

**Задача.** До какого объема следует разбавить раствор, содержащий 0,6874 г гидроксида натрия, чтобы получить раствор с  $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,001547 \text{ г/см}^3$ ? Рассчитать титр раствора и его эквивалентную концентрацию.

**Решение.** Эквивалентные массы

$$M^{\text{э}}(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль}; M^{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,02 \text{ г/моль}.$$

Титр раствора гидроксида натрия

$$T(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \frac{M^{\text{э}}(\text{NaOH})}{M^{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 0,001547 \cdot \frac{40,00}{45,02} = 0,001374 \text{ г/см}^3.$$

Нормальность раствора гидроксида натрия

$$c_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{1000 T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M^{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1000 \cdot 0,001547}{45,02} = 0,03437 \text{ моль/л}.$$

Объем раствора гидроксида натрия

$$V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{NaOH})}{c_{\text{н}}(\text{NaOH}) M^{\text{э}}(\text{NaOH})} = \frac{0,6874}{0,03437 \cdot 40,00} = 0,5001 \text{ л}.$$

#### Задачи

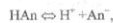
1. До какого объема следует разбавить 1,0 л 0,2000 н. раствора хлороводородной кислоты, чтобы получить раствор с  $T(\text{HCl}/\text{CaO}) = 0,005000 \text{ г/мл}$ ?
2. Для приготовления 1,0 л раствора дихромата калия было взято 5,2000 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Рассчитать титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.
3. Какую массу кристаллогидрата  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следует взять для приготовления 0,5 л 0,2000 н. раствора оксалата аммония?
4. В 250,0 мл раствора гидроксида натрия содержится 5,0000 г NaOH. Чему равны титр и нормальность этого раствора?
5. Сколько миллилитров раствора хлороводородной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) следует взять для приготовления 2,0 л 0,1000 н. раствора?
6. Чему равен титр раствора хлорида калия, если при прибавлении к 20,00 мл этого раствора избытка нитрата серебра получено 0,2868 г осадка хлорида серебра?
7. До какого объема следует разбавить 1,0 л 0,5000 н. раствора серной кислоты, чтобы получить раствор с титром, равным 0,002800 г/см<sup>3</sup>?
8. Титр раствора перманганата калия равен 0,005340 г/см<sup>3</sup>. Найти титр раствора перманганата калия по оксалату аммония.

6

28. Раствор получен разбавлением 1 мл раствора хлороводородной кислоты с плотностью 1,12 г/см<sup>3</sup> водой до объема, равного 8,0 литрам.
29. Раствор хлорной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0,1 % и плотностью, равной 1 г/см<sup>3</sup>.
30. Раствор получен разбавлением 2 мл раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 % водой до объема, равного 2,0 литрам.
31. Рассчитать концентрацию ионов водорода и pH 0,05 н. раствора уксусной кислоты.
32. Рассчитать концентрацию ионов водорода, pH и pOH 0,05 н. раствора гидроксида аммония.
33. Рассчитать pH раствора, в 300 мл которого содержится 0,3 г уксусной кислоты.
34. Вычислить концентрацию водородных ионов и pH раствора уксусной кислоты с массовой долей растворенного вещества 0,1 %. Плотность раствора принять равной 1 г/см<sup>3</sup>.
35. Вычислить концентрацию ионов водорода и ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в 0,0500 М растворе ортофосфорной кислоты, рассчитать pH раствора.
36. Вычислить концентрацию ионов водорода, гидросульфид-ионов, сульфид-ионов и pH в 0,0800 М растворе сероводородной кислоты.
37. Вычислить концентрацию ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$  в 0,0100 М растворе селенистой кислоты. Рассчитать pH этого раствора.
38. Вычислить pH раствора муравьиной кислоты с массовой долей растворенного вещества 5 % (плотность раствора 1,06 г/см<sup>3</sup>).
39. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора азотистой кислоты с массовой долей растворенного вещества 1 % (плотность раствора равна 1,00 г/см<sup>3</sup>).
40. Вычислить концентрацию ионов водорода, pH и pOH раствора гидроксида аммония с массовой долей растворенного вещества 10 % ( $\rho = 0,958 \text{ г/см}^3$ ).

#### 2.2. Равновесие в буферных растворах

Пусть в растворе содержится слабая кислота HAn, частично диссоциирующая на ионы



и ее соль KAn, полностью распадается на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{An}^-$ . Такая система обладает буферным действием и pH буферных растворов меняется незначительно при разбавлении водой и добавлении умеренных количеств сильных кислот и щелочей.

В присутствии сильного электролита (соли KAn), посылающего в раствор одноименные ионы, диссоциация слабой кислоты подавляется. Поэтому концентрация

9. В 500,0 мл раствора перманганата калия содержится 0,3160 г  $\text{KMnO}_4$ . Чему равны титр и нормальность этого раствора?

10. Рассчитать молярность и нормальность раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % и плотностью  $\rho = 1,066 \text{ г/см}^3$ . Вычислить титр этого раствора.

11. Рассчитать молярность и нормальность раствора тиосульфата натрия с массовой долей растворенного вещества 1,5 %. Плотность раствора принять за единицу. Найти титр этого раствора по иоду.

12. До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,2000 н. раствора гидроксида натрия, чтобы получить раствор с  $T(\text{NaOH}) = 0,002500 \text{ г/см}^3$ ?

13. Вычислить молярность, нормальность и титр раствора с массовой долей хлорида натрия 20 % ( $\rho = 1,148 \text{ г/см}^3$ ).

14. Сколько миллилитров раствора хлороводородной кислоты с плотностью, равной 1,15 г/см<sup>3</sup> нужно взять для приготовления 10,0 л 0,05000 н. раствора?

15. Для приготовления 1,0 л раствора дихромата калия было взято 10,4000 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Найдите титр, нормальность раствора и его титр по иодиду калия.

16. Для приготовления 1,0 л раствора оксалата аммония было взято 2,4000 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Найдите титр и нормальность этого раствора.

17. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для приготовления 250,0 мл 0,1000 н. раствора? Вычислите титр полученного раствора.

18. В 1,0 литре раствора содержится 2,8640 г гидроксида калия. Чему равны нормальность раствора и его титр по серной кислоте?

19. Какую массу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для приготовления 2,0 л раствора с титром по иоду, равным 0,01500 г/мл?

20. В 500,0 мл раствора содержится 3,8260 г хлорида калия. Рассчитать титр раствора и его титр по нитрату серебра.

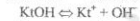
## 2. РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 2.1. Равновесие в водных растворах кислот и оснований

Кислоты – химические соединения, способные в растворах отдавать протоны; основания – вещества, способные присоединять протоны. Отдавая протон, кислота образует сопряженное с ней основание, а основание, принимая протон, образует сопряженную с ним кислоту:



Кислота Основание



Основание Кислота

концентрация анионов практически равна концентрации раствора соли  $[\text{An}^-] = C_0$ , а равновесная концентрация не распавшихся на ионы молекул HAn равна концентрации раствора слабой кислоты  $[\text{HAn}] = C_k$ . Заменяя в выражении константы диссоциации слабой кислоты

$$K(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]},$$

равновесные концентрации анионов и не распавшихся на ионы молекул концентрациями, соответственно, соли и кислоты, получим:

$$[\text{H}^+] = K(\text{HAn}) \frac{C_k}{C_0}.$$

$$\text{Водородный показатель } \text{pH} = \text{p}K(\text{HAn}) - \lg \frac{C_k}{C_0}.$$

В щелочном буферном растворе, состоящем из слабого основания KtOH, частично диссоциирующем на ионы



и соли KtAn этого основания, целиком диссоциирующей на ионы, концентрация гидроксид-ионов связана с константой диссоциации слабого основания  $K(\text{KtOH})$ , концентрациями растворов основания  $C_0$  и соли  $C_с$  соотношением

$$[\text{OH}^-] = K(\text{KtOH}) \frac{C_0}{C_с}.$$

Величина pOH такого раствора

$$\text{pOH} = \text{p}K(\text{KtOH}) - \lg \frac{C_0}{C_с}.$$

а величина водородного показателя  $\text{pH} = 14 - \text{p}K(\text{KtOH}) + \lg \frac{C_0}{C_с}$ .

**Задача.** К 250 мл раствора уксусной кислоты с массовой долей растворенного вещества 25 % и плотностью 1,035 г/см<sup>3</sup> прибавили 8,2000 г ацетата натрия и после растворения соли довели объем образовавшегося буферного раствора до 1,0 л. Рассчитать концентрацию ионов водорода и pH раствора.

**Решение.** Масса исходного раствора кислоты

$$m(\text{раствора}) = V(\text{раствора}) \rho(\text{раствора}) = 250 \cdot 1,035 = 258,75 \text{ г}.$$

Масса растворенного вещества

14

15

### Задачи

41. К 15,00 мл 0,03000 М раствора муравьиной кислоты прибавлено 12,00 мл 0,1500 М раствора формиата калия. Вычислить pH полученной смеси.  
 42. К 100,0 мл 0,1000 М раствора фтороводородной кислоты прибавлено 5,0000 г фторида натрия. Вычислить pH полученной смеси.  
 43. В 2,0 литрах раствора содержится 0,1700 г муравьиной кислоты и 18,0 г формиата калия. Вычислить pH раствора.  
 44. К 30,00 мл 0,1500 М раствора уксусной кислоты добавлено 60,00 мл 0,02800 М раствора гидроксида натрия. Вычислить pH полученного раствора.  
 45. Вычислить pH раствора, в 100,0 мл которого содержится 5,3600 г хлорида аммония и 1,7000 г гидроксида аммония.  
 46. Сколько граммов ацетата натрия следует прибавить к 0,4 л 0,1000 М раствора хлороводородной кислоты, чтобы pH раствора стал равен 4,07?  
 47. К 20,00 г раствора нитрата аммония с массовой долей растворенного вещества 1 % добавлен 1,00 мл 0,5000 М раствора аммиака. Раствор разбавлен в мерной колбе на 100,0 мл. Вычислить pH полученного раствора.  
 48. Чему равен pH раствора, если в 0,5 л воды растворить 1,0000 г муравьиной кислоты и 1,0000 г формиата калия?  
 49. Какую массу ацетата натрия следует добавить к 1,0 л 0,01000 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с pH равным 5,75?  
 50. К 15,00 мл 0,2800 М раствора гидрокарбоната натрия добавлено 20,00 мл 0,1400 М раствора гидроксида натрия. Вычислить pH полученного раствора.

### 2.3. Равновесие в растворах гидролизующихся солей

Реакции гидролиза – это обменные реакции взаимодействия солей слабых оснований или слабых кислот с водой, сопровождающиеся изменением pH раствора.

Пусть соль KtAn состоит из катиона сильного основания и аниона слабой кислоты. Она реагирует с водой по уравнению



Равновесие характеризуется константой гидролиза соли

$$K_{Г} = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]} = \frac{K(H_2O)}{K(HAn)}$$

20

Концентрация ионов водорода

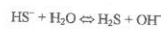
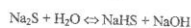
$$[H^+] = \sqrt{K(H_2O) \frac{K_2(H_2CO_3)}{C_M}} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{4,69 \cdot 10^{-11}}{0,0250}} = 4,33 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_2(H_2CO_3) + \frac{1}{2} \lg C_M = 7 + \frac{1}{2} \cdot 10,33 + \frac{1}{2} \lg 0,0250 = 11,36.$$

**Задача.** Привести уравнения гидролиза сульфида натрия в молекулярной и ионной формах. Рассчитать константы гидролиза. Вычислить степень гидролиза соли в 0,1000 М растворе. Рассчитать концентрацию ионов водорода и pH раствора.

**Решение.** Гидролиз соли описывается уравнениями:



Константы гидролиза соли равны соответственно:

$$K_{Г(1)} = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K(H_2O)}{K_2(H_2S)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-13}} = 0,04;$$

$$K_{Г(2)} = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]} = \frac{K(H_2O)}{K_1(H_2S)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,02 \cdot 10^{-7}} = 9,80 \cdot 10^{-8}.$$

Второй ступенью гидролиза можно пренебречь ввиду малого значения  $K_{Г(2)}$ . Так как  $\frac{C_M}{K_{Г(1)}} = \frac{0,1}{0,04} < 100$ , то степень гидролиза вычисляется по соотношению

$$h = \frac{-K_{Г(1)} + \sqrt{K_{Г(1)}^2 + 4K_{Г(1)}C_M}}{2C_M} = \frac{-0,04 + \sqrt{0,04^2 + 4 \cdot 0,04 \cdot 0,1}}{2 \cdot 0,1} = 0,463.$$

24

Константа гидролиза соли тем больше, чем слабее образующая ее кислота. Степень гидролиза (отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к общему их числу)

$$h = \frac{[OH^-]}{C_M}$$

$$\text{Если } \frac{C_M}{K_{Г}} > 100, \text{ то } h = \sqrt{\frac{K_{Г}}{C_M}}. \text{ В противном случае } h = \frac{-K_{Г} + \sqrt{K_{Г}^2 + 4K_{Г}C_M}}{2C_M}.$$

Так как концентрация гидроксид-ионов  $[OH^-] = h C_M$ , а из уравнения гидролиза следует равенство концентраций продуктов гидролиза  $[OH^-] = [HAn]$ , то, заменив концентрацию анионов соли равной ей молярной концентрацией раствора, получим

$$[OH^-] = \sqrt{K_{Г}[An^-]} = \sqrt{K_{Г}C_M} = \sqrt{\frac{K(H_2O)}{K(HAn)}C_M}.$$

Концентрация водородных ионов

$$[H^+] = \frac{K(H_2O)}{[OH^-]} = \sqrt{K(H_2O) \frac{K(HAn)}{C_M}}$$

Водородный показатель

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK(HAn) + \frac{1}{2} \lg C_M.$$

Пусть соль состоит из катиона слабого основания KtOH и аниона сильной кислоты HAn. Такая соль гидролизует в соответствии с уравнением



Константа гидролиза

$$K_{Г} = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]} = \frac{K(H_2O)}{K(KtOH)}$$

Степень гидролиза  $h = \frac{[H^+]}{C_M}$  связана с константой гидролиза соотношением

21

Концентрация гидроксид-ионов

$$[OH^-] = h C_M = 0,463 \cdot 0,1000 = 0,0463 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов водорода

$$[H^+] = \frac{K(H_2O)}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,0463} = 2,16 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(2,16 \cdot 10^{-13}) = 12,68.$$

### Задачи

В задачах 51–60 составить молекулярные и ионные уравнения гидролиза соли, рассчитать степень гидролиза соли, концентрацию ионов водорода и pH, исходя из данных, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

№ задачи	Исходные данные	№ задачи	Исходные данные
51	0,005 н. раствор NH <sub>4</sub> Cl	56	0,05 М раствор CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
52	0,02 М раствор NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	57	0,03 М раствор CH <sub>3</sub> COONa
53	0,2 М раствор K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	58	0,02 М раствор NaF
54	0,05 М раствор K <sub>2</sub> S	59	0,15 М раствор KNO <sub>2</sub>
55	раствор с массовой долей HCOONa 1 %, ρ = 1 г/см <sup>3</sup>	60	раствор с массовой долей NaClO 1,5 % и плотностью 1 г/см <sup>3</sup>

25

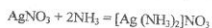
$$[\Gamma^-] = \frac{m(\text{KI})}{M(\text{KI}) \cdot V(\text{раствора})} = \frac{16,6}{166 \cdot 1,0} = 0,1000 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов ртути (II) в таком растворе

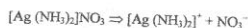
$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{K_H \cdot C_M}{[\Gamma^-]^4} = \frac{1,5 \cdot 10^{-30} \cdot 0,0100}{(0,1000)^4} = 1,5 \cdot 10^{-28} \text{ моль/л.}$$

**Задача.** Сколько моль аммиака следует добавить к 1,0 литру 0,0200 М раствора нитрата серебра, чтобы понизить равновесную концентрацию катионов серебра до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л?

**Решение.** Нитрат серебра и аммиак взаимодействуют в соответствии с уравнением



Образующееся комплексное соединение полностью диссоциирует как сильный электролит на ионы



Константа нестойкости комплексного катиона, диссоциирующего по схеме



равна

$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

Равновесные концентрации катионов  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л (по условию задачи)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = C_M(\text{комплекса}) - [\text{Ag}^+] = 0,0200 - 1 \cdot 10^{-7} \approx 0,0200$  моль/л. Равновесная концентрация лиганда

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{K_H [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{5,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,0200}{1 \cdot 10^{-7}}} = 0,1090 \text{ моль/л.}$$

Общая концентрация лиганда

$$C_M(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,1090 + 2 \cdot 0,0200 = 0,1490 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, к литру раствора следует добавить 0,1490 моль аммиака.

28

$$c_H(\text{HCl})/V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M^3(\text{CaCO}_3)} + c_H(\text{NaOH})/V(\text{NaOH}),$$

$$c_H(\text{NaOH}) = 1000 \frac{T(\text{NaOH})}{M^3(\text{NaOH})},$$

$$c_H(\text{HCl})/V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M^3(\text{CaCO}_3)} + 1000 \frac{T(\text{NaOH})/V(\text{NaOH})}{M^3(\text{NaOH})},$$

следовательно,

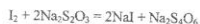
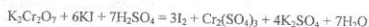
$$m(\text{CaCO}_3) = \left\{ c_H(\text{HCl})/V(\text{HCl}) - 1000 \frac{T(\text{NaOH})/V(\text{NaOH})}{M^3(\text{NaOH})} \right\} M^3(\text{CaCO}_3),$$

$$m(\text{CaCO}_3) = \left( 0,1022 \cdot 0,040 - \frac{0,004040 \cdot 10,50}{40} \right) 50 = 0,1514 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{навески})} \cdot 100 = \frac{0,1514 \cdot 100}{0,2511} = 60,28 \text{ \%}.$$

**Задача.** К навеске дихромата калия массой 0,1275 г добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 22,85 мл раствора тиосульфата натрия. Найти нормальность раствора тиосульфата натрия.

**Решение.** В процессе титрования протекают реакции



Количество израсходованного тиосульфата натрия равно числу моль прореагировавшего дихромата калия

$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M^3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = c_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$c_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M^3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)},$$

48

## Задачи

61. В 250 мл раствора содержится 0,1000 г  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  и 1,0000 г иодида калия. Вычислить равновесные концентрации ионов в растворе.

62. К 100,0 мл 0,0100 М раствора нитрата ртути (II) добавили 50,00 мл 0,1000 М раствора тиоцианата аммония. Вычислить равновесные концентрации ионов, учитывая, что в растворе преобладает комплекс  $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$ .

63. К 25,00 мл 0,0200 М раствора хлорида ртути (II) прибавили 0,2000 г хлорида натрия. Вычислить равновесные концентрации ионов в растворе, если известно, что образуется комплекс  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ .

64. Из 4,0000 г нитрата ртути (II) и 8,0000 г хлорида калия приготовили 250,0 мл раствора. Вычислить равновесные концентрации ионов в растворе, если известно, что образуется комплекс  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ .

65. Вычислить равновесные концентрации ионов в 0,0500 М растворе комплексного соединения  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ , в 0,5 л которого содержится, кроме того, 7,9000 г тиосульфата натрия.

66. Вычислить равновесные концентрации ионов в 0,0100 М растворе комплексного соединения  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , концентрация гидроксида аммония в котором равна 0,0500 моль/л.

67. Вычислить концентрацию ионов кобальта (II) в растворе, содержащем 0,0100 моль/л хлорида кобальта (II) и 1,0000 моль/л гидроксида аммония.

68. Сколько граммов цианида калия необходимо добавить к 1,0 л 0,0001 М раствора нитрата серебра, чтобы снизить концентрацию ионов серебра в растворе до  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л?

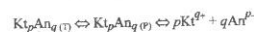
69. Сколько моль гидроксида аммония необходимо добавить к 1,0 л 0,0250 М раствора сульфата кадмия, чтобы равновесная концентрация катионов кадмия стала равной  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л? Состав комплекса  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

70. К 100,0 мл 0,0010 М раствора нитрата ртути (II) добавили 100,0 мл 0,6000 М раствора тиоцианата аммония. Вычислить равновесную концентрацию ионов ртути (II), учитывая, что в растворе преобладает комплекс  $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$ .

## 1. РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 4.1. Равновесие в насыщенных растворах труднорастворимых электролитов

Между осадком и насыщенным раствором сильно труднорастворимого электролита  $\text{K}_p\text{A}_q$  устанавливается равновесие. В растворе, не содержащем других электролитов, он диссоциирует по схеме



29

$$c_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0,1275}{49,1 \cdot 0,02285} = 0,1136 \text{ моль/л.}$$

## Задачи

91–100. Рассчитать и построить кривую титрования раствора слабой кислоты (91–95) или слабого основания (96–100) раствором гидроксида натрия (91–95) или раствором хлороводородной кислоты (96–100) той же концентрации. Выполнить расчет концентрации ионов водорода и pH раствора, к которому добавили титрант в количестве 0; 10; 50; 99,9; 100,0; 100,1 % от эквивалентного.

Указать пределы скачка кривой титрования, подобрать два индикатора, обосновав их выбор. Какие окраски приобретает раствор с каждым из выбранных индикаторов при добавлении к нему титранта в количестве 99,9 и 100,1 % от эквивалентного?

Числовые данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ задачи	Константа диссоциации $K$ (кислоты)	Концентрация раствора $C_M$ , моль/л	№ задачи	Константа диссоциации $K$ (кислоты)	Концентрация раствора $C_M$ , моль/л
91	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,10	96	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,10
92	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,05	97	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,05
93	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,10	98	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,10
94	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,20	99	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,20
95	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,10	100	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,05

В задачах 101–110 рассчитать значения потенциалов окислительно-восстановительных систем в растворах восстановителей (окислителей) при добавлении к ним окислителей (восстановителей) в количестве 99,9, 100,0 и 100,1 % от эквивалентного (область скачка кривой и положение точки эквивалентности).

101. При титровании 0,1000 н. раствора соли железа (II) 0,1000 н. раствором соли церия (IV).

102. При титровании 0,0800 н. раствора сульфата железа (II) 0,0800 н. раствором перманганата калия при pH = 0.

103. При титровании 0,1000 н. раствора сульфата железа (II) 0,1000 н. раствором перманганата калия при pH = 0.

49

127. На титрование 25,00 мл раствора, приготовленного растворением 0,0902 г стандартного образца сплава железа в 250,00 мл раствора кислоты, израсходовали 23,80 мл раствора перманганата калия. Рассчитать эквивалентную и молярную концентрации раствора перманганата калия, если известно, что образец содержит 9 % железа.

128. К 10,00 мл 0,05000 н. раствора дихромата калия добавили избыточное количество серной кислоты и иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовали 12,50 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитать нормальность и титр раствора тиосульфата натрия.

129. Навеску образца, содержащего нитрит натрия, равную 1,6900 г, растворили в мерной колбе вместимостью 200,00 мл. К 20,00 мл этого раствора прилили 30,00 мл подкисленного 0,1000 н. раствора перманганата калия. На титрование остатка перманганата калия израсходовали 10,00 мл 0,2000 н. раствора щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ . Найти массовую долю нитрита натрия в образце.

130. Серу в сульфиде марганца определяли следующим образом: 0,0762 г сульфида марганца разлагали хлороводородной кислотой. Выделившийся при этом сероводород пропускали через склянку с 50,00 мл 0,0500 н. раствора иода. Найти массовую долю сульфид-иона в образце, если на титрование остатка иода израсходовали 21,50 мл 0,0500 н. раствора тиосульфата натрия.

131. На титрование раствора хлорида кадмия при pH = 9,3 в присутствии индикатора хромогена темно-синего израсходовали 18,80 мл 0,0500 М раствора комплексона III. Рассчитать массу кадмия (II) в анализируемом растворе.

132. Навеску хлорида магния, равную 0,5671 г, растворили в мерной колбе емкостью 100,00 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовали 11,70 мл 0,05000 М раствора комплексона III. Рассчитать массовую долю хлорида магния в образце соли.

133. На титрование раствора хлорида кальция, pH которого равен 12, израсходовали 18,80 мл 0,05000 М раствора комплексона III в присутствии индикатора мурексида. Найти массу кальция в растворе.

134. Из навески соли алюминия массой 1,8020 г приготовили 250,00 мл раствора. К 25,00 мл этого раствора прибавили 25,00 мл 0,1000 М раствора комплексона III. На обратное титрование израсходовали 15,00 мл 0,1000 М раствора сульфата цинка. Найти массовую долю алюминия в образце.

135. Титр раствора комплексона III по карбонату кальция равен 0,001000 г/мл. Рассчитать общую жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента равной половине молярной массы кальция, если на титрование 100,00 мл пробы в присутствии индикатора хромогена темно-синего расходуются 15,00 мл этого раствора.

136. На титрование 100,00 мл воды в присутствии индикатора хромогена темно-синего израсходовали 12,10 мл 0,01000 М раствора комплексона III. Выразить жесткость воды (ммоль/л), принимая молярную массу эквивалента равной половине молярной массы катиона металла (II).

52

137. Из навески сульфата, равной 1,4000 г, приготовили 250,00 мл раствора. К пробе этого раствора объемом 25,00 мл прибавили 25,00 мл 0,1000 М раствора хлорида бария, осадок отфильтровали. На титрование фильтра израсходовали 10,00 мл 0,05000 М раствора комплексона III. Найти массовую долю сульфат-иона в образце.

138. Из 1.1800 г кристаллогидрата  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  приготовили раствор в мерной колбе вместимостью 250,00 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора расходуются 16,50 мл раствора комплексона III. Вычислить молярную концентрацию раствора комплексона III.

139. К раствору, содержащему катионы кобальта (II), прибавили аммиачную буферную смесь и 30,00 мл 0,01000 М раствора комплексона III. На титрование остатка комплексона III израсходовали 19,00 мл 0,01000 М раствора соли цинка. Определить массу катиона кобальта (II) в растворе.

140. Навеску соли магния массой 0,6213 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,00 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора израсходовали 20,20 мл 0,05000 М раствора комплексона III. Определить массовую долю магния в соли.

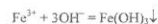
## 7. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

### 7.1. Расчет объема раствора осадителя

Основная задача операции осаждения – количественно перевести в осадок определяемый компонент. Полноту осаждения можно регулировать, выбирая количество осадителя и условия осаждения. Количество осадителя, требующееся для практически полного осаждения, вычисляется по уравнению реакции образования труднорастворимого соединения. При этом, для более полного осаждения определяемого компонента к анализируемому раствору добавляют обычно не эквивалентное количество, а избыток осадителя. В практике гравиметрических определений употребляется не более, чем 50 % избыток осадителя.

**Задача.** Рассчитать объем 0,5000 М раствора гидроксида натрия, необходимый для осаждения гидроксида железа (III) из навески 0,1140 г, содержащей 89 % оксида железа (III).

**Решение.** После растворения навески в кислоте катионы железа (III) осаждают действием гидроксид-ионов (то есть действием щелочи)



Масса оксида железа (III) в навеске

$$m(Fe_2O_3) = \frac{m(\text{навески}) \alpha(Fe_2O_3)}{100} = \frac{0,1140 \cdot 89}{100} = 0,1015 \text{ г.}$$

53

Массовая доля серебра

$$\alpha(Ag) = 100 \cdot \frac{m(Ag)}{m(\text{навески})} = 100 \cdot \frac{0,3172}{0,5000} = 63,2 \%$$

### Задачи

141. Какой объем раствора хлороводородной кислоты с массовой долей растворенного вещества 34 % ( $\rho = 1,17 \text{ г/мл}$ ) потребуется для осаждения серебра в виде хлорида серебра из 2,0000 г сплава, содержащего 22 % серебра, при использовании полнотного объема раствора осадителя?

142. Какой объем раствора гидроксида натрия с массовой долей растворенного вещества 20 % ( $\rho = 1,219 \text{ г/мл}$ ) нужно взять для осаждения гидроксида железа (III) из навески сульфата железа (III), равной 0,4384 г, растворенной в воде?

143. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей растворенного вещества 17,7 % ( $\rho = 1,190 \text{ г/мл}$ ) требуется для полного осаждения 0,1000 г иона кальция?

144. Навеску кристаллогидрата состава  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  массой 0,4162 г растворили в воде. Какой объем 2,00 н. раствора серной кислоты нужно взять для полного осаждения ионов бария из раствора?

145. Вычислить, сколько граммов катионов бария было потеряно при промывании осадка хромата бария 120,0 мл воды, если промывная вода насыщалась хроматом бария на 50 %?

146. Осадок сульфида кадмия промыли 250,0 мл воды. Определить потери иона кадмия при промывании, если промывная вода насыщалась сульфидом кадмия на 20 %.

147. Сколько граммов катионов серебра перейдет в раствор, если осадок хлорида серебра промыть: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл 0,01000 М раствора хлорида натрия?

148. Осадок хромата стронция промыли 200,0 мл воды. Определить потери стронция (в граммах) при промывании.

149. Сколько граммов оксалата кальция  $CaC_2O_4$  растворится при промывании осадка: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл раствора оксалата аммония с массовой долей растворенного вещества 2 % ( $\rho = 1,000 \text{ г/мл}$ )?

150. Вычислить потери свинца (в граммах) при промывании осадка хлорида свинца (II) 300,0 мл воды. При промывании вода насыщалась хлоридом свинца (II) на 30 %.

151. Сколько граммов оксалата магния  $MgC_2O_4$  растворится при промывании осадка: а) 100,0 мл воды; б) 100,0 мл раствора, в котором содержится 0,0100 г оксалата натрия  $Na_2C_2O_4$ ?

152. Сколько граммов гидроксида железа (III) растворится при промывании осадка: а) 150,0 мл воды; б) 100,0 мл 0,0500 М раствора гидроксида аммония?

56

153. Осадок, содержащий 0,3000 г карбоната кальция, промыли 300,0 мл 0,2000 н. раствора карбоната натрия. Рассчитать потери иона кальция (в процентах) при промывании осадка.

154. Сколько граммов сульфата бария растворяется при промывании осадка: а) 250,0 мл воды; б) 250,0 мл раствора, содержащего 0,8300 г сульфата аммония?

155. Сколько граммов гидроксида алюминия перейдет в раствор, если осадок  $Al(OH)_3$  промыть: а) 125 мл воды; б) 126 г раствора гидроксида аммония с массовой долей  $NH_4OH$  5 %?

При решении задач 156–171 использовать расчетное значение гравиметрического фактора F.

156. Органический инсектицид окислили кислородом и получили растворимый в воде хлорид. После этого хлорид-ион осадили в виде хлорида серебра. При этом из 0,5000 г инсектицида получили 0,0772 г хлорида серебра. Рассчитать массовую долю хлора в инсектициде.

157. Вычислить массовую долю кобальта в сплаве, если из образца массой 0,2100 г после осаждения кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом получили осадок  $Co_2O_3$  массой 0,1012 г.

158. Какую навеску железного купороса  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  следует взять для определения в нем железа в виде оксида железа (III), чтобы масса гравиметрической формы составляла 0,7000 ... 0,8000 г?

159. Навеску смеси хлорида калия и нитрата аммония массой 0,3636 г, растворили в воде. Вычислить массовую долю хлорида калия в смеси, если после соответствующей обработки получили 0,2675 г хлорида серебра.

160. Вычислить навеску сульфата натрия, взятую для анализа, если степень чистоты анализируемого вещества 90 %, а масса гравиметрической формы сульфата бария 0,3871 г.

161. Навеску органического соединения массой 0,4004 г озолили, и золу растворили в колбе вместимостью 200,00 мл. Из 20,00 мл раствора получили 0,1982 г осадка состава  $(NH_4)_2PO_4 \cdot 12MoO_3$ . Найти массовую долю фосфора в анализируемом веществе.

162. Из навески криолита массой 0,4525 г получили 0,2004 г оксида алюминия. Вычислить массовую долю гексафтороалюмината натрия  $Na_2[AlF_6]$  в криолите.

163. Из навески суперфосфата массой 0,5302 г получили 0,3244 г дифосфата магния  $Mg_2P_2O_7$ . Рассчитать массовую долю фосфора в суперфосфате.

164. Из навески куприта массой 0,1546 г, содержащей оксид меди (I), получили осадок оксихинолината меди (II)  $Cu(C_8H_6ON)_2$ . Масса осадка равна 0,1008 г. Рассчитать массовую долю оксида меди (I) в руде.

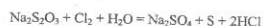
165. Навеску алюмокалиевых квасцов состава  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  массой 2,6712 г поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл, растворили в воде и довели объем до метки. Из пробы раствора объемом 20,00 мл получили 0,2680 г сульфата бария. Рассчитать массовую долю алюминия в образце.

57

166. Из навески цемента массой 1,5162 г получили 0,2105 г дифосфата магния  $Mg_2P_2O_7$ . Рассчитать массовую долю оксида магния в цементе.

167. Образец сплава, содержащего серебро, массой 0,2216 г растворили в азотной кислоте. Катионы серебра осадили в виде хлорида серебра. Масса осадка составила 0,2042 г. Рассчитать массовую долю серебра в сплаве.

168. Растворенный в воде тиосульфат натрия окислили хлором. Уравнение окислительно-восстановительной реакции имеет вид



Серу отделили, к раствору, содержащему сульфат натрия, добавили избыток хлорида бария. Осадок отмыли от примесей, высушили, прокаляли. Масса прокаленного осадка сульфата бария равна 0,3062 г. Рассчитать массу тиосульфата натрия.

169. Из раствора хлорида магния получили осадок оксихинолината магния  $Mg(C_8H_6ON)_2$  массой 0,3412 г. Рассчитать массу растворенного хлорида магния.

170. Навеску известняка массой 0,5188 г растворили в хлороводородной кислоте. Нерастворившийся осадок промыли водой и отделили фильтрованием. К фильтрату добавили оксалат аммония. Кислоту нейтрализовали аммиаком. Осадок оксалата кальция отмыли от примесей, высушили и прокаляли. Масса гравиметрической формы, оксида кальция  $CaO$  0,2449 г. Рассчитать массовую долю карбоната кальция в известняке.

171. Какую навеску кристаллогидрата  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  следует взять, чтобы посредством ряда последовательных операций: растворения в воде, подкисления серной кислотой, окисления пероксидом водорода, осаждением аммиаком, отделения осадка от раствора, его отмывки от примесей, высушивания и прокаливания получить осадок оксида железа (III) массой 0,4100 ... 0,4200 г?

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический анализ. – М.: Высш. шк., 1989.
2. Сборник задач по аналитической химии. / Под ред. В.Ф. Тороповой. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1987.
3. Добрышин К.Д., Окунев А.С., Покровская М.В. Основные свойства элементов и их соединений. Таблицы 1–17: Метод. указания по общей, неорганической и аналитической химии для студентов всех спец. – СПб.: СПбТИХП, 1994.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

##### Варианты контрольных заданий

Номер варианта	Номера задач									
	1	40	47	51	61	99	139	141	156	157
01	1	40	47	51	61	99	139	141	156	157
02	2	39	42	53	62	100	136	143	157	158
03	3	38	44	55	63	91	133	145	158	159
04	4	37	43	57	64	92	130	147	159	160
05	5	36	41	59	65	98	127	149	160	161
06	6	35	45	52	71	97	124	151	161	162
07	7	34	46	54	72	93	121	153	162	163
08	8	33	49	56	73	95	118	155	163	164
09	9	32	48	58	74	96	115	142	164	165
10	10	31	50	60	75	94	112	144	165	166
11	11	30	49	52	81	108	138	146	166	167
12	12	29	48	54	82	104	135	148	167	168
13	13	28	47	57	83	106	132	150	168	169
14	14	27	46	60	84	102	129	152	169	170
15	15	26	45	58	85	110	126	154	170	171
16	16	25	50	53	66	93	123	141	171	172
17	17	24	48	59	67	91	120	144	172	173
18	18	23	46	51	68	92	117	147	173	174
19	19	22	44	52	69	99	114	150	174	175
20	20	21	42	56	70	98	111	153	175	176
21	1	22	41	57	76	94	110	155	176	177
22	3	24	43	54	77	100	135	152	177	178
23	5	26	45	53	78	95	130	149	178	179
24	7	28	47	55	79	97	125	146	179	180
25	9	30	49	60	80	96	120	143	180	181
26	11	32	42	51	86	109	115	141	181	182
27	13	34	44	52	87	107	139	142	182	183
28	15	36	46	59	88	105	124	143	183	184
29	17	38	48	57	89	103	129	145	184	185
30	19	40	50	54	90	101	124	146	185	186
31	2	21	41	51	61	92	119	147	186	187
32	4	23	42	52	63	94	114	144	187	188
33	6	25	43	59	79	96	138	148	188	189
34	8	27	44	58	80	98	133	150	189	190
35	10	29	45	53	85	108	128	152	190	191
36	12	31	46	54	64	100	123	155	191	192
37	14	33	47	60	62	91	118	149	192	193
38	16	35	48	51	77	99	113	154	193	194
39	18	37	49	57	78	93	137	151	194	195
40	20	39	50	52	89	106	132	141	195	196
41	20	40	49	60	69	97	127	155	196	197
42	19	38	47	59	65	95	122	142	197	198