетовая кислота**  
*октадентантный лиганд*

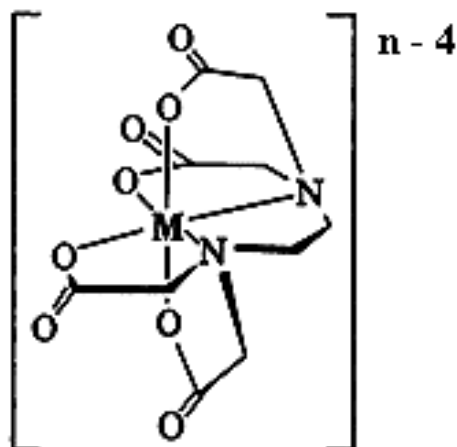


В практике фармацевтического анализа в качестве титранта наиболее применим ЭДТА (комплексон II), чаще в виде динатриевой соли  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , которую также называют ЭДТА, или же комплексон III, трилон Б, эдетат натрия,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ .

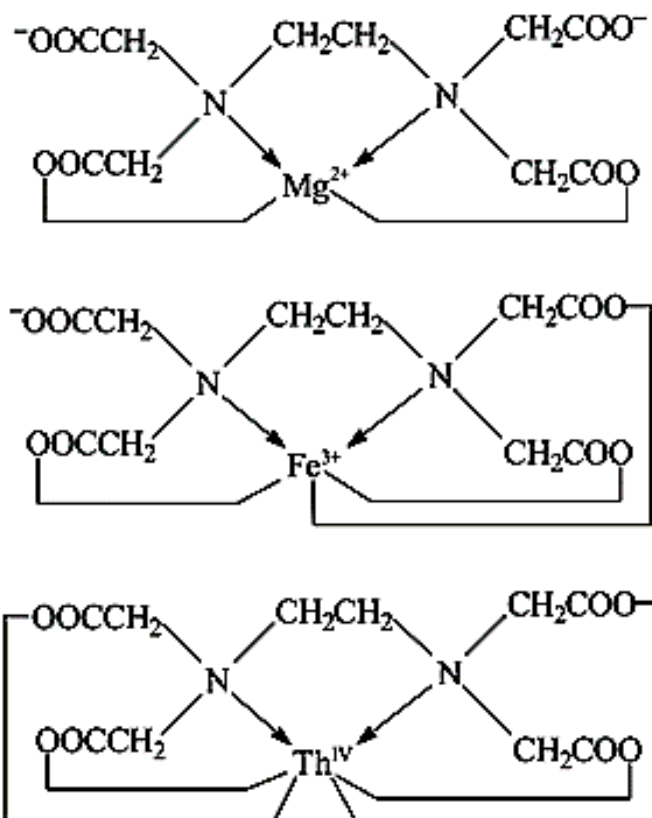
ЭДТА образует комплексы с катионами практически всех металлов. ЭДТА является гексадентантным лигандом и взаимодействует с катионами металлов, не зависимо от их заряда, в молярном соотношении 1:1.



*Схема реакции образования комплексов металлов с ЭДТА*



Общая структурная формула комплекса ЭДТА с металлом



Структурные формулы комплексов ЭДТА с ионами Mg(II), Fe(III), Th(IV)

Комплексы металлов с ЭДТА называются *эдетатами* или *комплексонатами*. Мерой устойчивости комплексоната является константа устойчивости  $\beta$ .

$$\beta(MY^{n-4}) = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Чем больше константа устойчивости, тем более устойчивее образующийся комплексонат.

Константы устойчивости некоторых комплексонатов  
(20 °C, I = 0,1 моль/л)

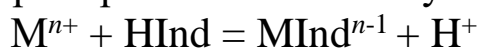
Комплексонат	$\lg\beta(MY^{n-4})$	Комплексонат	$\lg\beta(MY^{n-4})$
$BaY^{2-}$	7,76	$CoY^{2-}$	16,31
$SrY^{2-}$	8,63	$CdY^{2-}$	16,46
$MgY^{2-}$	8,69	$ZnY^{2-}$	16,5
$CaY^{2-}$	10,70	$PbY^{2-}$	18,04
$MnY^{2-}$	14,04	$NiY^{2-}$	18,62
$FeY^{2-}$	14,33	$CuY^{2-}$	18,80
$AlY^{-}$	16,10	$HgY^{2-}$	21,80



Для обнаружения КТТ в комплексонометрическом титровании применяют *металлохромные индикаторы*. *Металлохромные индикаторы* – это органические соединения, чаще кислоты, образующие окрашенные соединения с ионами металлов, окраска которых отличается от окраски свободного индикатора. Важным условием применения металлохромного индикатора – *меньшая устойчивость комплекса металла с индикатором, чем устойчивость комплексоната этого металла*.

### *Механизм действия металлохромного индикатора*

К раствору анализируемого иона металла при соответствующих условиях (рН) добавляют небольшое количество индикатора, при этом некоторая часть определяемого иона металла образует комплекс с индикатором и раствор приобретает соответствующую окраску:



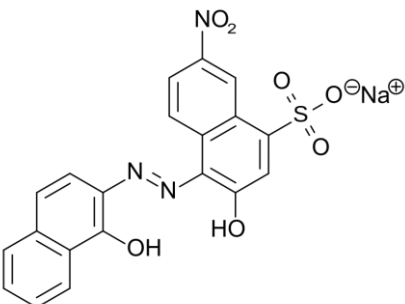
*окраска 1*

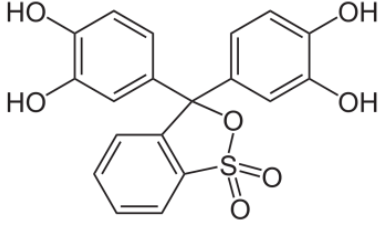
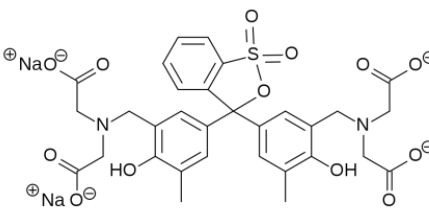
Далее полученный раствор титруют раствором ЭДТА, при этом сначала титруются свободные ионы металла, а в КТТ, когда все ионы металла связаны в устойчивый комплексонат, происходит вытеснение индикатора из его комплекса с металлом.



*окраска 2*

Индикатор переходит в свою свободную форму, характерную для рН титруемого раствора, и окраска раствора изменяется.

<b><i>Индикатор</i></b>	<b><i>Определяемые металлы</i></b>	<b><i>Окраска индикатора</i></b>
 <p><i>Эриохром черный Т</i> Чёрные или коричневые кристаллы, имеющие зеленоватую флуоресценцию</p>	Mg, Mn, Pb, Zn, Cd, In, Zr, лантаноиды.	В свободной форме, в зависимости от рН раствора, а, следовательно, и степени ионизации, может быть окрашен в красный, темно-синий, оранжевый цвет. В интервале рН 9,5–10,0 имеет темно-синюю

		окраску, а его комплексы с ионами кальция, магния и цинка красно-фиолетового цвета.
 <p><i>Пирокатехиновый фиолетовый</i> красно-коричневые кристаллы с металлическим блеском</p>	Bi(III), Th(IV), Ga(III), Pb(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II), Mg(II), Zn(II) и др.	В свободной форме, в зависимости от pH раствора, а, следовательно, и степени ионизации, может быть окрашен в красный, желтый, фиолетовый, пурпурно-красный, синий цвет. Его комплекс с металлами имеют синюю окраску.
 <p><i>Ксиленоловый оранжевый</i> красно-коричневые кристаллы</p>	Zn, Cd, Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Th, Bi(III), Al, PЗЭ и др.	В свободной форме, в зависимости от pH раствора, а, следовательно, и степени ионизации может быть окрашен в желтый или красный цвет, комплекс с металлами имеют пурпурную окраску. Обычно при титровании переход окраски титруемого раствора от <i>пурпурной в желтую</i> .

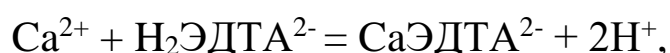
 <p><i>Пиридилазонафтол, ПАН</i> оранжево-красные кристаллы</p>	<p>Cd, Cu(II), In(III), Ni(II), Pb(II), Th, Bi(III), и др.</p>	<p>В процессе титрования в зависимости от условия титрования наблюдают переход окраски от красной к желтой или от фиолетовой к зеленой.</p>
 <p><i>Мурексид</i> тёмно-красные, коричневатые или пурпурные мелкие кристаллы с зеленоватым блеском</p>	<p>Ni(II), Cu(II), Sc(II), Ca, Mn(II), Th и др.</p>	<p>В свободной форме, в зависимости от pH раствора, а, следовательно, и степени ионизации может быть окрашен в красно-фиолетовый, желтый, фиолетовый, голубой. Комплекс мурексида с металлами может быть окрашен в желто-оранжевый, красно-оранжевый, красный цвет.</p>

Раствор ЭДТА может быть приготовлен как первичный стандартный раствор после предварительно высушивания эдетата натрия  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  при  $80^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Чаще раствор ЭДТА готовят как вторичный стандартный раствор. Стандартизируют прямым титрованием растворов, полученных растворением точной навески металлов (Zn, Mg и др.) в кислоте. Также для стандартизации может быть использован  $\text{CaCO}_3$ .

## ВОПРОСЫ

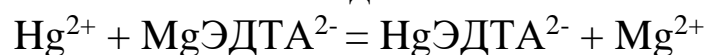
1. Перечислите основные требования к реакциям, применяемым в методе комплексометрического титрования.
2. Опишите способы обнаружения конечной точки титрования в комплексонометрии.

3. Какую зависимость показывают кривые комплексонометрического титрования? Какие факторы влияют на величину скачка титрования?
4. Приведите примеры прямого, обратного, заместительного и косвенного комплексонометрического титрования.
5. Что такое металлохромные индикаторы? Опишите равновесие в растворе металлохромного индикатора.
6. Назовите важнейшие металлохромные индикаторы. Каким требованиям они должны удовлетворять?
7. Опишите строение и природу химической связи между комплексным и катионом металла? Что определяет и характеризует устойчивость комплексонатов металлов? Приведите примеры комплексонатов двух- и трехзарядных ионов металлов с ЭДТА.
8. Какие вещества пригодны для стандартизации раствора ЭДТА?
9. Как проводят комплексонометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?
10. Какие факторы обуславливают выбор условий для комплексонометрических определений различных металлов?
11. Как проводят определение сульфат-иона комплексонометрическим методом?
12. Как проводят определение фосфат-иона комплексонометрическим методом?
13. Если титрование описывается данной схемой:



и определяемым веществом является ион кальция, определите, какой прием титрования использован, и составьте формулы для расчета результатов анализа (масса ионов кальция), используя закон эквивалентов и титр титранта по определяемому веществу.

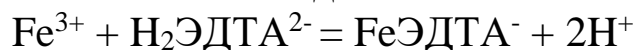
14. Если титрование описывается данной схемой:



*(выделившиеся ионы магния титруют раствором ЭДТА),*

и определяемым веществом является ион ртути, определите, какой прием титрования использован, и составьте формулы для расчета результатов анализа (масса ионов ртути), используя закон эквивалентов и титр титранта по определяемому веществу.

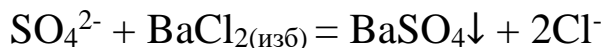
15. Если титрование описывается данной схемой:



*(полученный раствор титруют раствором магний сульфата),*

и определяемым веществом является ион ртути, определите, какой прием титрования использован, и составьте формулы для расчета результатов анализа (масса ионов ртути), используя закон эквивалентов и титр титранта по определяемому веществу.

**16.** Если титрование описывается данной схемой:



*(полученный раствор титруют раствором ЭДТА),*

и определяемым веществом являются сульфат-ионы, определите, какой прием титрования использован, и составьте формулы для расчета результатов анализа (масса сульфат-ионов), используя закон эквивалентов. Опишите методику стандартизации раствора ЭДТА. Приведите уравнения реакций, расчетные формулы.

**17.** Что называют комплексонами? Приведите типы комплексонов, дайте им характеристику.

**18.** Комплексоны: характеристика комплексонов, уравнение реакции их образования, характер химической связи, факторы, влияющие на их устойчивость.

**19.** Кривые комплексометрического титрования: вид кривых титрования, анализ. Укажите, какие факторы влияют на скачок титрования.

**20.** Охарактеризуйте индикаторы, применяемые в комплексо-метрическом титровании, перечислите требования к индикаторам. Приведите расчет интервала перехода окраски индикатора.

**21.** Опишите сущность комплексометрического титрования: укажите титрант метода и определяемые вещества, напишите уравнения реакций, протекающие между ними, перечислите требования, предъявляемые к реакциям.

**22.** Индикаторы комплексометрического титрования: механизм их действия, ионизация в растворе, напишите схемы соответствующих реакций.

**23.** Как зависит скачок титрования от константы устойчивости комплексного соединения, концентрации, рН среды?

**24.** В каком случае скачок титрования будет наибольшим: титруют раствором ЭДТА растворы  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ? Ответ обоснуйте.

**25.** В каком случае скачок титрования будет наибольшим: титруют раствором ЭДТА 0,01 М и 0,1М растворы  $\text{ZnSO}_4$ ? Ответ обоснуйте.

- 26.** Какую роль играют кислотно-основные и комплексообразующие свойства металлохромных индикаторов в комплексонометрическом титровании?
- 27.** Какие вещества используют для установления концентрации раствора ЭДТА? Опишите методику стандартизации.
- 28.** Какие вещества определяются комплексонометрическими методами прямого, обратного заместительного титрования? Приведите примеры.
- 29.** Как определить жесткость воды комплексонометрическим методом? Приведите уравнения реакций, расчетные формулы, укажите индикаторы.
- 30.** Как провести последовательное комплексонометрическое определение компонентов в смеси  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ?

## ЗАДАЧИ

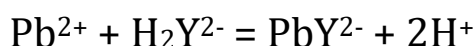
### **Образец решения задач**

**Задание 1.** В 2,00 л раствора содержится 8,4053 г ЭДТА ( $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ ). Рассчитайте молярную концентрацию и титр ЭДТА и  $T(\text{ЭДТА}/\text{Pb})$ .

**Решение:** Молярная концентрация раствора ЭДТА равна:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{m}{M_{\text{ЭДТА}} \cdot V} = \frac{8,4053}{336,21 \cdot 2} = 0,01250 \text{ моль/л.}$$

В основе комплексонометрического титрования свинца(II) лежит реакция:



Титр раствора ЭДТА:

$$T_{\text{ЭДТА}} = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА})}{1000} = \frac{0,0125 \cdot 336,21}{1000} = 0,0042026 \text{ г/мл.}$$

Титр ЭДТА по свинцу:

$$T_{\text{ЭДТА}/\text{Pb}} = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Pb})}{1000} = \frac{0,0125 \cdot 207,2}{1000} = 0,00259 \text{ г/мл.}$$

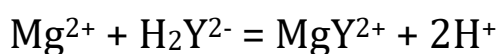
**Задание 2.** Какую массу ЭДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) нужно взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,05М?

$$m(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА}) \cdot V}{1000}$$

$$m(\text{ЭДТА}) = \frac{0,050 \cdot 372,21 \cdot 200}{1000} = 3,7221 \text{ (г)}.$$

*Задание 3.* Вычислите массовую долю магния в сплаве, если навеску сплава массой 0,6250 г растворили в кислоте и в присутствии аммиачного буфера оттитровали 15,03 мл 0,02490 М раствора ЭДТА.

*Решение:* В основе комплексонометрического титрования магния лежит реакция:



$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

Для определения магния в сплаве применено прямое титрование по методу отдельных навесок:

$$\frac{m_{\text{Mg}^{2+}}}{M_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{1000}$$

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{Mg}^{2+}}}{1000}$$

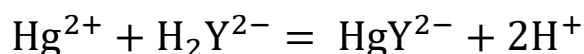
$$W(\%)_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100\%$$

$$W(\%)_{\text{Mg}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{Mg}^{2+}}}{10 \cdot m_{\text{навески}}}$$

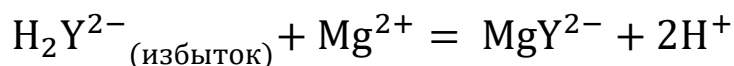
$$W(\%)_{\text{Mg}} = \frac{0,0249 \cdot 15,03 \cdot 24,30}{10 \cdot 0,625} = 1,460 \text{ (\%)}.$$

*Задание 4.* Определите массу ртути в растворе, если после прибавления к этому раствору 25,00 мл 0,01000 М раствора ЭДТА на титрование его избытка израсходовали 10,50 мл 0,01000 М  $\text{MgSO}_4$ .

*Решение:* Уравнения реакций, лежащих в основе определения



$$n(\text{Hg}^{2+}) = n_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$



$$n(\text{Mg}^{2+}) = n_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

$$n_1 (\text{H}_2\text{Y}^{2-}) + n_2 (\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = n_{\text{общ}} (\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

Представлен вариант обратного титрования, метод отдельных навесок.

$$n (\text{Hg}^{2+}) = n_{\text{общ}} (\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - n (\text{Mg}^{2+})$$

$$\frac{m_{\text{Hg}^{2+}}}{M_{\text{Hg}^{2+}}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{1000} - \frac{C_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{1000}$$

$$m_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} - C_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}] \cdot M_{\text{Hg}^{2+}}}{1000}$$

$$m_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[0,01 \cdot 25,00 - 0,01 \cdot 10,50] \cdot 200,59}{1000} = 0,02910 \text{ (г)}$$

1. Рассчитайте массу ЭДТА, которая потребуется для приготовления 500 мл 0,01 М раствора?

2. Рассчитайте массу металлического цинка, которую необходимо растворить в серной кислоте для приготовления 250 мл 0,01 М раствора  $\text{ZnSO}_4$ ?

3. На титрование навески цинка массой 0,01310 г после ее растворения в кислоте и установления соответствующего значения рН, израсходовали 20,15 мл ЭДТА. Определите молярную концентрацию, титр и титр по кобальту раствора ЭДТА.

4. На титрование аликвоты раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  объемом 20,00 мл израсходовали 18,62 мл 0,1000М раствора  $\text{NaCl}$ . Определите молярную концентрацию, титр и титр по  $\text{KI}$  раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

5. Раствор, содержащий ионы кальция и магния, разбавили водой до 100,0 мл. На титрование аликвоты 20,00 мл с эриохромом черным Т израсходовали 18,45 мл 0,01020М ЭДТА, а на титрование такой же пробы с мурексидом затратили 8,22 мл ЭДТА. Рассчитайте массы ионов кальция и магния в исходном растворе?



- 6.** При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,0 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,025 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ). Избыток ЭДТА оттитровали 15,00 мл 0,025 М раствором хлорида магния ( $K = 0,9987$ ). Определите концентрацию (в мг/л) сульфат-ионов.
- 7.** Из навески  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  массой 1,099 г приготовили 100,0 мл раствора. К 20,00 мл этого добавили  $Na_2Mg$ ЭДТА. На титрование образовавшейся смеси израсходовали 17,65 мл 0,05085М ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (%)  $BaCl_2$  в образце.
- 8.** Рассчитайте массу ЭДТА, которая необходима для приготовления 200 мл раствора с  $T(Na_2H_2Y/Sr)$  равным 0,00080 г/мл?
- 9.** Рассчитайте массу ЭДТА ( $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ), которая требуется для приготовления 500 мл 0,01 М раствора?
- 10.** Рассчитайте массу ЭДТА ( $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ), необходимую для приготовления 1 л раствора с титром ЭДТА равным 0,003722 г/мл. Какими будут теоретические молярная концентрация ЭДТА и  $T(ЭДТА/Zn)$ ?
- 11.** Раствор ЭДТА приготовили растворением 4,4500 г  $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$  в мерной колбе объемом 1,00 л. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора, учитывая, что препарат содержит 0,5 % влаги.
- 12.** Раствор ЭДТА приготовили растворением 10,00 г чистой этилендиаминтетрауксусной кислоты в растворе NaOH в мерной колбе объемом 500 мл. Рассчитайте молярную концентрацию ЭДТА в полученном растворе,  $T(ЭДТА/Са)$ ,  $T(ЭДТА/MgCO_3)$ .
- 13.** Рассчитайте молярную концентрацию ЭДТА в растворе, если его  $T(ЭДТА/СаO)$  равен 0,000560 г/мл.
- 14.** Рассчитайте массу цинка, которую следует растворить в 100,00 мл раствора серной кислоты, чтобы на титрование 20,00 мл этого раствора потребовалось 20,00 мл 0,2000 моль/л ЭДТА?

**15.** Рассчитайте молярную концентрацию, титр и титр ЭДТА по оксиду кальция, если на титрование навески цинка массой 0,01310 г после ее растворения затратили 18,46 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте поправочный коэффициент, если необходимо было приготовить раствор с концентрацией 0,01 моль/л.

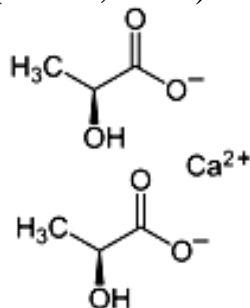
**16.** Стандартный раствор хлорида магния приготовили растворением навески оксида магния (х.ч.) массой 0,1065 г в хлороводородной кислоте в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 19,75 мл ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию ЭДТА.

**17.** К раствору соли свинца(II) добавили 15,20 мл 0,1100 моль/л раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 3,00 мл 0,1000 моль/л раствора  $MgSO_4$ . Определите массу свинца(II) в растворе.

**18.** Вычислите массовую долю сульфата меди (II) в образце, если на титрование навески образца массой 0,3768 г израсходовали 14,25 мл 0,1 моль/л раствора ЭДТА ( $K = 1,0010$ ).

**19.** Навеску  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  массой 2,000 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 9,80 мл 0,05 М раствора ЭДТА ( $K = 0,9902$ ). Рассчитайте массовую долю (в %)  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  в препарате.

**20.** Вычислите массовую долю (в %) лактата кальция в лекарственном препарате, если на навеску препарата 0,2000 израсходовали 10,00 мл 0,05 моль/л ЭДТА ( $K = 1,0020$ ).



**21.** Рассчитайте массовую долю (в %)  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  в образце, если на титрование навески образца 0,3438 г израсходовали 12,35 мл 0,1000 М раствора ЭДТА.

- 22.** Рассчитайте массу сульфата магния в растворе, если на титрование раствора израсходовали 16,20 мл 0,05000 М раствора ЭДТА ( $K = 0,9920$ ).
- 23.** Вычислите массовую долю (в %) ацетата свинца в образце, если на титрование навески образца 0,2500 г израсходовали 12,00 мл 0,05 М раствора ЭДТА ( $K = 1,0100$ ).
- 24.** Навеску  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  массой 1,1284 г растворили в воде в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 7,90 мл 0,1 М раствора ЭДТА ( $K = 1,0190$ ). Вычислите массовую долю (в %) цинка в образце.
- 25.** Навеску  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  массой 1,0862 г растворили в воде в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 5,85 мл 0,1 М раствора ЭДТА ( $K = 0,9800$ ). Вычислите массовую долю (в %) меди в образце.
- 26.** Рассчитайте массовую долю (в %) сульфата меди (II) в образце, если к навеске  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  массой 0,6458 г прибавили 20,00 мл 0,05 М раствора ЭДТА ( $K = 1,0180$ ) и на титрование остатка ЭДТА израсходовали 6,95 мл 0,05 М раствора  $ZnSO_4$  ( $K = 0,9854$ ).
- 27.** Навеску  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  массой 1,099 г приготовили 100,0 мл раствора. К аликвоте приготовленного раствора объемом 20,00 мл добавили эдетат магния динатрия  $Na_2MgЭДТА$ . На титрование образовавшегося раствора затрачено 17,65 мл 0,05085М ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (в %)  $BaCl_2$  в образце.
- 28.** Навеску хлорида кальция массой 7,4200 г растворили в воде в мерной колбе объемом 200,00 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили 10,00 мл 0,05 М раствора ЭДТА ( $K = 1,0140$ ). Остаток ЭДТА оттитровали 5,00 мл 0,05 М раствора сульфата цинка ( $K = 0,9834$ ). Вычислите массовую долю (в %) хлорида кальция в образце.
- 29.** К подкисленному раствору, полученному растворением навески образца массой 0,5051г, содержащего основной карбонат висмута  $(BiO)_2CO_3$ , добавили 20,00 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. После доведения рН до 9,30 избыток ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т

оттитровали 9,20 мл 0,05000 М  $ZnSO_4$ . Рассчитайте массовую долю висмута (%) в препарате.

**30.** При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до Fe(III), осадили аммиаком, отделили осадок от раствора и после растворения осадка в соляной кислоте оттитровали железо, израсходовав 5,14 мл 0,005000 М раствора ЭДТА. Рассчитайте общую концентрацию железа в воде (в мг/л).

**31.** Для определения содержания сульфат-ионов в воде, к ее пробе объемом 150,0 мл прибавили 25,00 мл 0,1115 М  $BaCl_2$ . К полученной суспензии добавили аммонийный буфер, эдетат магния динатрия  $Na_2MgЭДТА$ , и оттитровали 14,00 мл 0,01242М ЭДТА. Вычислите концентрацию (мг/л) сульфат-ионов в воде.

**32.** К 10,00 мл раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор  $CdCl_2$ . Выпавший осадок  $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$  отфильтровали, растворили и оттитровали с эриохромом черным Т в аммиачном буферном растворе 15,25 мл 0,01000 М раствора ЭДТА. Рассчитайте концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе.

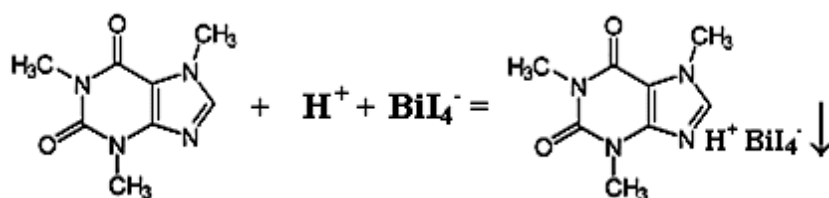
**33.** При анализе пробы производственной сточной воды объемом 100,0 мл на содержание сульфат-ионов их осадили раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,02500 М раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали 15,00 мл 0,02500 М раствора  $MgCl_2$ . Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (мг/л) в образце.

**34.** Рассчитайте массу бериллия, которая содержится в 1 л раствора  $BeCl_2$ , если на титрование 20,00 мл его раствора расходуется 18,16 мл раствора  $Hg(NO_3)_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1032 моль/л?

**35.** Рассчитайте молярную концентрацию магния в воде, если на титрование 200,0 мл воды (рН = 9,7) с хромогеном черным Т израсходовано 25,15 мл 0,01512 М раствора ЭДТА.

**36.** Раствор  $CaCl_2$  оттитрован 20,50 мл 0,04500 М раствора ЭДТА в присутствии мурексида (рН = 12). Рассчитайте массу кальция в растворе.

- 37.** Исследуемый раствор  $\text{NiCl}_2$  разбавлен до 250,0 мл. К 25,00 мл этого раствора добавлено 15,00 мл 0,01500 М раствора ЭДТА, избыток которого оттитрован 5,60 мл 0,01500 М раствором  $\text{MgSO}_4$ . Рассчитайте массу никеля в исследуемом растворе.
- 38.** На титрование 25,00 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  после добавления избытка эдетата магния динатрия  $\text{Na}_2\text{MgY}$  и протекания реакции замещения затрачено 18,05 мл 0,1000 М ЭДТА. Вычислите концентрацию  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в растворе (г/л).
- 39.** Определите массовую долю (в %) индифферентных примесей в  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , если после растворения его навеска массой 0,2000 г оттитрована 14,64 мл 0,05500 М раствором ЭДТА.
- 40.** Навеску  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 0,1110 г растворили в колбе для титрования. На титрование полученного раствора в присутствии  $\text{NaOH}$  и мурексида израсходовали 9,85 мл раствора ЭДТА с  $T(\text{ЭДТА}/\text{CaCl}_2)$  равным 0,01095 г/мл ( $K = 1,0208$ ). На титрование контрольного опыта израсходовано 0,2 мл ЭДТА. Вычислите содержание (в %)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в препарате.
- 41.** Вычислите массовую долю (%)  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в известняке, если после растворения 1,000 г пробы известняка получили 100,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл полученного раствора для определения суммы этих солей затратили 19,25 мл 0,05140 М ЭДТА, а на титрование кальция в отдельной пробе такого же объема израсходовали 6,25 мл раствора ЭДТА.
- 42.** Определите массовую долю (в %) алюминия в сплаве, если после растворения навески массой 0,6500 г его и удаления мешающих элементов объем раствора довели до 250,0 мл. К 20,00 мл этого раствора добавили эдетат магния динатрия  $\text{Na}_2\text{MgY}$  и оттитровали 15,18 мл 0,05023 М раствора ЭДТА.
- 43.** Для определения содержания кофеина в фармацевтическом препарате навеску массой 0,4882 г растворили в мерной колбе объемом 50,00 мл. В аликвоте объемом 20,00 мл действием 25,00 мл 0,02000 М  $\text{K}[\text{BiI}_4]$  осадили кофеин по реакции:



Осадок отфильтровали, и в фильтрате оттитровали избыток висмута 19,85 мл 0,01000 М раствора ЭДТА до исчезновения желтой окраски  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ . Вычислите массовую долю (в %) кофеина в препарате.

**44.** Рассчитайте массу бериллия, которая содержится в 1 л раствора  $\text{BeCl}_2$ , 20,00 мл которого оттитровывается 18,16 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1032 моль/л?

**45.** Рассчитайте массу сульфатов, которая содержится в пробе, если после прибавления 20,00 мл 0,06315 М хлорида бария его избыток был оттитрован 15,64 мл 0,04640 М раствора ЭДТА?

**46.** Раствор солей кальция и магния разбавили водой до метки в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование аликвоты объемом 20,00 мл с эриохромом черным Т в присутствии аммиачно-аммонийного буфера израсходовали 18,45 мл 0,01020 М раствора ЭДТА, а на титрование такой же пробы с мурексидом в сильнощелочном растворе затратили 8,22 мл раствора ЭДТА такой же концентрации. Рассчитайте массу кальция и магния в исходном растворе?

**47.** На титрование 20,00 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  после добавления избытка  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$  и протекания реакции замещения, затрачено 19,85 мл 0,05 М раствора ЭДТА ( $K = 1,055$ ). Рассчитайте концентрацию (г/л) раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

**48.** Рассчитайте массу препарата, содержащего 25% фенобарбитала ( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$ ), которую необходимо взять для проведения анализа по следующей схеме: фенобарбитал осадили в виде  $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)_2$  добавлением 50,00 мл 0,01000 М раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . Полученную смесь довели до объема 100,0 мл, отфильтровали от осадка, из фильтрата взяли аликвоту объемом 20,00 мл, добавили к ней  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$  и оттитровали 10,00 мл 0,005000 М раствора ЭДТА в присутствии аммиачного буфера и эриохрома черного Т.

**49.** Навеску фармацевтического препарата массой 2,5000 г, содержащего антипирин  $C_{11}H_{12}N_2O$ , растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. В пробе объемом 20,00 мл осадили  $Cd(C_{11}H_{12}N_2O)_2(SCN)_2$  добавлением 50,00 мл 0,01000 М раствора  $Cd(SCN)_2$ . Избыток кадмия в фильтрате оттитровали 18,15 мл 0,01000М раствора ЭДТА в аммонийном буфере с эриохромом черным Т. Вычислите массовую долю (в %) антипирина в препарате.

**50.** Постройте кривую титрования 50,00 мл 0,0150 М раствора Fe(III) 0,0300 М раствором ЭДТА при pH 3,00. Рассчитайте pFe до титрования и после добавления 10,00; 20,00; 25,00; 26,00; 30,00 мл титранта.

**51.** Постройте кривую титрования 25,00 мл 0,0400 М раствора Co(II) 0,0500 М раствором ЭДТА при pH 9,00 в среде аммиачного буфера. Считая, что концентрация аммиака постоянна и равна 0,0400 М, рассчитайте pCo до титрования и после добавления 5,00; 10,00; 20,00; 25,00; 35,00 мл титранта.

**52.** Рассчитайте условные константы устойчивости комплексов  $Mn^{2+}$  с ЭДТА при pH: а) 5,0; б) 7,0; в) 10,0.

**53.** Рассчитайте условные константы устойчивости  $Na_2SrY$  при pH: а) 5,0; б) 8,0; в) 12,0.

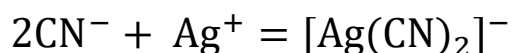
**54.** Вычислите значение pFe при титровании 0,02 М раствора  $FeCl_3$  раствором ЭДТА той же концентрации, если добавлено 99,0 и 99,9 % ЭДТА от эквивалентного количества.

**55.** Вычислите значение pCa при титровании 0,002 М раствора  $CaCl_2$  раствором ЭДТА той же концентрации, если добавлено 75,0 и 95,0 % ЭДТА от эквивалентного количества.

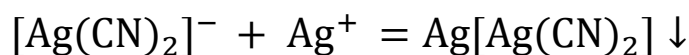
**56.** Навеску металлического цинка массой 0,5955 г растворили в 20 мл раствора HCl. Полученный раствор разбавили в мерной колбе объемом 200,0 мл. Для титрования 25,00 мл полученного раствора в среде аммиачно-аммонийного буфера с индикатором эриохром черный Т израсходовано 23,70 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию ЭДТА в этом растворе, а также его титр по  $CaCl_2$ .

**57.** Хлориды в сыворотке крови определяли меркуриметрическим титрованием. Раствор  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  стандартизировали, оттитровав 2,00 мл 0,0108М раствора  $\text{NaCl}$  с индикатором дифенилкарбазон 1,12 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . К пробе сыворотки объемом 0,500 мл добавили 3,50 мл воды, 0,500 мл 10%-го раствора вольфрамата натрия и 0,500 мл 0,3300 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для осаждения белков. Затем раствор профильтровали через сухой фильтр в сухую колбу. На титрование аликвоты фильтрата объемом 2,00 мл затрачено 1,23 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Рассчитайте содержание (ммоль/л) хлорид-ионов в сыворотке крови.

**58.** В ходе определения цианид-ионов, навеску  $\text{KCN}$  массой 0,4723 г оттитровали 34,95 мл 0,1025 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . В ходе титрования до точки эквивалентности протекала реакция образования растворимого комплекса:



Наступление точки эквивалентности обнаруживают по появлению осадка:



Рассчитайте массовую долю (в %)  $\text{KCN}$  в препарате.

**59.** Пробу молочного порошка массой 1,500 г озолили, золу растворили и в полученном растворе оттитровали кальций 12,10 мл раствора ЭДТА. Раствор ЭДТА стандартизировали по раствору цинка, полученного растворением 0,6320 г металлического цинка в кислоте с последующим разбавлением до 1,00 л. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 10,80 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте массу (*мг*) кальция в молочном порошке.

**60.** Для стандартизации раствора ЭДТА навеску  $\text{CaCO}_3$  (х.ч) массой 0,3982 г растворили в соляной кислоте, при помощи аммиачно-аммонийного буфера установили рН 10 и оттитровали 38,26 мл раствора ЭДТА. Рассчитайте молярную концентрацию ЭДТА.



## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов.*

- 1. Сине-фиолетовая окраска в КТТ при титровании раствора  $\text{CaCl}_2$  раствором ЭДТА с индикатором кислотный хромовый темно-синий обусловлена образованием**
  - 1) комплексоната кальция
  - 2) комплекса  $\text{CaInd}$
  - 3) комплекса  $\text{ЭДТАInd}$
  - 4) присутствием свободного индикатора
- 2. Комплексонометрически в кислой среде можно количественно определить ионы**
  - 1)  $\text{Na}^+$
  - 2)  $\text{Bi}^{3+}$
  - 3)  $\text{K}^+$
  - 4)  $\text{Fe}^{3+}$
  - 5)  $\text{Mg}^{2+}$
  - 6)  $\text{Zn}^{2+}$
- 3. Комплексонометрически косвенным способом можно определить**
  - 1)  $\text{Bi}^{3+}$
  - 2)  $\text{SO}_4^{2-}$
  - 3)  $\text{PO}_4^{3-}$
  - 4)  $\text{Cu}^{2+}$
- 4. Красно-фиолетовая окраска раствора соли свинца в КТТ при его обратном комплексонометрическом титровании с индикатором кислотный хромовый чёрный специальный обусловлен образованием**
  - 1) комплекса  $\text{ZnInd}$
  - 2) комплекса  $\text{PbInd}$
  - 3) комплекса  $\text{ZnЭДТА}$
  - 4) окраской свободного индикатора
  - 5) окраской свободного ЭДТА

- 5. Важными условиями комплексометрических титрований являются**
- 1) отсутствие побочных реакций с ионами металла
  - 2) строго определённое значение pH
  - 3) большая устойчивость комплекса MeInd в сравнении с устойчивостью комплекса MeЭДТА
  - 4) наличие катализатора
- 6. Верным суждением о комплексометрическом титровании является**
- 1) метод применяется редко
  - 2) титранты метода неустойчивы
  - 3) для индикации метода требуются сложные подходы и методики
  - 4) метод прост в исполнении и не требует специального дорогостоящего оборудования
- 7. Прямую комплексометрию применяют в случаях, когда**
- 1) реакция образования комплекса MeЭДТА протекает медленно
  - 2) нет подходящего индикатора для определения конца титрования
  - 3) реакция образования комплекса MeЭДТА протекает быстро и имеется подходящий индикатор
  - 4) ЭДТА образует малорастворимые комплексы с ионами металлов
- 8. Прямым комплексометрическим титрованием проводят определение**
- 1) ионов хрома (III)
  - 2) ионов магния
  - 3) ионов кобальта (II)
  - 4) ионы натрия
- 9. Сульфосалициловая кислота при титровании ионов железа (III) может быть использована в качестве**
- 1) металлоиндикатора
  - 2) металлохромного индикатора
  - 3) маскирующего вещества

- 4) кислотного буфера для создания нужного значения рН в титруемом растворе

### 10. Основные требования, предъявляемые к металлоиндикаторам комплексометрического титрования

- 1) индикаторы должны хорошо растворяться в этаноле и не растворяться в воде
- 2) комплекс  $MeЭДТА$  должен быть более устойчивым, чем комплекс  $MeInd$
- 3) окраска комплекса  $MeInd$  должна отличаться от окраски свободного индикатора в условиях титрования
- 4) в присутствии индикатора комплекс  $MeЭДТА$  должен быстро разрушаться.

## 3.5. Осадительное титрование

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Осадительным титрованием называют методы титриметрического анализа, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений (осадков).

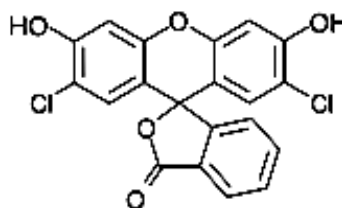
*Наиболее употребляемые методы осадительного титрования*

<b>Метод, титрант, реакция титрования, установочное вещество для стандартизации титранта</b>	<b>Обнаружение КТТ Условия анализа Определяемые соединения</b>
<b>Меркурометрия</b> Титрант – $Hg_2(NO_3)_2$ $f(Hg_2(NO_3)_2) = \frac{1}{2}$  Установочное вещество для стандартизации титранта – NaCl	<u>Обнаружение КТТ</u> 1) адсорбционный индикатор дифеникарбазон. Титрование завершают при изменении окраски суспензии титруемого раствора с голубой на сине-фиолетовую. 2) тиоцианатный комплекс железа (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ . Титрование завершают при исчезновении красной окраски раствора.

$f(\text{NaCl}) = 1$	<p><u>Условия анализа</u> Сильнокислая среда, 0,2 – 2М HNO<sub>3</sub>.</p> <p><u>Определяемые соединения:</u> Хлориды, бромиды.</p> $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow f(\text{Cl}^-) = 1$ $K_S(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Br}^- = \text{Hg}_2\text{Br}_2 \downarrow f(\text{Br}^-) = 1$ $K_S(\text{Hg}_2\text{Br}_2) = 5,8 \cdot 10^{-23}$
<p><b>Аргентометрия</b> Титрант – AgNO<sub>3</sub> <math>f(\text{AgNO}_3) = 1</math></p> <p>Установочное вещество для стандартизации титранта – NaCl <math>f_{\text{экв}}(\text{NaCl}) = 1</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>Метод Мора</b></p> <p><u>Обнаружение КТТ</u> Осадительный индикатор K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Титрование завершают при появлении осадка Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> кирпично-красного цвета.</p> <p><u>Условия анализа</u> Нейтральная, слабощелочная среда – pH (6,5–10)</p> <p><u>Определяемые соединения:</u> Хлориды, бромиды. Определяют прямым титрованием.</p> <p style="text-align: center;"><b>Метод Фольгарда</b></p> <p><u>Обнаружение КТТ</u> Металлохромный индикатор Fe(III), чаще применяют соль NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Титрование завершают при появлении красной окраски в суспензии титруемого раствора.</p> <p><u>Условия анализа</u> Сильнокислая среда, 0,3 М HNO<sub>3</sub>.</p> <p><u>Определяемые соединения:</u> Хлориды, бромиды, иодиды, цианиды и др. Определяют обратным титрованием. Второй титрант метода – KSCN или NH<sub>4</sub>SCN.</p> <p style="text-align: center;"><b>Метод Фаянса</b></p> <p><u>Обнаружение КТТ и условия анализа.</u> Адсорбционные индикаторы.</p>

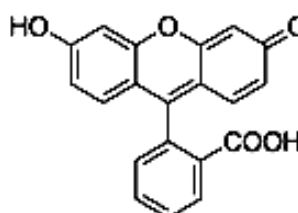
## Некоторые адсорбционные индикаторы

*дихлорфлуоресцеин*



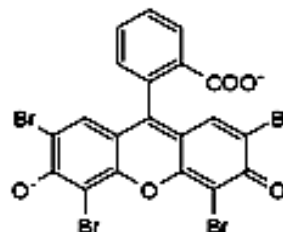
*определяют хлориды при pH 4*

*флуоресцеин*



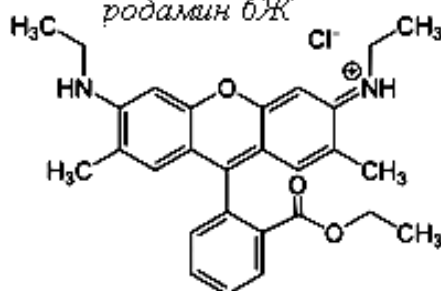
*определяют хлориды при pH 7-8*

*эозин*



*определяют бромиды, иодиды, тиоцианаты при pH 2*

*родамин БЖ*



*определяют бромиды в среде азотной кислоты*

### Определяемые соединения:

Хлориды, бромиды, иодиды, цианиды, тиоцианаты и др. Определяют прямым титрованием.

## ВОПРОСЫ

1. Какие требования предъявляют к реакциям осаждения в титриметрическом анализе?
2. Опишите сущность метода Мора: укажите титрант, определяемые вещества, условия титрования, механизм действия индикатора. Приведите соответствующие уравнения реакций.
3. Опишите сущность метода Фольгарда: укажите титранты, определяемые вещества, условия титрования, механизм действия индикатора. Приведите соответствующие уравнения реакций.
4. Опишите сущность метода Фаянса: укажите титрант, определяемые вещества, условия титрования, индикаторы и механизм их действия. Приведите соответствующие уравнения реакций.
5. Опишите сущность меркурометрического титрования: укажите титрант, определяемые вещества, индикатор, механизм его действия, условия титрования.
6. Опишите сущность тиоцианатометрического титрования: укажите титрант, определяемые вещества, индикатор, механизм его действия, условия титрования.
7. Назовите причины неустойчивости раствора  $\text{AgNO}_3$ . Опишите методику его стандартизации, приведите расчетные формулы.
8. Опишите методику стандартизации раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Приведите расчетные формулы.
9. Опишите пример определения содержания хлорид-ионов по методу Мора.
10. Опишите пример определения содержания хлорид-ионов по методу Фаянса.
11. Опишите пример определения содержания бромид-ионов по методу Фольгарда.
12. Опишите пример определения содержания ионов серебра тиоцианатометрическим методом.
13. Опишите пример определения содержания хлорид-ионов меркурометрическим методом.
14. Каковы особенности определения содержания хлорид-ионов по методу Фольгарда?
15. Назовите причины неустойчивости раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Опишите методику его стандартизации, приведите расчетные формулы.

- 16.** Опишите принцип действия металлохромных индикаторов, применяемых в аргентометрии. Укажите и поясните условия аргентометрических определений по методу Фольгарда.
- 17.** Опишите принцип действия осадительного индикатора  $K_2CrO_4$ . Укажите и поясните условия аргентометрических определений по методу Мора.
- 18.** Опишите принцип действия адсорбционных индикаторов, применяемых в аргентометрии. Приведите примеры индикаторов, укажите какие ионы можно с их помощью оттитровать, при каких условиях?
- 19.** Какие факторы влияют на величину скачка осадительного титрования?
- 20.** Укажите последовательность выпадения осадков при аргентометрическом титровании раствора, содержащего ионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  в равных концентрациях. Как будет выглядеть кривая титрования такого раствора?
- 21.** Объясните возможность титрования галогенидов при совместном присутствии.
- 22.** В каком случае скачок титрования будет: а) наибольший; б) наименьший, если раствором  $AgNO_3$  титруют: а) 0,1 М растворы  $KI$ ,  $KBr$ ,  $KCl$ ; б) 0,01 М растворы  $KI$ ,  $KBr$ ,  $KCl$ ?
- 23.** Приведите вывод формулы для расчета  $pCl$  при титровании 0,1 М раствора  $NaCl$  0,1 М раствором  $AgNO_3$  при степени оттитрованности 0,999; 1,000; 1,001.
- 24.** Какие из перечисленных ионов –  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$  могут быть определены по методу Мора? Ответ обоснуйте.
- 25.** Дайте сравнительную оценку определения хлорид-ионов по методам Мора и Фольгарда.
- 26.** Опишите процессы, протекающие на поверхности осадка вблизи точки эквивалентности при титровании хлорида натрия раствором нитрата серебра в интервале степеней оттитрованности 0,999–1,001.
- 27.** Каков механизм действия железотиоцианатного индикатора при меркурометрическом определении галогенидов? Какова роль контрольного («холостого» опыта) в меркурометрии?
- 28.** Как провести определение органических галогенпроизводных методами осадительного титрования?

## ЗАДАЧИ

### Образец решения задач

**Задание 1.** Навеску хлорида калия NaCl (х.ч.) массой 0,3750 г растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 7,80 мл раствора AgNO<sub>3</sub>. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

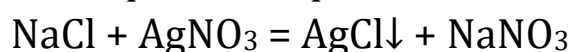
**Решение:** В задании описаны: приготовление первичного стандартного раствора хлорида калия и стандартизация раствора нитрата серебра прямым титрованием по методу пипетирования.

1. Расчет концентрации первичного стандартного раствора хлорида калия на основании точной навески химически чистого NaCl:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V} = \frac{0,375}{58,44 \cdot 0,1} = 0,06417 \text{ моль/л}$$

2. Расчет молярной концентрации и титр раствора AgNO<sub>3</sub>.

В ходе стандартизации протекает реакция:



Представлен вариант прямого титрования, метод пипетирования.

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3)$$

$$C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

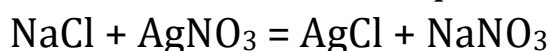
$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,06417 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 10 \text{ мл}}{7,8 \text{ мл}} = 0,08227 \text{ моль/л.}$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{1000} = \frac{0,08227 \cdot 169,87}{1000} = 0,01397 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

**Задание 2.** Рассчитайте массу NaCl, которую следует растворить в мерной колбе вместимостью 200 мл, чтобы на титрование 25,00 мл этого раствора было израсходовано 20,00 мл 0,09980 М раствора AgNO<sub>3</sub>.

**Решение:** Представлен вариант прямого титрования, метод пипетирования.

Уравнение реакции, лежащее в основе определения:



$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3)$$



$$C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl}) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

Следовательно, молярная концентрация раствора хлорида натрия равна:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})} = \frac{0,0998 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 20 \text{ мл}}{25 \text{ мл}} = 0,07984 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

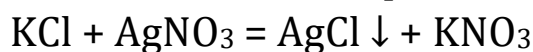
Тогда, масса хлорида натрия необходимая для приготовления 200 мл его 0,07984М раствора равна:

$$m(\text{NaCl}) = C(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V = 0,07984 \cdot 58,44 \cdot 0,2 = 0,9332 \text{ г.}$$

*Задание 3.* Навеску хлорида калия массой 2,0600 г растворили в мерной колбе объемом 100,00 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,1052М раствора нитрата серебра. На титрование остатка нитрата серебра израсходовали 10,20 мл 0,1078 М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Вычислите массовую долю (в %) хлорида калия в образце.

*Решение:* Представлен вариант обратного титрования, метод пипетирования.

Уравнения реакций, лежащих в основе определения



$$n_{\text{общ}}(\text{AgNO}_3) = n(\text{KCl}) + n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{KCl}) = n_{\text{общ}}(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$\frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{1000} - \frac{C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{1000}$$

$$m_{\text{KCl}} = \frac{[C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}] \cdot M_{\text{KCl}}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}$$

$$W(\%)_{\text{KCl}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{m_{\text{навески}}} \cdot 100$$

$$W(\%)_{\text{KCl}} = \frac{[C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}] \cdot M_{\text{KCl}}}{10 \cdot m_{\text{навески}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}$$

$$W(\%)_{\text{KCl}} = \frac{[0,1052 \cdot 50,00 - 0,1078 \cdot 10,20] \cdot 74,56}{10 \cdot 2,0600} \cdot \frac{100}{25} = 60,32 (\%)$$

1. Рассчитайте массу  $\text{AgNO}_3$ , необходимую для приготовления 1 л раствора с  $T(\text{AgNO}_3/\text{NaCl})$  равным 0,005884 г/мл.
2. Рассчитайте массу  $\text{AgNO}_3$  необходимую для приготовления 500 мл 0,0500 М раствора.
3. Рассчитайте массу  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (х.ч.) необходимую для приготовления 0,5 л 0,05М раствора. Вычислите  $T(\text{NH}_4\text{SCN})$ ,  $T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3)$ .
4. Рассчитайте молярную концентрацию, титр  $\text{NaCl}$  и  $T(\text{NaCl}/\text{AgNO}_3)$  в растворе, приготовленном растворением точной навески  $\text{NaCl}$  массой 0,5854 г в мерной колбе объемом 100,0 мл. Чему равен поправочный коэффициент, если был необходим раствор с молярной концентрацией 0,1 моль/л?
5. Рассчитайте массу  $\text{NaCl}$ , которую следует растворить в мерной колбе вместимостью 250,0 мл, чтобы на титрование 25,00 мл этого раствора было израсходовано 20,00 мл 0,1020М раствора  $\text{AgNO}_3$ .
6. Навеска  $\text{KCl}$  (х.ч.) массой 1,2000 г растворена в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора расходуется 19,50 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ . Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора  $\text{AgNO}_3$ .
7. Рассчитайте титр раствора  $\text{AgNO}_3$ , если на титрование 25,00 мл его раствора затрачено 25,63 мл раствора  $\text{NaCl}$ , в 500,0 мл которого содержится 58,00 г  $\text{NaCl}$ .
8. Рассчитайте массу  $\text{KCl}$  в 500,0 мл его раствора, если к 25,00 мл этого раствора добавили 50,00 мл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 0,9870$ ), остаток которого оттитровали 23,88 мл 0,1000М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .
9. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора  $\text{AgNO}_3$  и  $T(\text{AgNO}_3/\text{NaI})$ , если на титрование навески  $\text{NaCl}$  (х.ч.) массой 0,1394 г затрачено 21,74 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ .
10. Навеску 0,3838 г технического  $\text{NaBr}$  растворили и оттитровали 23,80 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с  $T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr})$  равным 0,006000 г/мл. Рассчитайте массовую долю (в %)  $\text{NaBr}$  в образце.

**11.** Рассчитайте массовую долю (в %)  $KCl$  в образце, если на титрование навески массой 0,2842 г израсходовали 14,25 мл раствора  $AgNO_3$  с  $T(AgNO_3/KCl)$  равным 0,005935 г/мл.

**12.** Рассчитайте массовую долю (в %)  $NaCl$  в изотоническом растворе (плотность 1,0 г/мл), если к 10,00 мл изотонического раствора прибавили 50,00 мл 0,05 М раствора  $AgNO_3$  ( $K = 1,0080$ ), на титрование остатка которого израсходовали 21,00 мл 0,05М раствора  $NH_4SCN$  ( $K = 0,9820$ ).

**13.** Навеску лекарственного препарата содержащего серебро массой 0,1600 г растворили и оттитровали 19,38 мл 0,03000 М раствора  $NH_4SCN$ . Рассчитайте массовую долю (в %) серебра в лекарственном препарате.

**14.** К навеске бромида калия массой 0,2850 г добавили 25,00 мл 0,1021М раствора  $AgNO_3$ , остаток которого оттитровали 12,00 мл 0,9825 М раствора  $NH_4SCN$ . Рассчитайте массовую долю (в %)  $KBr$  в образце.

**15.** Рассчитайте и определите, какое вещество ( $NaCl$  или  $KCl$ ) было взято для анализа, если на титрование его навески массой 0,2542 г было израсходовано 30,86 мл 0,1105 М раствора  $AgNO_3$ ?

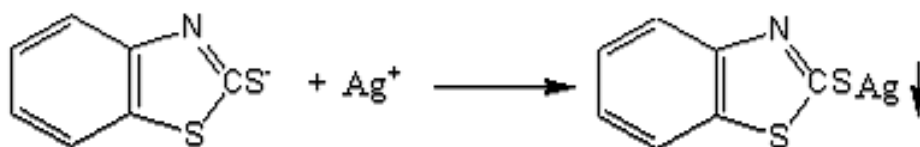
**16.** Рассчитайте массу  $BaCl_2$ , содержащуюся в 200,0 мл раствора, если после прибавления к 20,00 мл этого раствора 35,00 мл 0,1105 М раствора  $AgNO_3$ , на обратное титрование избытка  $AgNO_3$  израсходовано 20,50 мл 0,1015 М раствора  $NH_4SCN$ .

**17.** Из колбы вместимостью 200,0 мл отобрали 15,00 мл раствора  $KCl$  и оттитровали 24,00 мл 0,1000М раствора  $AgNO_3$ . Определите массу навески  $KCl$ , взятой для приготовления исходного раствора.

**18.** На титрование хлорида, образующегося после разложения навески хлортетрациклина  $C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$  массой 0,4120 г ( $M = 478,88$  г/моль), расходовалось 20,00 мл 0,04300 М  $AgNO_3$ . Вычислите содержание (в %) хлортетрациклина в препарате.

**19.** Навеску смеси NaCl и NaNO<sub>3</sub> массой 0,8180 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 18,35 мл раствора 0,04620 М AgNO<sub>3</sub>. Вычислите массовую долю (в %) NaCl и NaNO<sub>3</sub> в образце.

**20.** Навеску меркаптобензтиазола (M = 167,25 г/моль) массой 0,6025 г растворили в мерной колбе объемом 50,00 мл в спиртовом растворе аммиака. К 10,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,1000 М AgNO<sub>3</sub>, на титрование избытка AgNO<sub>3</sub> расходовалось 18,00 мл 0,1000 М KSCN. Вычислите массовую долю (в %) меркаптобензтиазола в препарате.



**21.** Рассчитайте pCl и pAg при титровании 20,00 мл 0,05000 М раствора KCl 0,0500 М раствором AgNO<sub>3</sub> при добавлении: а) 19,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub>; б) 20,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub>; в) 21,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub>.

**22.** На титрование 20,00 мл раствора NaCl с T(NaCl/Ag) равным 0,005750 г/мл, израсходовали 25,00 мл раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Определите молярную концентрацию и титр раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

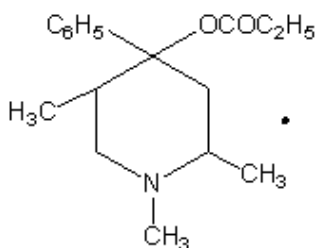
**23.** Навеску смеси хлоридов массой 0,1630 г растворили и обработали 50,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub> с T(AgNO<sub>3</sub>) равным 0,01721 г/мл. На титрование избытка AgNO<sub>3</sub> израсходовали 23,40 мл 0,1 М KSCN (K = 0,8932). Вычислите массовую долю (в %) хлорид-ионов в анализируемой смеси.

**24.** Рассчитайте, какой объем 0,1000 М раствора AgNO<sub>3</sub> потребуется на титрование 10,00 мл раствора KCl, с содержанием KCl равным 6,500 г/л?

**25.** Навеску серебряного сплава массой 1,745 г растворили в HNO<sub>3</sub> в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 10,00 мл раствора потребовалось 11,75 мл 0,05 М KSCN (K = 0,9344). Вычислите массовую долю (в %) Ag в сплаве.

26. Навеску технического KBr массой 0,3838 г оттитровали 23,80 мл раствора AgNO<sub>3</sub> с T(AgNO<sub>3</sub>/Cl) равным 0,003546 г/мл. Вычислите массовую долю (в %) KBr в образце.

27. Навеску промедола гидрохлорида (M = 311,86 г/моль) массой 0,5030 г перенесли в колбу для титрования, добавили HNO<sub>3</sub>, железоаммонийные квасцы и 25,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub> с T(AgNO<sub>3</sub>/промедол) равным 0,03119 г/мл (K = 1,019). На титрование остатка серебра ионов израсходовали 9,29 мл 0,1000 М раствора NH<sub>4</sub>SCN. Вычислите содержание промедола гидрохлорида (в %) в препарате.

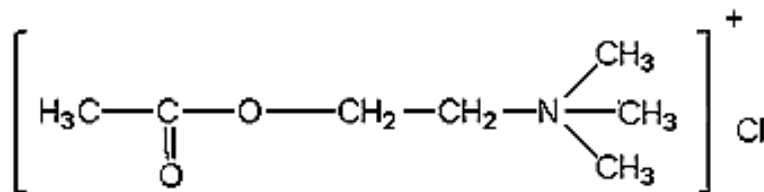


• HCl

28. Навеску Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O массой 10,050 г растворили в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование 10,00 мл израсходовали 15,00 мл KSCN с T(KSCN) равным 0,007092 г/мл. Вычислите массовую долю (в %) Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O в образце.

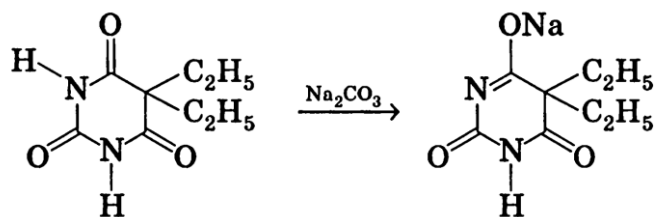
29. Навеску пентамина (M = 391,2 г/моль) массой 0,2503 г перенесли в колбу для титрования, добавили HNO<sub>3</sub>, железоаммонийные квасцы и 25,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub> с T(AgNO<sub>3</sub>/пентамин) равным 0,01956 г/мл (K = 1,019). На титрование остатка серебра ионов израсходовали 12,45 мл 0,1000 М раствора NH<sub>4</sub>SCN. Вычислите содержание пентамина (в %) в препарате.

30. Навеску ацетилхолин хлорида (M = 181,67 г/моль) массой 0,1260 г перенесли в колбу для титрования, добавили HNO<sub>3</sub>, железоаммонийные квасцы и 10,00 мл раствора AgNO<sub>3</sub> с T(AgNO<sub>3</sub>/ацетилхолин хлорид) равным 0,01817 г/мл (K = 0,997). На титрование остатка серебра ионов израсходовали 3,09 мл 0,1000 М раствора NH<sub>4</sub>SCN. Вычислите содержание ацетилхолин хлорида (в %) в препарате.

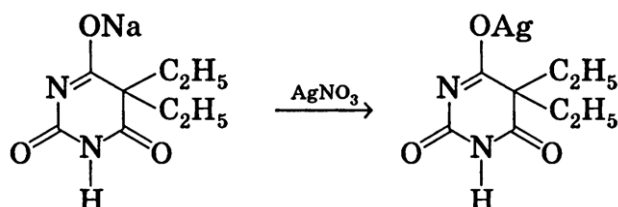


- 31.** Для определения содержания метилхлорида  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в воздухе через поглотительную склянку с этанолом пропустили пробу воздуха объемом 2,000 л. В полученном растворе провели щелочной гидролиз, затем добавили 20,00 мл 0,05М  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 1,085$ ). На титрование избытка нитрата серебра было затрачено 15,50 мл 0,05М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $K = 0,9815$ ). Вычислите концентрацию (г/л)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в воздухе.
- 32.** К 25,00 мл раствора, содержащего хлороформ  $\text{CHCl}_3$ , добавили этилат натрия, смесь выпарили досуха, сухой остаток растворили в азотной кислоте и добавили 50,00 мл 0,01 М  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 0,9512$ ). Выпавший осадок отфильтровали. Отобрали 25,00 мл фильтрата и оттитровали избыток  $\text{AgNO}_3$  10,35 мл 0,01 М  $\text{KSCN}$  ( $K = 1,065$ ). Вычислите концентрацию (г/мл) хлороформа в исходном растворе.
- 33.** Рассчитайте массу анилина, которая содержится во взятой пробе, если после осаждения  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2](\text{SCN})_2$  действием избытка  $\text{CuSO}_4$  и 50,00 мл 0,1 М  $\text{KSCN}$  ( $K = 1,042$ ), полученный фильтрат разбавили до 100,0 мл, отобрали аликвоту объемом 50,00 мл и остаток  $\text{KSCN}$  оттитровали 15,45 мл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 0,9815$ ).
- 34.** Рассчитайте и постройте кривую титрования, если 100 мл 0,05 М раствора  $\text{KBr}$  титруется 0,05 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Проведите анализ кривой.
- 35.** Рассчитайте и постройте кривую титрования, если 100 мл 0,05 М раствора  $\text{KCl}$  титруется 0,05 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Проведите анализ кривой.
- 36.** Рассчитайте и постройте кривую титрования, если 100 мл 0,05 М раствора  $\text{KI}$  титруется 0,05 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Проведите анализ кривой
- 37.** В соленой воде определяли содержание хлоридов по Фольгарду. К аликвоте пробы объемом 10,00 мл добавили 15,00 мл 0,1182 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Затем непрореагировавшие ионы серебра оттитровали 2,38 мл 0,1010 М раствора  $\text{KSCN}$ . Рассчитайте концентрацию хлоридов в пробе (г/л).

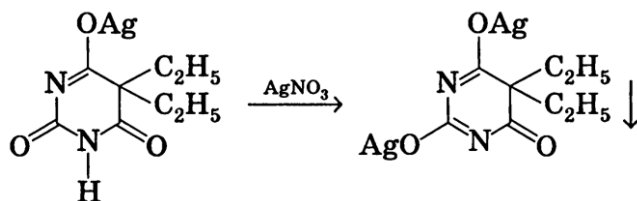
38. Навеску барбитала массой 0,3000 г растворили в смеси 12 мл 10%-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 18 мл воды. При этом протекает реакция:



Полученный раствор оттитровали 16,10 мл 0,1000 М раствора  $\text{AgNO}_3$ .



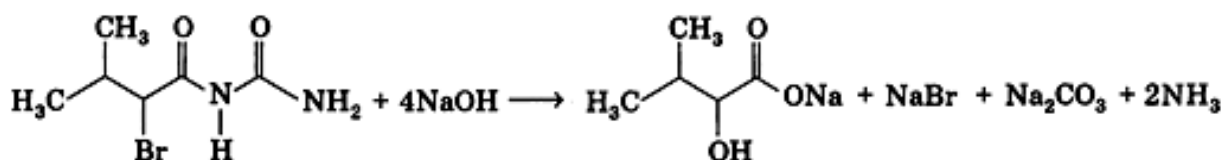
В КТТ протекает реакция, сопровождающаяся образованием малорастворимой соли, при появлении помутнения титрование завершают:



Рассчитайте массовую долю (в %) в препарате.  $M$  (барбитал) = 184,193 г/моль.

39. Пробу раствора, содержащего  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$ , объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование 25,00 мл аликвоты этого раствора было израсходовано 18,50 мл 0,1000 М раствора  $\text{NaOH}$ . На титрование другой аликвоты анализируемого раствора такого же объема израсходовали 24,30 мл  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  с  $T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2/\text{NaCl})$  равным  $6,12 \cdot 10^{-3}$  г/мл. Рассчитайте массы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$  в исходном растворе.

40. Навеску порошка растертых таблеток бромизовала подвергли щелочному гидролизу действием водного раствора щелочи.



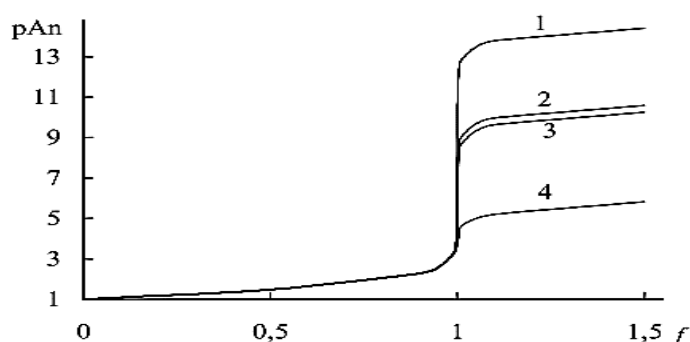
По окончании реакции гидролиза добавили воды, азотной кислоты и 25,00 мл 0,1025 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . На титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  израсходовали 13,20 мл 0,1000 М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Рассчитайте массу

бромизовала в таблетке средней массы, если 20 таблеток имеют массу 10,050 г.  $M$  (бромизовала) = 223,068 г/моль.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

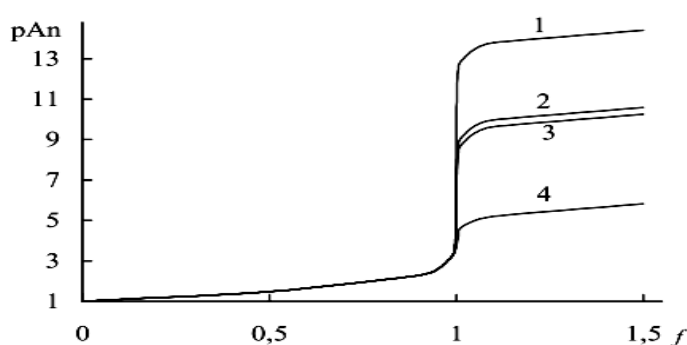
*Выберите один или несколько правильных ответов.*

1. На рисунке представлены кривые титрования иодид-, бромид-, тиоцианат-, иодат-ионов нитратом серебра. На основании величин показателей констант растворимости:  $pK_s \text{ AgI} = 16,08$ ,  $pK_s \text{ AgBr} = 12,28$ ,  $pK_s \text{ AgSCN} = 11,96$ ,  $pK_s \text{ AgIO}_3 = 7,52$ ; можно сделать предположение, что **кривая 1** осадительного титрования соответствует:



- 1) кривой титрования иодид-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$
- 2) кривой титрования бромид-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$
- 3) кривой титрования тиоцианат-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$
- 4) кривой титрования иодат-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$

2. На рисунке представлены кривые титрования иодид-, бромид-, тиоцианат-, иодат-ионов нитратом серебра. На основании величин показателей констант растворимости:  $pK_s \text{ AgI} = 16,08$ ,  $pK_s \text{ AgBr} = 12,28$ ,  $pK_s \text{ AgSCN} = 11,96$ ,  $pK_s \text{ AgIO}_3 = 7,52$ ; можно сделать предположение, что **кривая 2** осадительного титрования соответствует





- 1) кривой титрования иодид-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$
- 2) кривой титрования бромид-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$
- 3) кривой титрования тиоцианат-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$
- 4) кривой титрования иодат-ионов раствором  $\text{AgNO}_3$

**3. Титрование хлоридов с калий хроматом в качестве индикатора, можно провести**

- 1) в сильноокислой среде
- 2) в нейтральной и слабощелочной средах
- 3) в сильнощелочной среде
- 4) индикация конечной точки титрования с калий хроматом не зависит от pH

**4. В методе Фаянса в качестве индикатора используют**

- 1) тиоцианат железа (III)
- 2) хромат калия
- 3) дифенилкарбазон
- 4) эозинат натрия

**5. В качестве первичного стандартного вещества для установления концентрации нитрата серебра используют**

- 1) сульфат натрия
- 2) хлорид натрия
- 3) хлорид аммония
- 4) нитрат аммония

**6. Метод Фольгарда можно применить для определения**

- 1) цианидов
- 2) хлоридов
- 3) ионов ртути (I)
- 4) ионов железа (III)

**7. Тиоцианат железа (III) применяется в осадительном титровании в качестве**

- 1) титранта
- 2) первичного стандарта
- 3) катализатора
- 4) индикатора

- 8. В качестве титранта в осадительном титровании не используется**
- 1) тиоцианат аммония
  - 2) нитрат ртути (I)
  - 3) нитрат ртути (II)
  - 4) нитрат серебра (I)
- 9. Титрование с дихлорфлуоресцеином в качестве индикатора проводят по методу**
- 1) Мора
  - 2) Фаянса
  - 3) Фольгарда
  - 4) Либиха
- 10. Требованиями, предъявляемыми к методам осадительного титрования, являются**
- 1) интенсивная окраска раствора титранта
  - 2) значение величины  $\lg K_s$  более 8
  - 3) значение величины константы растворимости образующегося осадка менее  $10^{-10}$
  - 4) образование крупнокристаллических осадков
  - 5) образование малорастворимых окрашенных осадков

## ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

Раз- дел	Номер тестового задания														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<b>1.1</b>	2	3	1.2	2	4										
<b>1.2</b>	3,5	1	2	4	5	3,4	2	3	3	2					
<b>1.3</b>	2,4	4	3	1	2	2	2	3	3	2					
<b>1.4</b>	1	2	2	2	4	4									
<b>1.5</b>	3	2	3	2	4	3,4	3	1	4	3					
<b>2</b>	1	1	1	1	3										
<b>3.1</b>	2	1	2	2	2	3	2	1	4	2					
<b>3.2</b>	2	1	1	4	1	4	1	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>3.3</b>	5	3	3,5,6	2,3	3,4,6	3,4,7	1,2,4	2	1,5	2,3,4,5					
<b>3.4</b>	4	2,4	2.3	1	1,2	4	3	2	3	2,3					
<b>3.5</b>	1	2	2	4	2	1,2	4	3	2	2,3					

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для студентов вузов, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 книгах / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стереотип. – М.: Высшая школа. Книга 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ. – 2005. – 615 с.
2. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для студентов вузов, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 книгах / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стереотип. – М.: Высшая школа. Книга 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2005. – 559 с.

Учебное издание

Дрыгунова Лариса Александровна  
Мезенцева Ольга Леонидовна  
Кривошеков Сергей Владимирович  
Белоусов Михаил Валерьевич

# **ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. СБОРНИК ВОПРОСОВ, ЗАДАЧ И ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ**

Редактор Коломийцев А.Ю.  
Технический редактор Коломийцева О.В.  
Обложка С.Б. Гончаров

Издательство СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. +7 (3822) 901–101, доб. 1760  
E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

---

Подписано в печать 20.12.2022  
Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. л. 12,7. Авт. л. 6,5.  
Тираж 100 экз. Заказ № 37

---

Отпечатано в Издательстве СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2  
E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru