МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Сборник задач

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по программе бакалавриата по направлениям подготовки
18.03.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»,
19.03.01 «Биотехнология», 20.03.01 «Техносферная безопасность»,
22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
22.03.02 «Металлургия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2016

УДК 543.06(076.1)
ББК 24.4я73-4
Х463

А в т о р ы:
В. И. Кочеров, С. Ю. Сараева, И. С. Алямовская,
Н. Е. Дариенко, Е. Л. Герасимова, Н. Н. Малышева

Под общей редакцией *С. Ю. Сараевой*

Р е ц е н з е н т ы:
кафедра физики и химии
Уральского государственного экономического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *Н. Ю. Стожко*);
Г. В. Харина, кандидат химических наук, доцент
(Российский государственный профессионально-педагогический университет)

Н а у ч н ы й р е д а к т о р
А. И. Матерн, доктор химических наук, профессор

Химические и физико-химические методы анализа : сб. задач :
Х463 [учеб. пособие] / [В. И. Кочеров и др. ; под общ. ред. С. Ю. Сараевой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 208 с.

ISBN 978-5-7996-1860-5

В учебном пособии кратко изложены основные положения химических (гравиметрия и титриметрия) и инструментальных (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, молекулярно-абсорбционная спектроскопия, ААС, АЭС, РСА) методов анализа, даны термины и определения, основные расчетные формулы и уравнения реакций. Приведены примеры решения задач и предложены типовые задачи для самостоятельной подготовки студентов по дисциплинам «Аналитическая химия», «Физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы контроля среды обитания», «Аналитическая химия и инструментальные методы анализа», «Методы контроля и анализа веществ».

Для студентов Химико-технологического института, Института материаловедения и металлургии и Института фундаментального образования УрФУ.

УДК 543.06(076.1)
ББК 24.4я73-4

ISBN 978-5-7996-1860-5
© Уральский федеральный университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений и обозначений 4

Предисловие 8

1. Способы выражения концентрации.
Расчет массы навески. Задачи на разбавление 11

2. Химические методы анализа 24
2.1. Гравиметрический (весовой) анализ 24
2.2. Титриметрические методы анализа 34
2.2.1. Кислотно-основное титрование 37
2.2.2. Окислительно-восстановительное титрование 56
2.2.3. Комплексонометрическое титрование 79

3. Физико-химические методы анализа 100
3.1. Электрохимические методы анализа 102
3.1.1. Потенциометрические методы 104
3.1.2. Вольтамперометрические методы 115
3.1.3. Кулонометрические методы 130
3.2. Спектральные методы анализа 140
3.2.1. Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии ... 141
3.2.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия 145
3.2.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия 161
3.2.4. Рентгеноспектральный анализ 177

Приложения 192

Список рекомендуемой литературы 205

Список используемой литературы 206

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия
АВ — анализируемое вещество
АС — аналитический сигнал
АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия
ВА — вольтамперометрия
ВФ — весовая форма
ВЭ — водородный электрод
ИВА — инверсионная вольтамперометрия
ИК — инфракрасное (излучение)
ИСЭ — ионо-селективный электрод
конц. — концентрированная (кислота)
КСТ — конец скачка титрования
КТТ — конечная точка титрования
КЭ — каломельный электрод
МАС — молекулярно-абсорбционная спектроскопия
Ме — металл
НКЭ — насыщенный каломельный электрод
НСТ — начало скачка титрования
н. у. — нормальные условия
ОВ — определяемое вещество
О-В — окислительно-восстановительное (титрование)
ОВР — окислительно-восстановительная реакция
ОЖ — общая жесткость воды
отн. — относительно
ОФ — осаждаемая форма
ПР — произведение растворимости
РАС — рентгеновская абсорбционная спектроскопия
РКЭ — ртутный капающий электрод

РО — реагент-осадитель
РСА — рентгеноспектральный анализ
РЭ — рабочий электрод
СВЭ — стандартный водородный электрод
СтЭ — стеклянный электрод
ТЭ — точка эквивалентности
УФ — ультрафиолетовое
ФХМА — физико-химические методы анализа
ХГЭ — хингидронный электрод
ХСЭ — хлоридсеребряный электрод
ЭДС — электродвижущая сила (гальванического элемента)
ЭДТА — этилендиаминтетраацетат натрия
ЭДТУ — этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭМА — электрохимические методы анализа
ЭС — электрод сравнения
a — активность, моль/дм^3
A — оптическая плотность
Å — единица измерения длины волны (1 Å = 10^{-10} м)
c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с)
C — молярная концентрация, моль/дм^3
$C_{1/2}$ — молярная концентрация эквивалента, моль/дм^3
$C_{масс}$ — массовая концентрация, г/дм^3
D — коэффициент диффузии, см^2/с (в полярографии)
D — дисперсия прибора (в спектральных методах)
d — межплоскостное расстояние в кристалл-анализаторе, нм
e^- — электрон
E — потенциал, В (в О-В титровании и потенциометрии)
$E_{1/2}$ — потенциал полуволны, В
E — энергия кванта излучения, эВ (в спектральных методах)
F — постоянная Фарадея (96485 Кл/моль)
$F_{гр}$ — гравиметрический фактор
f, % — степень оттитрованности
f — коэффициент активности
h — высота полярографической волны, мм (в полярографии)

h — постоянная Планка ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, в спектральных методах)

I — ток, А, мА, мкА (в электрохимических методах)

I_d — предельный диффузионный ток, А, мА, мкА

I — интенсивность излучения (в спектральных методах)

K_a — константа кислотной диссоциации

K_b — константа основной диссоциации

$K_{нест}$ — константа нестойкости комплексного соединения

l — длина оптического пути, см

m — масса, г, мг, мкг

M — молярная масса вещества, г/моль

$M_{1/2}$ — молярная масса эквивалента вещества, г/моль

n — число электронов

N — число импульсов излучения в секунду

P — парциальное давление, атм.

pH — показатель кислотности среды

pT — показатель титрования индикатора

Q — количество электричества, Кл

R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$)

S — растворимость, г/дм^3 (в гравиметрии)

S — почернение линии (в АЭС-анализе)

T — температура в градусах Кельвина, К

T — пропускание, б/разм. или % (в спектральных методах)

T — титр раствора, г/см^3 (способ выражения концентрации)

$T_{A/B}$ — титр раствора А по определяемому веществу В, г/см^3

U — ускоряющее напряжение, В

V — объем раствора, см^3, дм^3

$V_м$ — молярный объем любого газа при н. у. (22,4 дм^3)

Y^{4-} — анион ЭДТА ($C_{10}H_{12}N_2O_8^{4-}$)

$1/z$ — фактор эквивалентности

α_Y — молярная доля свободной формы аниона Y^{4-}

α_{Me} — молярная доля свободной формы иона металла

β — константа устойчивости комплексного соединения

ΔpH — интервал перехода окраски индикатора

ε — молярный коэффициент поглощения, $дм^3 \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$

η — выход по току, %

θ — угол падения рентгеновских лучей на плоскость кристалла, °

λ — длина волны излучения, нм, Å, ед. X ($1\ X = 1{,}00206 \cdot 10^{-13}$ м)

μ — массовый коэффициент поглощения, $см^2/г$

ν — количество вещества, моль

$\nu_{1/z}$ — количество эквивалента вещества, моль

ν — частота излучения, Гц (в спектральных методах)

ν' — волновое число, $с^{-1}$

π — буферная емкость, $моль/дм^3$

ρ — плотность раствора, $г/дм^3$

τ — время электролиза (в кулонометрии), с

τ — период капания ртутной капли (в полярографии), с

ω — массовая доля вещества, %

ПРЕДИСЛОВИЕ

Решение задач на вычисление результатов аналитических определений составляет неотъемлемую часть учебного процесса при изучении аналитической химии, поскольку является важнейшей предпосылкой закрепления теоретических основ того или иного метода анализа. Успешное решение задач возможно лишь при осознанном восприятии теоретических принципов метода анализа.

В учебном пособии представлены задачи, отражающие методы анализа, изучение которых предусмотрено программами учебных дисциплин «Аналитическая химия», «Физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы контроля среды обитания», «Аналитическая химия и инструментальные методы анализа», «Методы контроля и анализа веществ» для студентов технологических специальностей Химико-технологического института, Института материаловедения и металлургии, Института фундаментального образования УрФУ.

В первом разделе рассмотрены основные способы выражения концентрации, формулы, законы и термины, которые используются в следующих разделах пособия.

В раздел «Химические методы анализа» помещены задачи по гравиметрии и титриметрическим методам анализа: кислотно-основному, окислительно-восстановительному и комплексонометрическому титрованию. В разделе «Физико-химические методы анализа» отражены электрохимические методы (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия); молекулярно-абсорбционный анализ; атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и рентгеноспектральный анализ.

В настоящем пособии подробно рассматриваются общие принципы и приемы вычислений результатов аналитических определений. В химических и в некоторых физико-химических методах ана-

литические расчеты облегчает составление химических уравнений реакций в ионном или ионно-электронном виде. Следует иметь в виду, что стехиометрия присутствует на всех этапах эксперимента, и вещества реагируют между собой в строго эквивалентном соотношении. Применение вычислений справедливо для необратимых реакций, т. е. для реакций, идущих практически до конца. Для обратимых реакций в расчетах используется константа равновесия реакции.

Делать промежуточные вычисления масс реагирующих веществ нет никакой необходимости. Классический пример — определение содержания $CaCO_3$ методом перманганатометрического титрования. В этом случае пробу растворяют в кислоте, ионы кальция осаждают оксалатом аммония, и после фильтрации и промывки оксалат кальция растворяют в серной кислоте. Сульфат кальция выпадает в осадок, а в растворе появляется щавелевая кислота в количестве, эквивалентном содержанию кальция.

$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$ (растворение $CaCO_3$),

$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$ (осаждение CaC_2O_4),

$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + H_2C_2O_4$ (перевод в раствор $H_2C_2O_4$).

Щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Уравнение титрования целесообразней записывать в ионном виде:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

Количественное соотношение ионов кальция и оксалата в соли CaC_2O_4 равно 1 : 1, но оксалат-ион при реакции отдает перманганату два электрона, следовательно, молярные массы эквивалентов оксалата и карбоната кальция равны их молекулярным массам, деленным на 2. Вычисление массы карбоната кальция проводят непосредственно по формуле, применяемой при прямом титровании.

В физических и физико-химических методах анализа, основанных на принципах взаимодействия материи и энергии, аналитический сигнал связан с измерением интенсивности определенных физических свойств анализируемых веществ, проявляющихся под воздействием физических явлений или химических реакций. Здесь следует иметь в виду возможность наложения аналитических сигналов при проявлении определенных физических свойств анализируемых веществ, включающих в свой состав несколько химических элементов или их соединений. В условии задачи, как правило, предусмотрена возможность разделения интенсивностей аналитических сигналов отдельных элементов. Глубокое освоение теоретических основ метода позволяет это сделать.

Например, при электрохимическом осаждении двух элементов на катоде определяется суммарное количество электричества, затраченное на их восстановление. Но, зная суммарную массу выделившегося осадка, легко вычислить содержание каждого элемента в отдельности. Следует только правильно определить их электрохимические эквиваленты.

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ. РАСЧЕТ МАССЫ НАВЕСКИ. ЗАДАЧИ НА РАЗБАВЛЕНИЕ

Концентрация — величина, характеризующая количественное содержание вещества в растворе. В практике аналитической химии используют следующие способы выражения концентрации растворов:

1. *Молярная концентрация* (C, моль/дм^3) — величина, измеряемая количеством растворенного вещества в 1 дм^3 раствора:

$$C = \frac{\nu}{V},$$

где V — объем раствора (дм^3); ν — количество вещества (моль), которое можно выразить через массу вещества (m, г) и его молярную массу (M, г/моль):

$$\nu = \frac{m}{M}.$$

Моль — количество вещества системы, содержащей столько же реальных или условных частиц, сколько содержится атомов в углероде (C^{12}) массой 0,012 кг. 1 моль вещества соответствует *постоянной Авогадро* $N_A = 6{,}02322 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ — числу частиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.) в 1 моле.

2. *Молярная концентрация эквивалента вещества* ($C_{1/z}$, моль/дм^3) — количество эквивалентов вещества ($\nu_{1/z}$, моль) в 1 дм^3 раствора:

$$C_{1/z} = \frac{\nu_{1/z}}{V},$$

где $1/z$ — фактор эквивалентности, показывающий, какая доля молекулы соответствует одному эквиваленту (величина безразмерная); значение z определяется числом протонов H^+ (в кислотно-основных реакциях) или числом электронов (в окислительно-восстановительных реакциях), каким-либо образом эквивалентных (соответствующих) молекуле данного вещества.

Эквивалент — это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях присоединяет (или отдает) один ион H^+ или OH^-, в ОВР принимает (или отдает) один электрон, реагирует с одним атомом водорода или с одним эквивалентом другого вещества.

Молярная концентрация эквивалента и количество эквивалентов вещества можно вычислить соответственно по уравнениям:

$$C_{1/z} = z \cdot C \quad \text{и} \quad \nu_{1/z} = z \cdot \nu.$$

Молярная концентрация эквивалента вещества ($C_{1/z}$, моль/л) ранее носила название *нормальность* (N, н.).

3. *Массовая концентрация* ($C_{масс}$, г/дм^3) — массовое содержание растворенного вещества (m, г) в 1 дм^3 раствора:

$$C_{масс} = \frac{m}{V} \quad \text{или} \quad C_{масс} = C \cdot M.$$

4. *Титр.*

а. Титр раствора (T, г/см^3) — массовое содержание растворенного вещества (m, г) в 1 см^3 раствора:

$$T = \frac{m}{V} \cdot 10^{-3} \quad \text{или} \quad T = C \cdot M \cdot 10^{-3}.$$

б. Титр раствора А *по определяемому веществу* В ($T_{A/B}$, г/см^3) — это масса определяемого вещества В, эквивалентная 1 см^3 раствора А:

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} \cdot 10^{-3}$$

или

$$T_{A/B} = C_{1/z\,A} \cdot M_{1/z\,B} \cdot 10^{-3},$$

где $C_{1/z\text{A}}$ и V_A — молярная концентрация эквивалента (моль/дм^3) и объем (дм^3) раствора А соответственно; $M_{1/z\text{B}}$ и m_B — молярная масса эквивалента (г/моль) и масса (г) вещества В соответственно.

Молярная масса эквивалента вещества связана с его молярной массой соотношением

$$M_{1/z} = \frac{1}{z} \cdot M.$$

5. *Массовая доля* определяемого компонента в растворе и в навеске (ω, %) рассчитывается, соответственно, по формулам:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\,\% \quad \text{и} \quad \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\,\%.$$

Массу раствора можно вычислить как

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V \quad \text{или} \quad m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ля}} + m_{\text{в-ва}},$$

где ρ и V — плотность (г/дм^3) и объем раствора (дм^3) соответственно; $m_{\text{р-ля}}$ и $m_{\text{в-ва}}$ — массы растворителя и растворенного вещества соответственно.

Расчет массы навески ($m_{\text{нав}}$, г) для приготовления раствора с определенной молярной концентрацией:

$$m_{\text{нав.}} = C \cdot V_\text{к} \cdot M \cdot 10^{-3},$$

где $V_\text{к}$ — объем мерной колбы (см^3).

Расчет массы навески для приготовления раствора с определенной молярной концентрацией эквивалента:

$$m_{\text{нав}} = C_{1/z} \cdot V_\text{к} \cdot M_{1/z} \cdot 10^{-3}.$$

При разбавлении или смешивании растворов разных концентраций выполняется *закон сохранения количества* (*или количества эквивалентов*) *вещества*:

$$(CV)_1 = (CV)_2 \quad \text{или} \quad (C_{1/z} \cdot V)_1 = (C_{1/z} \cdot V)_2,$$

где индексы 1 и 2 соответствуют состояниям системы до и после разбавления (или смешивания) соответственно.

Примеры решения задач

Пример 1. До какого объема следует разбавить 1 дм^3 раствора дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,500 моль/дм^3, чтобы получился раствор с титром 0,010 г/см^3?

Решение. При разбавлении сохраняется количество эквивалентов вещества, т. е. $(C_{1/z} \cdot V)_1 = (C_{1/z} \cdot V)_2$.

Откуда $V_2 = \dfrac{(C_{1/z} \cdot V)_1}{C_{1/z2}}$.

Исходная молярная концентрация эквивалента дихромата калия равна 0,500 моль/дм^3. Молярную концентрацию эквивалента дихромата калия $C_{1/z2}$ вычисляют из титра раствора, полученного после разбавления:

$$C_{1/z2} = \frac{T_2 \cdot 10^3}{M_{1/z}}.$$

В ОВР z определяют числом электронов, участвующих в процессе окисления/восстановления. Для дихромата калия $z = 6$, так как в восстановлении дихромат-ионов по уравнению реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

принимают участие 6 электронов.

$$M_{1/z K_2Cr_2O_7} = \frac{294,2}{6} = 49,0333 \text{ г/моль}.$$

В итоге объем V_2 равен:

$$V_2 = \frac{C_{1/z1} \cdot V_1 \cdot M_{1/z}}{T_2 \cdot 10^3} = \frac{0,500 \cdot 1 \cdot 49,0333}{0,010 \cdot 10^3} = 2,45 \text{ дм}^2.$$

Ответ: раствор следует разбавить до 2,45 дм^3.

Пример 2. Рассчитайте массу навески, необходимую для приготовления 250 см^3 раствора $CuSO_4$ с молярной концентрацией 0,45 моль/дм^3. Какова будет молярная концентрация эквивалента этого раствора и титр? ($1/z$ для $CuSO_4$ считать равным 1/2)

Решение. Масса навески:

$m_{нав} = C \cdot V_к \cdot M \cdot 10^{-3} = 0{,}45 \cdot 250 \cdot 159{,}61 \cdot 10^{-3} = 17{,}9561$ г.

$M_{CuSO_4} = 159{,}61$ г/моль.

Молярная концентрация эквивалента:

$$C_{1/z\,CuSO_4} = z \cdot C = 2 \cdot 0{,}45 = 0{,}90 \text{ моль/дм}^3.$$

Титр раствора: $T = \dfrac{m}{V} = \dfrac{17{,}9561}{250} = 0{,}07182$ г/см^3.

Ответ: $m_{нав} = 17{,}9561$ г; $C_{1/z\,CuSO_4} = 0{,}90$ моль/дм^3; $T = 0{,}07182$ г/см^3.

Пример 3. При сгорании 1,35 г металла образуется 2,24 г оксида металла. Определите молярную массу эквивалента металла и определите, что это за металл.

Решение. Уравнение реакции горения металла (схема):

$$x\text{Me} + 1/2 \cdot y\text{O}_2 \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y.$$

По закону эквивалентов: $\nu_{1/z\,Me} = \nu_{1/z\,O_2}$

или $\dfrac{m_{Me}}{M_{1/z\,Me}} = \dfrac{m_{O_2}}{M_{1/z\,O_2}}$.

Откуда $M_{1/z\,Me} = \dfrac{m_{Me} \cdot M_{1/z\,O_2}}{m_{O_2}}$.

Массу кислорода находят через разность масс оксида и металла:

$$m_{O_2} = m_{окс} - m_{Me} = 2{,}24 - 1{,}35 = 0{,}89 \text{ г.}$$

Реакция горения — это ОВР, $1/z$ для кислорода определяется по числу электронов, участвующих в его восстановлении:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad \left(1/z = 1/4\right).$$

$$M_{1/z\,O_2} = \frac{M_{O_2}}{4} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль.}$$

$$M_{1/z\,Me} = \frac{1{,}35 \cdot 8}{0{,}89} = 12{,}135 \text{ г/моль.}$$

Если для Me z = 1 (или 3), то молярная масса будет равной 12,135 (или 36,405) г/моль, в Периодической таблице элементов таких металлов нет. При $z = 2$ искомый Me — это Mg ($M_{Mg} = 24{,}3$ г/моль):

$$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg.$$

Ответ: $M_{1/z\,Me} = 12{,}123$ г/моль, металл — Mg.

Задачи для самостоятельной работы

1.1. Азотная кислота плотностью 1,185 г/см^3 содержит по массе 28,5 % HNO_3. Вычислите ее молярную концентрацию эквивалента в реакции восстановления до N_2O.

1.2. Азотная кислота плотностью 1,185 г/см^3 содержит по массе 30,1 % HNO_3. Вычислите ее нормальную концентрацию в реакции восстановления до NO.

1.3. В каком объеме 0,100 моль/дм^3 раствора медного купороса содержится 8,00 г $CuSO_4$?

1.4. В каком объеме раствора серной кислоты ($C_{1/z} = 0{,}100$ моль/дм^3) содержится 12,26 г H_2SO_4?

1.5. В какой массе воды следует растворить 25,0 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, чтобы получить 8 %-й раствор $CuSO_4$?

1.6. Вычислите концентрацию ацетат-ионов в 0,1 %-м растворе уксусной кислоты.

1.7. Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определите, какой это металл, если 8,34 г его окисляются 0,680 дм^3 кислорода (н. у.).

1.8. Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определите, какой это металл, если 1,085 г его окисляются 0,5 дм^3 кислорода (н. у.).

1.9. Для растворения 16,80 г металла потребовалось 14,70 г серной кислоты. Определите молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н. у.).

1.10. Для растворения 6,45 г металла потребовалось 7,20 г HCl. Определите молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н. у.).

1.11. Для растворения 15,45 г металла потребовалось 13,15 г серной кислоты. Определите молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н. у.).

1.12. Для приготовления 500,0 $см^3$ 2,00 $моль/дм^3$ раствора смешали растворы с концентрациями 0,50 $моль/дм^3$ и 3,50 $моль/дм^3$. Какие объемы этих растворов были взяты для смешивания?

1.13. До какого объема следует разбавить 1,0 $дм^3$ раствора дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,500 $моль/дм^3$, чтобы получился раствор с титром 0,010 $г/см^3$?

1.14. До какого объема надо разбавить 500,0 $см^3$ 20 %-го раствора NaCl (ρ = 1,152 $г/см^3$), чтобы получился 4,5 %-й раствор (ρ = = 1,029 $г/см^3$)?

1.15. До какого объема следует разбавить 1,0 $дм^3$ 0,500 $моль/дм^3$ раствора HCl, чтобы получился раствор с титром по CaO, равным 0,0050 $г/см^3$?

1.16. До какого объема следует разбавить 1,0 $дм^3$ 0,500 $моль/дм^3$ раствора HCl, чтобы получился раствор с титром по MgO, равным 0,0024 $г/см^3$?

1.17. До какого объема следует разбавить 1,0 $дм^3$ раствора сульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,250 $моль/дм^3$, чтобы получился раствор с титром 5,0 $мг/см^3$?

1.18. Из 2,500 г карбоната натрия приготовлено 500,0 $см^3$ раствора. Рассчитайте для этого раствора молярную концентрацию эквивалента, молярность и титр.

1.19. Из 1,500 г сульфата калия приготовили 500,0 $см^3$ раствора. Рассчитайте для этого раствора молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию и титр.

1.20. Из 40,00 г технического гидроксида натрия, содержащего 3,0 % карбоната натрия и 7,0 % индифферентных примесей, приго-

товили 1,0 дм^3 раствора. Вычислите молярную концентрацию щелочного раствора, считая, что карбонат натрия титруется до угольной кислоты.

1.21. Из 400,0 г 20 %-го раствора при охлаждении выделилось 50,0 г растворенного вещества. Чему равна массовая доля этого вещества в оставшемся растворе?

1.22. Какая масса H_2O потребуется для получения 10 %-го раствора $CuSO_4$ при растворении 300,0 г медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

1.23. Какой объем 6,00 моль/дм^3 раствора HCl нужно взять для приготовления 25,0 см^3 2,50 моль/дм^3 раствора HCl?

1.24. Какой объем 6,00 моль/дм^3 раствора NaOH нужно взять для приготовления 1,0 дм^3 0,50 моль/дм^3 раствора щелочи?

1.25. Какие объемы 2,00 и 6,00 моль/дм^3 растворов нужно смешать для приготовления 500,0 см^3 3,00 моль/дм^3 раствора?

1.26. Какой объем воды надо прибавить к 100,0 см^3 20 %-го раствора H_2SO_4 (ρ = 1,140 г/см^3), чтобы получить 5 %-й раствор?

1.27. Какой объем раствора H_2SO_4 с концентрацией $C_{1/z}$ = = 0,100 моль/дм^3 можно приготовить из 15,0 см^3 2,50 моль/дм^3 раствора?

1.28. К раствору, содержащему 10,0 г H_2SO_4, прибавили 9,0 г NaOH. Какую реакцию имеет полученный раствор?

1.29. К раствору, содержащему 6,8 г $AlCl_3$, прилили раствор, содержащий 5,0 г KOH. Найдите массу образовавшегося осадка.

1.30. К раствору, содержащему 10,0 г HCl, прибавили 10,0 г NaOH. Какую реакцию имеет полученный раствор?

1.31. К раствору, содержащему 15,0 г H_2SO_4, прибавили 13,0 г NaOH. Какую реакцию имеет полученный раствор?

1.32. К раствору, содержащему 10,0 г Na_2CO_3 прибавили 8,0 г HCl. Какую реакцию имеет полученный раствор?

1.33. К 300,0 см^3 30 %-го раствора HNO_3 (ρ = 1,180 г/см^3) прибавили 1,0 дм^3 воды. Чему равна массовая доля HNO_3 в полученном растворе?

1.34. К 500,0 см^3 32 %-го раствора HNO_3 (ρ = 1,200 г/см^3) прибавили 1,0 дм^3 воды. Чему равна массовая доля кислоты в полученном растворе?

1.35. Молярная масса эквивалента серы равна 16 г/моль. При сгорании 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найдите молярную массу эквивалента железа и его фактор эквивалентности.

1.36. Найдите массу соли $NaNO_3$, необходимой для приготовления 300,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора.

1.37. Найдите массовую долю азотной кислоты в растворе, в литре которого содержится 224,0 г HNO_3 (ρ = 1,120 г/см^3).

1.38. Найдите нормальность и молярную концентрацию 15 %-го раствора H_2SO_4 (ρ = 1,100 г/см^3).

1.39. Найдите массу H_2SO_4, необходимую для приготовления 300,0 см^3 раствора кислоты с концентрацией $C_{1/z} = 0,200$ моль/дм^3.

1.40. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалента которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700,0 см^3 водорода при н. у. Определите массу металла.

1.41. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалента которого равна 56,2 г/моль, вытесняет из кислоты 1,0 дм^3 водорода (н. у.). Определите массу металла.

1.42. Один миллилитр 20 %-го раствора содержит 0,366 г растворенного вещества. Какова плотность этого раствора?

1.43. Определите массу гидросульфата натрия, образующегося при нейтрализации серной кислотой раствора, содержащего 8,0 г NaOH.

1.44. Определите массовую долю $CuSO_4$ в растворе, полученном при растворении 50,0 г медного купороса в 450,0 г воды.

1.45. Определите молярную массу эквивалента металла, если при сгорании 5,00 г его образуется 8,33 г оксида металла. Какой это металл?

1.46. Определите массовую долю вещества в растворе, полученном смешиванием 300,0 г 25 %-го и 400,0 г 40 %-го растворов этого вещества.

1.47. Определите массу гидрокарбоната натрия, образующегося при нейтрализации карбоната натрия 8,0 г серной кислоты?

1.48. Определите массу гидросульфата натрия, образовавшегося при нейтрализации серной кислотой 20,0 г NaOH.

1.49. Определите массу серной кислоты, необходимую для нейтрализации 8,0 г NaOH.

1.50. Плотность 40 %-го раствора азотной кислоты равна 1,250 г/см^3. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента этого раствора, если HNO_3 используется как окислитель ($NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow$ $\rightarrow NO\uparrow + 2H_2O$).

1.51. Плотность 30 %-го раствора NaOH равна 1,328 г/см^3. Вычислите молярную концентрацию раствора NaOH.

1.52. Плотность 96 %-го раствора серной кислоты равна 1,840 г/см^3. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

1.53. Плотность раствора HNO_3 равна 1,200 мг/см^3. Вычислите его молярную концентрацию эквивалента как окислителя, если HNO_3 восстанавливается до NO.

1.54. Плотность 40 %-го раствора HNO_3 равна 1,250 г/см^3. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

1.55. Плотность 26 %-го раствора KOH равна 1,240 г/см^3. Сколько молей KOH находится в 5,0 дм^3 раствора?

1.56. При сгорании 12,0 г металла образуется 20,0 г оксида металла. Что это за металл и какова молярная масса эквивалента этого металла?

1.57. При соединении 15,0 г железа с серой образовался сульфид железа FeS. Вычислите массу образовавшегося сульфида.

1.58. При окислении 500 мг ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} потребовалось 437 мг $K_2Cr_2O_7$. Определите молярную массу эквивалента дихромата калия.

1.59. При растворении в кислоте металла с молярной массой эквивалента 27,9 г/моль выделяется 700,0 см^3 водорода (н. у.). Определите массу растворившегося металла.

1.60. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определите молярную массу эквивалента металла и определите, что это за металл.

1.61. При взаимодействии 3,0084 г некоторого вещества с 2,7452 г хлороводорода получилось 4,400 г соли. Вычислите молярные массы эквивалентов вещества и соли.

1.62. При взаимодействии 2,3652 г HCl с 6,4411 г вещества получилось 8,8387 г соли. Вычислите молярную массу эквивалента вещества и молярную массу эквивалента соли.

1.63. Раствор, содержащий 30,0 г $AgNO_3$, смешивают с раствором, содержащим 30,0 г NaCl. Весь ли нитрат серебра вступит в реакцию? Сколько граммов AgCl получилось в результате реакции?

1.64. Раствор, содержащий 34,0 г $AgNO_3$, смешивают с раствором, содержащим такую же массу NaCl. Весь ли нитрат серебра вступит в реакцию? Сколько граммов AgCl получилось в результате реакции?

1.65. Рассчитайте массу кристаллогидрата $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, полученного растворением 10,0 г меди в азотной кислоте и последующим выпариванием раствора.

1.66. Сколько граммов карбоната натрия следует взять для приготовления 500,0 см^3 раствора Na_2CO_3 с $C_{1/z} = 0{,}100$ моль/дм^3 и 500,0 см^3 этого раствора с титром по HCl, равным 0,00365 г/см^3?

1.67. Какой объем 96 %-го раствора H_2SO_4 (ρ = 1,840 г/см^3) нужно взять для приготовления 1,0 дм^3 раствора с $C_{1/z} = 0{,}250$ моль/дм?

1.68. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 500,0 см^3 раствора с $C_{1/z} = 0{,}250$ моль/дм^3? ($1/z$ соды считать по реакции с HCl до угольной кислоты).

1.69. Сколько граммов SO_3 надо растворить в 400,0 г H_2O, чтобы получить 15 %-й раствор H_2SO_4?

1.70. Какой объем 36 %-го раствора HCl (ρ = 1,180 г/см^3) нужно взять для приготовления 1,0 дм^3 0,250 моль/дм^3 раствора?

1.71. Определите, какой объем 96 %-го раствора H_2SO_4 (ρ = = 1,840 г/см^3) нужно взять для приготовления 500,0 см^3 раствора с $C_{1/z} = 0{,}200$ моль/дм^3?

1.72. Смешаны два раствора гидроксида калия различной концентрации: 300,0 см^3 0,0248 моль/дм^3 раствора и 350,0 см^3 0,225 моль/дм^3 раствора. После этого смесь разбавлена до литра. Каковы молярная концентрация эквивалента и титр полученного раствора?

1.73. Смешаны два раствора дихромата калия: 300,0 см^3 раствора с $C_{1/z} = 0{,}225$ моль/дм^3 и 350,0 см^3 раствора с $C_{1/z} = 0{,}025$ моль/дм^3.

Смесь разбавлена до литра. Каковы молярная и массовая концентрации дихромата калия в полученном растворе?

1.74. Смешали 300,0 см^3 0,250 моль/дм^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ и 500,0 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ с $C_{1/z}$ = 0,100 моль/дм^3. Какова будет молярная концентрация эквивалента полученного раствора, если дихромат калия используется в реакциях как окислитель (в кислой среде)?

1.75. Смешали 300,0 см^3 0,200 моль/дм^3 раствора HCl и 500,0 см^3 4,200 моль/дм^3 раствора HCl. Какова молярная концентрация HCl в полученном растворе?

1.76. Сколько надо взять пятиводного тиосульфата натрия, чтобы получить 4,0 дм^3 раствора, каждый миллилитр которого соответствовал бы 0,010 г меди?

1.77. Какой объем 0,500 моль/дм^3 раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15,0 см^3 2,500 моль/дм^3 раствора?

1.78. Сколько граммов Na_2SO_3 потребуется для приготовления 5,0 дм^3 8 %-го раствора сульфита натрия (ρ = 1,075 г/см^3)?

1.79. Какой объем раствора серной кислоты с $C_{1/z}$ = 0,500 моль/дм^3 можно приготовить из 20,0 см^3 2,500 моль/дм^3 раствора?

1.80. Сколько граммов SO_3 надо растворить в 500,0 см^3 воды, чтобы получить 5 %-й раствор H_2SO_4?

1.81. Сколько граммов серной кислоты потребуется для приготовления 5,0 дм^3 10 %-го раствора (ρ = 1,066 г/см^3)?

1.82. Какой объем раствора H_2SO_4 с концентрацией $C_{1/z}$ = = 0,100 моль/дм^3 можно приготовить из 100,0 см^3 2,500 моль/дм^3 раствора?

1.83. Титр хлористоводородной кислоты по аммиаку (NH_3) равен 0,00150 г/см^3. Сколько хлористого водорода в граммах содержится в 1,0 дм^3 этого раствора?

1.84. Требуется приготовить 2,0 дм^3 1 %-го раствора аммиака из 25 %-го раствора. Сколько миллилитров раствора аммиака и воды нужно взять?

1.85. Титр раствора HCl по NH_3 равен 0,0020 г/см^3. Сколько хлористого водорода в граммах содержится в 1,0 дм^3 этого раствора?

1.86. Через раствор, содержащий 7,4 г гидроксида кальция, пропустили 3,36 $дм^3$ диоксида углерода, взятого при н. у. Вычислите массу вещества, полученного в результате реакции.

1.87. Через раствор, содержащий 15,0 г $Ca(OH)_2$, пропустили 5,0 $дм^3$ CO_2. Найдите массу вещества, образовавшегося в результате реакции.

1.88. Определите плотность раствора, если 1,0 $см^3$ 25 %-го раствора содержит 0,458 г растворенного вещества.

1.89. Определите массовую долю $CuSO_4$ в растворе, полученном растворением 50,0 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 450,0 г воды.

1.90. Определите плотность раствора, если 1,0 $см^3$ 20 %-го раствора содержит 0,224 г растворенного вещества.

2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Химические методы анализа основаны на проведении химических реакций с определяемым веществом. В результате реакций образуются новые соединения, в том числе осадки, комплексные соединения или газообразные продукты. В общем случае химическую реакцию можно записать схематично:

$$ОВ + Р \rightarrow Пр,$$

где ОВ — определяемое вещество; Р — реагент, с которым ОВ вступает в химическую реакцию; Пр — продукт реакции.

Количественный эффект химической реакции может быть измерен путем определения массы продукта реакции (гравиметрический или весовой анализ), объема реагента, затраченного на реакцию (титриметрический или объемный анализ), измерением каких-либо изменений параметров анализируемой системы (некоторые виды газового анализа).

2.1. Гравиметрический (весовой) анализ

Методы гравиметрии (выделения, отгонки, осаждения) основаны на точном измерении массы исходных веществ и образующихся продуктов реакции с помощью взвешивания.

В *методах осаждения* определяемый компонент переводят в труднорастворимое соединение, осадок отделяют от раствора фильтрованием, тщательно промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают на аналитических весах с требуемой точностью. По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента в анализируемом образце. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают, называется *осаж-*

даемой формой (ОФ). Соединение, в виде которого вещество взвешивают, — *весовой* (*гравиметрической*) *формой* (ВФ).

Произведение растворимости (ПР) — это константа равновесия между твердой фазой электролита и его ионами в растворе (прил., табл. 1). Для труднорастворимого соединения A_pB_q, диссоциирующего по уравнению $A_pB_q \leftrightarrow pA^{q+} + qB^{p-}$,

$$ПР_{A_pB_q} = [A^{q+}]^p \cdot [B^{p-}]^q = \text{const},$$

где $[A^{q+}]$ и $[B^{p-}]$ — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при электролитической диссоциации электролита A_pB_q.; p и q — стехиометрические коэффициенты.

ПР труднорастворимого соединения A_pB_q связано с его *молярной растворимостью* (S, моль/дм^3) — молярной концентрацией ионов труднорастворимого соединения в его насыщенном растворе, соотношениями:

$$ПР = [A^{q+}]^p \cdot [B^{p-}]^q = [pS]^p \cdot [qS]^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q},$$

откуда

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{ПР}{p^p \cdot q^q}}.$$

Эти два соотношения позволяют рассчитать ПР по известной растворимости и, наоборот, растворимость по известному ПР.

Расчет массы навески образца ($m_{нав}$, г), необходимой для гравиметрического анализа, осуществляют по формуле:

$$m_{нав} = \frac{k \cdot a \cdot M_{AB}}{b \cdot M_{ВФ}},$$

где k — эмпирический коэффициент, зависящий от характера осадка (для аморфных осадков $k = 0{,}1$; для кристаллических осадков $k = 0{,}5$); a и b — стехиометрические коэффициенты в уравнениях перехода анализируемого вещества (АВ) в ОФ и далее в ВФ, или схематично aАВ $\rightarrow$ bВФ; M_{AB} и $M_{ВФ}$ — молярные массы анализируемого вещества и весовой формы соответственно, г/моль.

Расчет объема реагента-осадителя ($V_{РО}$, см^3) осуществляют по формуле

$$V_{РО} = \frac{1{,}5 \cdot d \cdot M_{РО} \cdot m_{нав} \cdot 100}{a \cdot M_{ОВ} \cdot \rho \cdot \omega},$$

где 1,5 — коэффициент, указывающий на необходимость полуторного избытка раствора-осадителя (для летучего осадителя этот коэффициент равен 2); a и d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции осаждения для осаждаемого (анализируемого) вещества и реагента-осадителя (РО) соответственно, или схематично aАВ + dРО → ОФ; $M_{РО}$ и $M_{ОВ}$ — молярные массы реагента-осадителя и осаждаемого вещества соответственно, г/моль; $m_{нав}$ — масса навески анализируемого образца, г; ρ — плотность раствора-осадителя, г/см^3; ω — массовая доля осадителя в растворе, %.

Расчет массы определяемого вещества ($m_{ОВ}$, г) при гравиметрическом анализе осуществляют по формуле:

$$m_{ОВ} = m_{ВФ} \cdot F_{гр},$$

где $F_{гр}$ — *гравиметрический фактор* (или фактор пересчета), равный $F_{гр} = \frac{a \cdot M_{ОВ}}{b \cdot M_{ВФ}}$; коэффициенты a и b подбирают таким образом, чтобы сохранить в числителе и знаменателе одинаковое количество атомов определяемого вещества.

Расчет массовой доли определяемого вещества в навеске ($\omega_{ов}$, %) проводят следующим образом:

$$\omega_{ОВ} = \frac{m_{ОВ}}{m_{нав}} \cdot 100\,\% = \frac{m_{ВФ} \cdot F_{гр}}{m_{нав}} \cdot 100\,\%.$$

Если осаждение проводят в аликвоте, то результаты анализа ($m_{ОВ}$, г и $\omega_{ОВ}$, %) умножают на отношение $V_к/V_п$, где $V_к$ — объем мерной колбы с анализируемым раствором, см^3; $V_п$ — объем пипетки, см^3.

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте растворимость (S, г/дм^3) соединения Ag_2S по данному значению его произведения растворимости ($ПР_{Ag_2S} = 1 \cdot 10^{-50}$).

Решение. Из уравнения диссоциации $Ag_2S \leftrightarrow 2Ag^+ + S^{2-}$ определяют коэффициенты: $p = 2$ и $q = 1$.

Молярная растворимость:

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{ПР}{p^p \cdot q^q}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-50}}{2^2 \cdot 1^1}} = 1{,}36 \cdot 10^{-17} \text{ моль/дм}^3.$$

S (г/дм^3) $= S_{мол} \cdot M_{Ag_2S} = 1{,}36 \cdot 10^{-17} \cdot 247{,}8 = 3{,}37 \cdot 10^{-15}$ г/дм^3.

$M_{Ag_2S} = 247{,}8$ г/моль.

Ответ: $S_{Ag_2S} = 3{,}37 \cdot 10^{-15}$ г/дм^3.

Пример 2. Навеску хлорида железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) растворили, железо осадили в виде гидроксида железа (III) (аморфная ОФ), и после прокаливания получили 0,1452 г оксида Fe_2O_3. В качестве осадителя использовали 4 %-й раствор аммиака. Рассчитайте массу навески (г) хлорида железа, необходимого для анализа, объем раствора осадителя (см^3) и содержание железа в анализируемой пробе (%).

Решение. Анализируемое вещество (АВ) — $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Реагент-осадитель (РО) — раствор NH_4OH.

Осаждаемая форма (ОФ) — аморфный осадок $Fe(OH)_3\downarrow$.

После высушивания и прокаливания ОФ переходит в ВФ — Fe_2O_3.

Уравнение осаждения:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Схема гравиметрического анализа:

$$2FeCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow 2Fe^{3+}_{р\text{-}р} \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow \rightarrow Fe_2O_3.$$

Масса навески: $m_{нав} = \dfrac{k \cdot a \cdot M_{АВ}}{b \cdot M_{ВФ}}$.

Коэффициент $k = 0{,}1$ для аморфного осадка; коэффициенты $a = 2$ и $b = 1$, так как 2 моль $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ переходят в 1 моль ВФ Fe_2O_3.

$$M_{АВ} = M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270{,}2 \text{ г/моль}.$$

$$M_{ВФ} = M_{Fe_2O_3} = 159{,}7 \text{ г/моль}.$$

$$m_{нав} = \frac{0{,}1 \cdot 2 \cdot 270{,}2}{1 \cdot 159{,}7} = 0{,}3384 \text{ г}.$$

Объем реагента-осадителя:

$$V_{РО} = \frac{1{,}5 \cdot d \cdot M_{РО} \cdot m_{нав} \cdot 100}{a \cdot M_{ОВ} \cdot \rho \cdot \omega}.$$

Из уравнения осаждения: $a = 1$, $d = 3$, так как на 1 моль осаждаемого вещества $FeCl_3$ приходится 3 моля осадителя NH_4OH.

$$M_{РО} = M_{NH_4OH} = 35{,}05 \text{ г/моль}.$$

$$M_{ОВ} = M_{Fe} = 55{,}85 \text{ г/моль}.$$

В справочнике по аналитической химии находят плотность 4 %-го раствора аммиака: $\rho = 0{,}981$ г/см^3.

$$V_{РО} = \frac{1{,}5 \cdot 3 \cdot 35{,}05 \cdot 0{,}3384 \cdot 100}{1 \cdot 55{,}85 \cdot 0{,}981 \cdot 4} = 24{,}36 \text{ см}^3.$$

Содержание железа в анализируемой пробе:

$$\omega_{ОВ} = \frac{m_{ВФ} \cdot F_{гр}}{m_{нав}} \cdot 100\,\%,$$

$$m_{ВФ} = m_{Fe_2O_3} = 0{,}1452 \text{ г}.$$

Гравиметрический фактор: $F_{гр} = \dfrac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}$ (коэффициенты $a = 2$ и $b = 1$, чтобы в числителе и знаменателе было по два атома железа).

$$F_{гр} = \frac{2 \cdot 55{,}85}{159{,}7} = 0{,}6994.$$

$$\omega_{ОВ} = \frac{0,1452 \cdot 0,6994 \cdot 100}{0,3384} = 30\ \%.$$

Ответ: $m_{нав}$ = 0,3384 г; $V_{РО}$ = 24,36 см^3; $\omega_{ОВ}$ = 30 %.

Пример 3. Определите процентное содержание пирита (FeS_2) в руде, если известно, что из навески руды массой 0,200 г получено 0,300 г весовой формы сульфата бария.

Решение. Расчет ведут по сере, содержащейся в пирите.

Сначала пирит окисляют и растворяют:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

и далее: $SO_2 + {}^{1}\!/_{2}O_2 + H_2O = H_2SO_4$.

Уравнение осаждения:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

$BaSO_4$ — это и осаждаемая, и весовая форма.

Схема гравиметрического анализа:

$$FeS_2 \rightarrow 2H_2SO_4 \rightarrow 2BaSO_4\downarrow \rightarrow 2BaSO_4.$$

Гравиметрический фактор $F_{гр} = \dfrac{M_{FeS_2}}{2M_{BaSO_4}}$ (коэффициенты $a = 1$ и $b = 2$, чтобы в числителе и знаменателе было по два атома серы).

$$F_{гр} = \frac{119,98}{2 \cdot 233,405} = 0,2570.$$

Содержание пирита в руде: $\omega_{FeS_2} = \dfrac{m_{BaSO_4} \cdot F_{гр}}{m_{нав}} \cdot 100\ \%.$

$$\omega_{FeS_2} = \frac{0,30 \cdot 0,257 \cdot 100}{0,200} = 38,55\ \%.$$

Ответ: ω_{FeS_2} = 38,55 %.

Пример 4. Рассчитайте объем раствора аммиака с массовой долей NH_3 10,4 %, необходимый для осаждения алюминия из навески $AlCl_3$ массой 0,500 г.

Решение. Уравнение осаждения:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl.$$

Объем раствора-осадителя: $V_{РО} = \dfrac{1{,}5 \cdot d \cdot M_{РО} \cdot m_{нав} \cdot 100}{a \cdot M_{ОВ} \cdot \rho \cdot \omega}$,

d и a равны соответственно 3 и 1, так как на 1 моль осаждаемого вещества $AlCl_3$ приходится 3 моля осадителя NH_4OH.

По справочнику по аналитической химии для раствора аммиака с ω = 10,4 % находят плотность: ρ = 0,956 г/см^3.

$$M_{ОВ} = M_{Al} = 27 \text{ г/моль}.$$

$$M_{РО} = M_{NH_4OH} = 35{,}05 \text{ г/моль}.$$

$$V_{РО} = \frac{1{,}5 \cdot 3 \cdot 35{,}05 \cdot 0{,}5 \cdot 100}{1 \cdot 27 \cdot 10{,}4 \cdot 0{,}956} = 29{,}38 \text{ см}^3.$$

Ответ: V_{NH_4OH} = 29,38 см^3.

Задачи для самостоятельной работы

2.1. Рассчитайте произведение растворимости (ПР) труднорастворимого соединения по данному значению растворимости (S, г/дм^3):

Вариант	Соединение	S, г/дм^3 при 20 °С
1	$Cr(OH)_3$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$
2	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
3	AgCl	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
4	Ag_2CO_3	$9{,}0 \cdot 10^{-4}$
5	AlF_3	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$

Окончание табл.

Вариант	Соединение	S, г/дм^3 при 20 °С
6	CuI_2	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$
7	$Ni(OH)_2$	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$
8	CdS	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
9	$Fe(OH)_3$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$
10	BaF_2	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$

2.2. Рассчитайте растворимость (S, г/дм^3) труднорастворимого соединения по данному значению его произведения растворимости (ПР):

Вариант	Соединение	ПР при 20 °С
1	$Be(OH)_2$	$4{,}9 \cdot 10^{-22}$
2	$Pb(IO_3)_2$	$2{,}6 \cdot 10^{-13}$
3	Ag_3PO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$
4	$Mn(OH)_2$	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$
5	$Ca(OH)_2$	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$
6	$Sn(OH)_2$	$6{,}3 \cdot 10^{-27}$
7	$Mg(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-12}$
8	Hg_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-47}$
9	BiI_3	$8{,}1 \cdot 10^{-19}$
10	$FePO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-22}$

2.3. Какую навеску железной руды нужно взять для анализа, чтобы 1,0 мг прокаленной весовой формы Fe_2O_3 соответствовал 0,1 % FeO в образце?

2.4. Из навески 0,4180 г кальцита получено 0,2342 г прокаленного осадка CaO. Является ли образец чистым карбонатом кальция или содержит примеси?

2.5. Навеску стали массой 0,5000 г растворили в кислоте. Никель осадили в виде диметилглиоксимата никеля ($NiC_8H_{14}O_4N_4$). Масса полученного осадка составила 0,1550 г. Рассчитайте массовую долю никеля в стали.

2.6. Для определения содержания железа в образце навеску массой 0,500 г растворили в воде. Железо осадили в виде гидроксида и прокалили при 1000 °С. Масса полученного осадка Fe_2O_3 составила 0,240 г. Определите массовую долю железа в образце.

2.7. Из навески латуни массой 0,8325 г, состоящей только из меди, олова и цинка, было получено 0,6728 г CuSCN и 0,0423 г SnO_2. Вычислите массовые доли меди, цинка и олова в образце.

2.8. Для определения содержания кремния в стали его выделили в виде SiO_2. После прокаливания масса осадка составила 0,1250 г. Рассчитайте массовую долю кремния в стали, если масса навески 1,0000 г.

2.9. Навеску технической соли Мора ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) растворили, железо осадили в виде гидроксида (аморфная ОФ) и после прокаливания получили 0,1438 г Fe_2O_3. Рассчитайте массу навески (г) соли Мора, необходимую для определения содержания железа, объем (см^3) 5,00 моль/дм^3 раствора аммиака в качестве осадителя и содержание (%) железа в анализируемой пробе.

2.10. При определении содержания алюминия в криолите ($AlF_3 \cdot 3NaF$) после растворения образца алюминий осадили 20 %-м раствором аммиака в виде гидроксида и после прокаливания получили 0,1617 г Al_2O_3. Рассчитайте массу навески (г) криолита, объем реагента-осадителя (см^3) и содержание алюминия в образце (%).

2.11. Кальций, содержащийся в 0,9000 г известняка, осадили в виде оксалата кальция и перевели прокаливанием в весовую форму – карбонат кальция. Масса прокаленного осадка составила 0,4640 г. Рассчитайте массовую долю кальция в известняке.

2.12. Определите объем 2 %-го раствора $AgNO_3$, необходимый для определения содержания хлорида калия в техническом препарате, если осаждаемой и весовой формой является AgCl, масса весовой формы составляет 0,1488 г.

2.13. Какой объем физиологического раствора, содержащего около 0,9 % (по массе) хлорида натрия (ρ = 1,0 г/см^3), следует взять для анализа, чтобы масса весовой формы AgCl составила 0,3600 г?

2.14. Для анализа взяли 0,1534 г технического сульфата натрия и после обработки хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Рассчитайте массовую долю Na_2SO_4 во влажной и сухой навесках соли, если влажность образца составляет 4,25 %.

2.15. Рассчитайте минимально допустимую массу навески стандартного образца медного купороса для определения в нем массовой доли кристаллизационной воды.

2.16. Для определения содержания бария в образце, содержащем 65 % бария, взяли навеску массой 0,2900 г. Рассчитайте объем раствора серной кислоты с плотностью 1,015 г/см^3, необходимый для осаждения бария, если осадитель брать в 1,5-кратном избытке.

2.17. Рассчитайте объем 0,20 моль/дм^3 раствора нитрата серебра, который потребуется для осаждения бромид-ионов из 10,0 см^3 3 %-го раствора бромоводородной кислоты с плотностью 1,030 г/см^3, если осадитель взять в 1,3-кратном избытке.

2.18. Рассчитайте массовую долю (%) фторида натрия в образце, если масса весовой формы (CaF_2) составляет 0,4586 г, а масса навески образца — 0,5000 г.

2.19. Масса образца хлорида бария составляла 1,4575 г. После высушивания образца при температуре 120 °С его масса уменьшилась до 1,2428 г. Рассчитайте массовую долю (%) кристаллизационной воды в препарате.

2.20. При определении содержания калия в биологической жидкости получен осадок в виде дипикриламината калия ($C_{12}H_4O_{12}N_7K$), масса которого после высушивания составила 0,2244 г. Определите содержание калия в биологической жидкости (мг/дм^3), если объем ее, взятый для осаждения, равен 200,0 см^3.

2.21. Вычислите содержание бария в навеске $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ по весу прокаленного осадка $BaSO_4$, полученного при осаждении ионов Ba^{2+} из раствора серной кислоты, если вес осадка 0,6206 г, а вес навески 0,6531 г.

2.2. Титриметрические методы анализа

Данные методы основаны на точном измерении объема титранта, затраченного на реакцию с определяемым веществом, и на строгом соблюдении *закона эквивалентов*, согласно которому вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах:

$$\nu_{1/z1} = \nu_{1/z2} \text{ или } (C_{1/z}V)_1 = (C_{1/z}V)_2,$$

где $\nu_{1/z}$ и $C_{1/z}$ — количества эквивалентов (моль) и концентрации эквивалентов (моль/дм^3) реагирующих веществ соответственно.

Титрование — процесс постепенного приливания раствора титранта к раствору с определяемым веществом.

Титранты — стандартные растворы (растворы с точно известной концентрацией). По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы. *Первичные стандарты* (растворы с приготовленным титром) готовят путем взятия точной навески вещества и растворения его в определенном объеме в мерной колбе или путем разбавления аликвоты фиксанала в определенном объеме в мерной колбе. В первом случае точную молярную концентрацию эквивалента первичного стандарта ($C_{1/z\text{п.ст}}$, моль/дм^3) рассчитывают по данным взвешивания:

$$C_{1/z\text{п.ст}} = \frac{m_{\text{п.ст}} \cdot 10^3}{V_{\text{к}} \cdot M_{1/z\text{п.ст}}},$$

где $m_{\text{п.ст}}$ — масса навески первичного стандарта, г; $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, см^3; $M_{1/z\text{п.ст}}$ — молярная масса эквивалента первичного стандарта, г/моль.

Во втором случае точную молярную концентрацию эквивалента первичного стандарта рассчитывают по закону сохранения числа эквивалентов при разбавлении:

$$C_{1/z\text{п.ст}} = \frac{C_{1/z\text{ф}} \cdot V_{\text{ф}}}{V_{\text{к}}},$$

где $C_{1/z\text{ф}}$ и $V_{\text{ф}}$ — молярная концентрация эквивалента и объем раствора фиксанала, моль/дм^3 и см^3 соответственно; $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы для приготовления раствора первичного стандарта, см^3.

Вторичные стандарты (растворы с установленным титром) готовят примерно требуемой концентрации, а затем точное значение концентрации устанавливают по первичному стандарту путем титрования его навески или определенного объема раствора. Исходя из *закона эквивалентов*, согласно которому вещества реагируют между собой в строго эквивалентных количествах:

$$C_{1/z\text{п.ст}} \cdot V_{\text{п.ст}} = C_{1/z\text{вт.ст}} \cdot V_{\text{вт.ст}},$$

рассчитывают молярную концентрацию эквивалента вторичного стандарта ($C_{1/z\text{вт.ст}}$):

$$C_{1/z\text{вт.ст}} = \frac{C_{1/z\text{п.ст}} \cdot V_{\text{п.ст}}}{V_{\text{вт.ст}}},$$

где $C_{1/z\text{п.ст}}$ — молярная концентрация эквивалента первичного стандартного раствора, моль/дм^3; $V_{\text{п.ст}}$ и $V_{\text{вт.ст}}$ — объемы первичного и вторичного стандартных растворов соответственно, см^3.

Момент титрования, когда количество прибавляемого титранта строго эквивалентно (теоретически) количеству определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности* (ТЭ).

Момент фиксации ТЭ по изменению окраски раствора называется *конечной точкой титрования* (КТТ).

Применяют три способа титрования:

Прямое титрование — титруемое вещество и титрант непосредственно взаимодействуют в процессе титрования.

Обратное титрование (титрование по остатку) — в титруемый раствор добавляют раствор первого титранта в избытке и после завершения реакции оттитровывают его неизрасходованную часть вторым титрантом.

Косвенное титрование (титрование по замещению) — в титруемый раствор добавляют раствор реагента в избытке и образовавшийся продукт реакции оттитровывают титрантом.

В основе количественных вычислений содержания определяемого вещества методами титриметрии лежит закон эквивалентов. В случае *прямого* и *косвенного титрования* закон эквивалентов записывают в виде:

$$C_{1/z\text{ОВ}} \cdot V_{\text{ОВ}} = C_{1/z\text{т}} \cdot V_{\text{т}},$$

и массу ОВ ($m_{\text{ОВ}}$, г) вычисляют по формуле

$$m_{\text{ОВ}} = C_{1/z\text{т}} \cdot V_{\text{т}} \cdot M_{1/z\text{ОВ}} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $C_{1/z\text{ОВ}}$ и $C_{1/z\text{т}}$ — молярные концентрации эквивалентов определяемого вещества и титранта соответственно, моль/дм^3; $V_{\text{ОВ}}$ и $V_{\text{т}}$ — объемы этих растворов, см^3; $M_{1/z\text{ОВ}}$ — молярная масса эквивалента ОВ, г/моль; $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы с анализируемым раствором, см^3; $V_{\text{п}}$ — объем пипетки для взятия аликвоты, см^3.

При *обратном титровании* первый титрант реагирует с определяемым веществом, а второй титрант оттитровывает остаток первого титранта. Закон эквивалентов в этом случае:

$$C_{1/z\text{ОВ}} \cdot V_{\text{ОВ}} = C_{1/z\text{т}_1} \cdot V_{\text{т}_1} - C_{1/z\text{т}_2} \cdot V_{\text{т}_2},$$

массу ОВ ($m_{\text{ОВ}}$, г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{ОВ}} = (C_{1/z\text{т}_1} \cdot V_{\text{т}_1} - C_{1/z\text{т}_2} \cdot V_{\text{т}_2}) \cdot M_{1/z\text{ОВ}} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $C_{1/z\text{т}_1}$ и $C_{1/z\text{т}_2}$ — молярные концентрации эквивалентов растворов первого и второго титранта соответственно, моль/дм^3; $V_{\text{т}_1}$ и $V_{\text{т}_2}$ — объемы этих растворов, см^3.

Наглядным представлением процесса титрования служит *кривая титрования* – графическое изображение зависимости изменения свойства раствора определяемого вещества от объема добавленного титранта ($V_{\text{т}}$, см^3) или степени оттитрованности раст-

вора $\left(f, \% = \frac{(C_{1/z} \cdot V)_{т}}{(C_{1/z} \cdot V)_{ОВ}} \cdot 100\ \% \right)$. Наиболее значимыми точками являются: начало скачка титрования (НСТ, f = 99,9 %), точка эквивалентности (ТЭ, f = 100 %), и конец скачка титрования (КСТ, f = 100,1 %). Кривые титрования помогают выбрать подходящий индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования.

По типу используемой химической реакции различают следующие методы титриметрического анализа: кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное титрование, осадительное титрование и комплексонометрическое титрование.

2.2.1. Кислотно-основное титрование

Этот метод титрования применяют для определения веществ, обладающих кислотными или основными свойствами. В качестве титрантов используют растворы сильных кислот и сильных оснований, являющихся вторичными стандартами. Для стандартизации кислот используют безводную соду или тетраборат натрия; для стандартизации оснований — органические щавелевую, янтарную или бензойную кислоты.

Кривая кислотно-основного титрования представляет собой график зависимости pH (показателя кислотности среды) от объема добавленного титранта или степени оттитрованности. Расчетную кривую титрования можно построить путем вычисления pH в различные моменты титрования при заданных начальных концентрациях титруемого раствора и титранта.

pH — это отрицательный логарифм равновесной концентрации ионов водорода, т. е. $pH = -\lg [H^+]$.

Аналогично $pOH = -\lg [OH^-]$.

pH растворов электролитов зависит от силы электролитов и их концентрации. Для вычисления pH используют формулы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Формулы для вычисления pH растворов электролитов

Раствор электролита	Формула вычисления pH*
Сильная кислота	$pH = -\lg C_{кисл}$
Сильное основание	$pH = 14 + \lg C_{осн}$
Слабая кислота	$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{кисл}$
Слабое основание	$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{осн}$
Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{соли}$
Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b$
Кислая соль	$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$
Кислый буфер (pH < 7)	$pH = pK_a - \lg (C_{кисл}/C_{соли})$
Щелочной буфер (pH > 7)	$pH = 14 - pK_b + \lg (C_{осн}/C_{соли})$

* K_a и K_b — константы кислотной и основной диссоциации соответственно (прил., табл. 2, 3); $pK_a = -\lg K_a$, $pK_b = -\lg K_b$.

Для всех сопряженных кислотно-основных пар:

$$K_a \cdot K_b = K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14,$$

где K_w — константа автопротолиза (ионное произведение) воды при 25 °C.

Буферные растворы — растворы с определенной устойчивой концентрацией ионов водорода, их pH мало изменяется при прибавлении небольших количеств сильного основания или сильной кислоты, а также при разбавлении и концентрировании. В каче-

стве буферных растворов используют следующие системы: слабая кислота и ее соль сильного основания (например, кислый ацетатный буфер состава $CH_3COOH + CH_3COONa$); слабое основание и его соль сильной кислоты (например, щелочной аммиачный буфер состава $NH_4OH + NH_4Cl$); кислая и средняя соль слабой кислоты и сильного основания (например, карбонатный буфер состава $Na_2CO_3 + NaHCO_3$) и др.

Буферная емкость (π, моль/дм^3) — предельное количество сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 дм^3 буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Для *кислых солей* буферная емкость рассчитывается по уравнению Ричи:

$$\pi = 2{,}3 \cdot 2 \cdot C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}},$$

где K_{a_1} и K_{a_2} — ступенчатые константы кислотной диссоциации.

Для *двухкомпонентных буферных растворов* (аммонийно-аммиачный, уксусно-ацетатный, фосфатный)

$$\pi = 2{,}3 \cdot \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2},$$

где C_1 и C_2 — молярные концентрации растворов 1-го и 2-го компонентов соответственно, моль/дм^3.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите pH 0,05 моль/дм^3 раствора гидрокарбоната натрия.

Решение. Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ — кислая соль, следовательно, $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2})$.

В растворе соль диссоциирует на ионы:

$$NaHCO_3 \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^-.$$

Анион слабой кислоты гидролизуется с образованием слабого электролита и гидроксид-ионов, обусловливающих щелочную среду раствора:

$$HCO_3^- + HOH \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-.$$

Для угольной кислоты значения ступенчатых констант диссоциации равны (см. прил., табл. 2):

$$K_{a1} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}\ (pK_{a1} = 6{,}35) \text{ и } K_{a2} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}\ (pK_{a2} = 10{,}32).$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (6{,}35 + 10{,}32) = 8{,}34 \quad (> 7, \text{ среда щелочная}).$$

Ответ: pH = 8,34.

Пример 2. Постройте кривую титрования 50,0 см^3 0,050 моль/дм^3 раствора NH_4OH 0,050 моль/дм^3 раствором HCl. Выберите подходящий индикатор для титрования.

Решение. Уравнение титрования:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O.$$

Факторы эквивалентности $\left(\frac{1}{z}\right)$ для NH_4OH и HCl равны $\frac{1}{1}$, так как их молекулы в ходе реакции соответствуют одному иону H^+. Далее молярные концентрации эквивалентов этих веществ можно заменить на молярные концентрации (C, моль/дм^3).

Константа диссоциации для гидроксида аммония (см. прил., табл. 3) равна

$$K_b = 1{,}76 \cdot 10^{-5}\ (pK_b = 4{,}76).$$

Титруемый раствор и раствор титранта имеют одинаковую концентрацию, следовательно, в ТЭ $V_т = 50$ см^3.

До начала титрования ($V_т = 0$ см^3) в растворе присутствует слабое основание NH_4OH, для него:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK_b + \frac{1}{2} \cdot \lg C_{осн} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4{,}76 + \frac{1}{2} \cdot \lg 0{,}05 = 10{,}97.$$

До ТЭ в растворе – неоттитрованный остаток NH_4OH и соль NH_4Cl, эта смесь является щелочным аммиачным буферным раствором, для которого $pH = 14 - pK_b + \lg(C_{осн}/C_{соли})$.

$$C_{осн} = \frac{C^0_{осн} \cdot V^0_{осн} - C_т \cdot V_т}{V_{общ}} \quad и \quad C_{соли} = \frac{C_т \cdot V_т}{V_{общ}},$$

где $C^0_{осн}$ и $V^0_{осн}$ — исходные концентрация (моль/дм^3) и объем (см^3) титруемого раствора NH_4OH; $C_т$ и $V_т$ — концентрация (моль/дм^3) и объем (см^3) раствора титранта; $V_{общ}$ — объем титруемого раствора и добавленного титранта (см^3).

Так как $C_{NH_4OH} = C_{HCl}$, то $\frac{C_{осн}}{C_{соли}} = \frac{V_{осн} - V_т}{V_т}$.

В точке $V_т$ = 25,0 см^3:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg\frac{50-25}{25} = 14 - 4,76 = 9,24.$$

В точке $V_т$ = 49,0 см^3:

$$pH = 14 - 4,76 + \lg\frac{50-49}{49} = 14 - 4,76 - 1,70 = 7,54.$$

В точке $V_т$ = 49,95 см^3 (НСТ, f = 99,9 %):

$$pH = 14 - 4,76 + \lg\frac{50-49,95}{49,95} = 14 - 4,76 - 3 = 6,24.$$

В ТЭ ($V_т$ = 50,0 см^3) в растворе — только соль NH_4Cl, образованная слабым основанием и сильной кислотой. Для такой соли

$$pH = 7 - \tfrac{1}{2} \cdot pK_b - \tfrac{1}{2} \cdot \lg C_{соли},$$

где $C_{соли} = \frac{C_т \cdot V_т}{V_{общ}}$.

$$pH_{ТЭ} = 7 - \tfrac{1}{2} \cdot 4,76 - \tfrac{1}{2} \cdot \lg\frac{50 \cdot 0,05}{100} = 5,42.$$

После ТЭ в растворе — соль NH_4Cl и сильная кислота HCl. pH такого раствора в основном будет определяться количеством сильной кислоты, т. е. $pH = -\lg C_{к\text{-}ты}$.

$$C_{\text{к-ты}} = \frac{C_{\text{т}} \cdot V_{\text{т}} - C^0_{\text{осн}} \cdot V^0_{\text{осн}}}{V_{\text{общ}}}.$$

В точке $V_{\text{т}}$ = 50,05 см^3 (КСТ, f = 100,1 %):

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,05 \cdot (50,05 - 50)}{100,05} = -\lg\,(2,5 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 2,5 = 3,60.$$

В точке $V_{\text{т}}$ = 51,0 см^3:

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,05 \cdot (51 - 50)}{101} = 4 - \lg 5 = 3,30.$$

В точке $V_{\text{т}}$ = 60,0 см^3:

$$\text{pH} = -\lg \frac{0,05 \cdot (60 - 50)}{110} = 3 - \lg 4,55 = 2,34.$$

По рассчитанным значениям pH строят кривую кислотно-основного титрования (рис. 1).

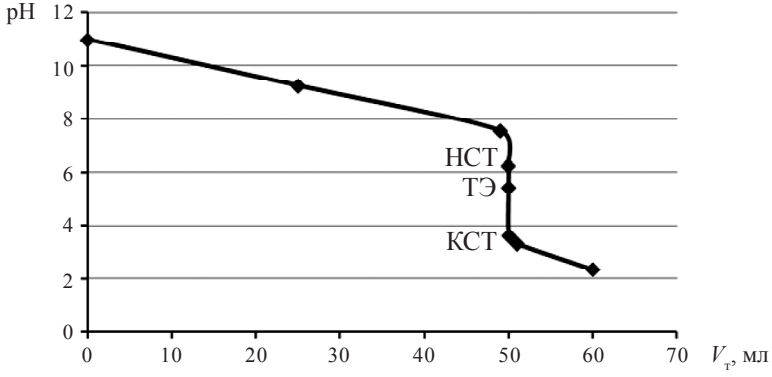


Рис. 1. Кривая титрования 50,0 см^3 раствора аммиака концентрации 0,05 моль/дм^3 раствором HCl концентрации 0,05 моль/дм^3

Для выбора подходящего кислотно-основного индикатора (прил., табл. 4) сравнивают показатель титрования индикатора (pT) с pH в ТЭ ($\text{pH}_{\text{ТЭ}}$ = 5,42), эти значения должны быть максимально

близки. Также интервал перехода окраски (ΔpH) индикатора должен входить в скачок титрования (от 6,24 до 3,60). Таким условиям удовлетворяют несколько кислотно-основных индикаторов, среди них ализариновый красный и бромкрезоловый синий.

Пример 3. Для анализа взяли 50,0 см^3 раствора соляной кислоты и разбавили водой до 1000 см^3. На титрование 20,0 см^3 раствора NaOH с титром по серной кислоте 0,0042 г/см^3 израсходовали 18,2 см^3 полученного раствора соляной кислоты. Вычислите титр соляной кислоты в исходном растворе.

Решение. Уравнение титрования: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$.

Титрование прямое, закон эквивалентов:

$$(C_{1/z} \cdot V)_{HCl} = (C_{1/z} \cdot V)_{NaOH}.$$

Для HCl и NaOH факторы эквивалентности $\left(1/z\right)$ равны $1/1$, так как их молекулы в ходе реакции соответствуют одному иону H^+. Далее молярные концентрации (и молярные массы) эквивалентов этих веществ считают равными их молярным концентрациям (и молярным массам) (C, моль/дм^3 и M, г/моль).

Титр соляной кислоты равен

$$T_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{V} \cdot 10^{-3}.$$

Масса HCl: $m_{HCl} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_к}{V_п}$.

$$M_{HCl} = 36{,}5 \text{ г/моль}.$$

C_{NaOH} вычисляют из титра по определяемому веществу:

$$T_{NaOH/H_2SO_4} = C_{1/z\,NaOH} \cdot M_{1/z\,H_2SO_4} \cdot 10^{-3},$$

откуда $C_{NaOH} = C_{1/z\,NaOH} = \dfrac{T_{NaOH/H_2SO_4} \cdot 10^3}{M_{1/z\,H_2SO_4}}$.

Для H_2SO_4 фактор эквивалентности $1/z = 1/2$, так как в молекуле H_2SO_4 в реакции с гидроксидом натрия два иона H^+ замещаются на ионы натрия:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$M_{1/z H_2SO_4} = 1/2 \cdot M_{H_2SO_4} = 49{,}03 \text{ г/моль}.$$

$$m_{HCl} = \frac{T_{NaOH/H_2SO_4} \cdot 10^3 \cdot V_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot M_{HCl}}{M_{1/z H_2SO_4}} \cdot \frac{V_к}{V_п},$$

$$m_{HCl} = \frac{0{,}0042 \cdot 10^3 \cdot 18{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 36{,}5 \cdot 1000}{49{,}03 \cdot 20} = 2{,}8453 \text{ г}.$$

Титр соляной кислоты в исходном растворе:

$$T_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{V} = 2{,}8453 : 0{,}05 \cdot 10^{-3} = 0{,}0569 \text{ г/см}^3.$$

Ответ: $T_{HCl} = 0{,}0569$ г/см^3.

Пример 4. Взяли навеску образца едкого натра массой 0,9184 г, частично превратившегося под влиянием CO_2 воздуха в соду, и растворили в мерной колбе на 250,0 см^3. На титрование 25,00 см^3 раствора в присутствии фенолфталеина израсходовали 20,70 см^3 раствора HCl с $C_{1/z} = 0{,}1042$ моль/дм^3, а в присутствии метилового оранжевого — 21,48 см^3 этого же раствора HCl. Вычислите процентное содержание NaOH и Na_2CO_3 в образце.

Решение. В исследуемом растворе присутствуют NaOH и Na_2CO_3. При титровании этого раствора соляной кислотой наблюдают два скачка титрования (рис. 2): до первой ТЭ титруется вся щелочь и карбонат натрия по первой ступени (до гидрокарбоната натрия):

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O,$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

До второй ТЭ титруется гидрокарбонат натрия до слабой угольной кислоты:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3\ (CO_2\uparrow + H_2O).$$

На титрование гидрокарбоната натрия до угольной кислоты расходуется $(V_2 - V_1)$ см^3 раствора HCl, на титрование угольной кислоты до гидрокарбоната натрия — такой же объем $(V_2 - V_1)$ см^3, на титрование щелочи — объем, равный $(V_1 - (V_2 - V_1) = 2 \cdot V_1 - V_2)$ см^3.

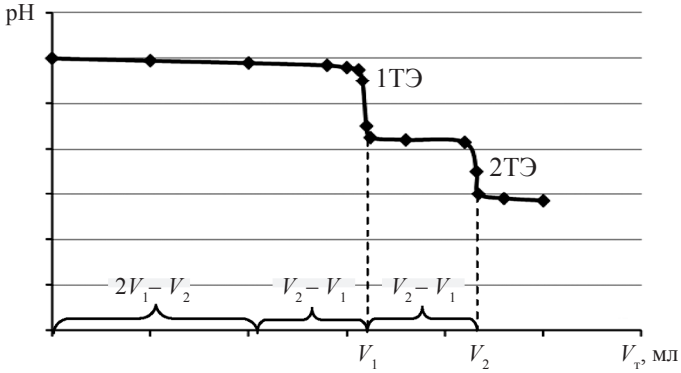


Рис. 2. Кривая титрования раствора, содержащего NaOH и Na_2CO_3

Титрование прямое, закон эквивалентов:

$$(C_{1/z} \cdot V)_{ОВ} = (C_{1/z} \cdot V)_{HCl}.$$

Факторы эквивалентности $1/z$ для HCl, NaOH и $NaHCO_3$ равны $1/1$, так как их молекулы в ходе титрования принимают или отдают по одному иону H^+. Далее молярные концентрации (и молярные массы) эквивалентов этих веществ считают равными их молярным концентрациям (и молярным массам) (C, моль/дм^3 и M, г/моль).

Масса NaOH равна

$$m_{NaOH} = C_{HCl} \cdot (2V_1 - V_2) \cdot M_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_к}{V_п}.$$

$$M_{NaOH} = 40 \text{ г/моль}.$$

$$m_{NaOH} = 0{,}1042 \cdot (2 \cdot 20{,}70 - 21{,}48) \cdot 40 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{250}{25} = 0{,}8303 \text{ г.}$$

Масса соды равна

$$m_{Na_2CO_3} = C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{Na_2CO_3} \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_к}{V_п}.$$

$$M_{Na_2CO_3} = 106 \text{ г/моль.}$$

$$m_{Na_2CO_3} = 0{,}1042 \cdot (21{,}48 - 20{,}70) \cdot 106 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{250}{25} = 0{,}0862 \text{ г.}$$

Массовые доли веществ в навеске:

$$\omega_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{m_{нав}} \cdot 100\,\% = \frac{0{,}8303 \cdot 100}{0{,}9184} = 90{,}4\,\%,$$

$$\omega_{Na_2CO_3} = \frac{m_{Na_2CO_3}}{m_{нав}} \cdot 100\,\% = \frac{0{,}0862 \cdot 100}{0{,}9184} = 9{,}4\,\%.$$

Ответ: $\omega_{NaOH} = 90{,}4\,\%$ и $\omega_{Na_2CO_3} = 9{,}4\,\%$.

Задачи для самостоятельной работы

Задачи на титрование

2.22. Ампулу, содержащую 1,200 г раствора HNO_3, разбили в растворе NaOH объемом 30,0 см^3 и концентрации 0,800 моль/дм^3. Остаток щелочи, не вступившей в реакцию, был оттитрован 20,0 см^3 0,500 моль/дм^3 раствора HCl. Вычислите массовую долю HNO_3 в растворе.

2.23. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора $Ba(OH)_2$, если на титрование 1,0 мг HCl идет 1,0 см^3 этого раствора.

2.24. Вычислите массу навески карбоната калия, если на ее титрование с индикатором метиловым оранжевым было израсходовано 5,15 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1005 моль/дм^3.

2.25. Для приготовления щелочного раствора в воде растворили $NaHCO_3$ и NaOH. Взяли две одинаковые порции полученного раствора. Одну порцию оттитровали HCl с индикатором фенолфталеином, израсходовав 20,0 см^3 кислоты, а другую — с метиловым оранжевым, израсходовав 30,0 см^3 той же кислоты. Определите молярное отношение [$NaHCO_3$]/[NaOH] в растворе.

2.26. Для определения азота в муке навеску ее в 0,8880 г обработали концентрированной серной кислотой, переведя азот в аммонийную соль (NH_4HSO_4). Аммиак из соли был отогнан действием щелочи в раствор, содержащий 20,0 см^3 HCl (T_{HCl/NH_3} = 0,0030 г/см^3), а избыток кислоты оттитровали 5,5 см^3 раствора NaOH с $C_{1/z}$ = = 0,1962 моль/дм^3. Рассчитайте процентное содержание азота в муке.

2.27. Для идентификации катиона в чистом карбонате 0,140 г пробы растворили в 50,0 см^3 0,1140 моль/дм^3 раствора HCl и прокипятили для удаления CO_2. На титрование избытка HCl было затрачено 24,2 см^3 0,0980 моль/дм^3 раствора NaOH. Идентифицируйте карбонат.

2.28. Для определения свободного P_2O_5 в суперфосфате навеску последнего в 10,0 г взболтали с водой, отфильтровали в мерную колбу вместимостью 500,0 см^3, промывая фильтр, довели раствор в мерной колбе до метки и перемешали. На титрование 50,0 см^3 полученного раствора H_3PO_4 (до NaH_2PO_4) затратили 16,51 см^3 0,1015 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю P_2O_5 в суперфосфате.

2.29. Для анализа смеси Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4, содержащей индифферентные примеси, взяты две пробы по 600 мг. На титрование одной пробы в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 12,0 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора HCl, а на титрование другой пробы в присутствии фенолфталеина — 24,0 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора NaOH. Определите массовые доли гидрофосфата и дигидрофосфата натрия в смеси.

2.30. Для нейтрализации пробы олеума массой 1,30 г, содержащей только SO_3 и H_2SO_4, израсходовано 36,1 см^3 NaOH с концент-

рацией 0,805 моль/дм^3. Определите процентное содержание каждого из компонентов в анализируемой пробе.

2.31. Дымящая серная кислота (олеум) содержит 80,0 % H_2SO_4, а также SO_3 и SO_2. Для анализа 2,0 г этой кислоты разбавили в мерной колбе на 500,0 см^3. На титрование 50,0 см^3 полученного раствора с индикатором метиловым оранжевым пошло 42,4 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора NaOH. Определите содержание SO_3 и SO_2 в исходной кислоте, учитывая, что они образуют соответственно H_2SO_4 и H_2SO_3, а последняя по метиловому оранжевому титруется до $NaHSO_3$.

2.32. Из навески 41,20 г каустической соды приготовили 1,0 дм^3 раствора. При титровании 25,0 см^3 этого раствора в присутствии метилового оранжевого пошло 22,65 см^3 1,030 моль/дм^3 раствора HCl. К другой аликвотной части 25,0 см^3 прибавили $BaCl_2$ для осаждения карбонатов в виде $BaCO_3$, и на титрование полученной смеси в присутствии фенолфталеина затратили 21,95 см^3 HCl. Вычислите массовые доли NaOH и Na_2CO_3 в образце.

2.33. Имеется образец, в котором может содержаться NaOH, Na_2CO_3 или $NaHCO_3$, или смесь из двух названных соединений. Пробу растворили в воде и взяли две одинаковые порции раствора. Одну оттитровали HCl с индикатором фенолфталеином, вторую — с метиловым оранжевым. Расход кислоты составил в первом случае 15,0 см^3, во втором — 36,3 см^3. Определите состав образца и массовые доли компонентов в нем.

2.34. Исследуемое вещество может быть либо KOH, либо NaOH. Для нейтрализации 1,10 г этого вещества потребовалось 31,4 см^3 0,8600 моль/дм^3 раствора HCl. Что это за вещество и сколько процентов примесей оно содержит?

2.35. Какова массовая доля N_2O_5 в азотной кислоте, если на титрование 2,136 г этого раствора расходуется 18,3 см^3 NaOH с титром 0,004153 г/см^3?

2.36. Какой объем 0,100 моль/дм^3 раствора HCl нужно взять для поглощения аммиака, выделяемого из 0,50 г вещества, содержащего 5 % азота, чтобы на титрование избытка HCl было израсходовано 6,0 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора NaOH?

2.37. Какой объем 0,100 моль/дм^3 раствора NaOH потребуется на титрование избытка кислоты после взаимодействия 0,4000 г вещества, содержащего по массе 60 % CaO и 20 % $CaCO_3$, с 25,0 см^3 0,500 моль/дм^3 раствора HCl?

2.38. К 0,1500 г известняка прибавили 20,0 см^3 0,2150 моль/дм^3 раствора HCl, после чего избыток кислоты оттитровали 7,6 см^3 раствора NaOH. Рассчитайте массовую долю CO_2 в известняке, если $V_{HCl}/V_{NaOH} = 0,983$.

2.39. К раствору $(NH_4)_2SO_4$ добавили 25,0 см^3 раствора NaOH ($T_{NaOH} = 0,008922$ г/см^3). Кипячением удалили аммиак, а на титрование оставшейся щелочи затратили 8,65 см^3 раствора HCl ($T_{HCl} = 0,007236$ г/см^3). Вычислите массу $(NH_4)_2SO_4$.

2.40. Навеска соды (Na_2CO_3) 1,100 г, содержащая примесь NaCl, растворена и оттитрована 35,0 см^3 раствора H_2SO_4 с $C_{1/z} = 0,500$ моль/дм^3. Определите массовую долю Na_2CO_3 в образце.

2.41. На титрование по индикатору метиловому оранжевому раствора NaOH, содержащего 2 % (молярных) Na_2CO_3, затрачено 25,0 см^3 рабочего раствора HCl. Рассчитайте объем раствора HCl, который пойдет на титрование этого же раствора NaOH по фенолфталеину.

2.42. На титрование 50,0 см^3 белого столового вина до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 21,4 см^3 раствора NaOH с $C_{1/z} = 0,0377$ моль/дм^3. Выразите кислотность вина в граммах винной кислоты ($H_2C_4H_4O_6$, $M = 150$ г/моль) на 100 см^3 раствора, полагая, что оттитрованы оба иона водорода кислоты.

2.43. На титрование 96,3 мг щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) пошло 23,84 см^3 раствора NaOH. Вычислите титр раствора NaOH по P_2O_5, если раствор щелочи будет использоваться при определении свободного оксида P_2O_5 в суперфосфате титрованием H_3PO_4 до NaH_2PO_4.

2.44. На титрование 1,00 г дымящей серной кислоты, тщательно разбавленной водой, расходуется 40,0 см^3 0,580 моль/дм^3 раствора NaOH. Известно, что дымящая серная кислота содержит оксид

SO_3, растворенный в безводной H_2SO_4. Рассчитайте массовую долю оксида серы в образце.

2.45. Образец массой 5,0 г, содержащий 60 % гидрокарбоната натрия и 40 % карбоната натрия, растворен в мерной колбе вместимостью 250,0 см^3. Какой объем 0,1925 моль/дм^3 раствора HCl потребуется для титрования этого раствора с фенолфталеином и с метиловым оранжевым?

2.46. Определите концентрацию (моль/дм^3) щелочного раствора, в литре которого находится 7,12 г NaOH и 10,50 г KOH. Какой объем этого раствора потребуется для титрования 20,6 см^3 раствора HCl с $C_{1/z}$ = 0,183 моль/дм^3?

2.47. Пробу массой 0,8160 г, содержащую диметилфталат ($C_6H_4(COOCH_3)_2$, M = 104 г/моль) и неактивные компоненты, разложили кипячением с 50,0 см^3 0,1030 моль/дм^3 раствора NaOH в колбе с обратным холодильником. По окончании реакции на титрование остатка гидроксида натрия израсходовано 24,2 см^3 0,1640 моль/дм^3 раствора HCl. Вычислите процентное содержание диметилфталата в пробе.

2.48. Пробу массой 0,5000 г, содержащую $NaHCO_3$ и Na_2CO_3, растворили и разбавили точно до 250,0 см^3. Аликвоту 25,0 см^3 прокипятили с 50,0 см^3 0,0125 моль/дм^3 раствора HCl. После охлаждения на титрование избытка кислоты до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 2,34 см^3 0,0106 моль/дм^3 раствора NaOH. Вторую порцию раствора объемом 25,0 см^3 обработали избытком $BaCl_2$ и 25,0 см^3 щелочи. После осаждения всего карбоната на титрование избытка щелочи израсходовали 7,63 см^3 раствора HCl. Рассчитайте состав смеси (%).

2.49. При получении фосфорной кислоты экстракционным способом для анализа взяли 10,0 см^3 раствора из реакционной массы и разбавили водой в мерной колбе на 500,0 см^3. На титрование 20,0 см^3 полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовано 20,4 см^3 0,09932 моль/дм^3 раствора NaOH, а в присутствии фенолфталеина на титрование другой порции раствора 20,0 см^3 израсходовано 32,6 см^3 того же раствора щелочи. Опреде-

лите, какие из компонентов ($Ca(H_2PO_4)_2$, H_2SO_4, H_3PO_4) находились в смеси, и вычислите содержание каждого из них в г/дм^3.

2.50. Рассчитайте массу навески негашеной извести, содержащей около 90 % (масс.) CaO и индифферентные примеси, на титрование раствора которой нужно затратить 20,0 см^3 раствора HCl с титром 0,0103 г/см^3.

2.51. Рассчитайте массовую долю H_2SO_4 в растворе серной кислоты, если на 10,0 см^3 этого раствора идет 20,6 см^3 1,010 моль/дм^3 раствора NaOH. Плотность кислоты не определяли, поэтому при расчете ее надо взять за единицу, а затем уточнить по справочнику Лурье.

2.52. Рассчитайте молярные концентрации эквивалентов HCl и NaOH, если на титрование 0,8714 г буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) идет 21,12 см^3 раствора HCl. Объемное соотношение $V_{HCl}/V_{NaOH} = 1,025$.

2.53. Рассчитайте концентрации HCl и NaOH (моль/дм^3), если на титрование 0,5300 г Na_2CO_3 идет 21,12 см^3 раствора HCl. Объемное соотношение $V_{HCl}/V_{NaOH} = 1,025$.

2.54. Рассчитайте массу навески карбоната калия, если на ее титрование с индикатором фенолфталеином было израсходовано 10,15 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1200 моль/дм^3.

2.55. Раствор NaOH загрязнен примесью Na_2CO_3. При титровании на холоду 25,0 см^3 0,4990 моль/дм^3 раствора HCl с фенолфталеином потребовалось 24,5 см^3 NaOH. При титровании такого же количества HCl с метиловым оранжевым и кипячением раствора перед конечной точкой титрования потребовалось 24,0 см^3 NaOH. Вычислите концентрации NaOH и Na_2CO_3 в щелочном растворе.

2.56. Стеклянную ампулу с навеской азотной кислоты в 2,010 г разбили в воде, содержащей 25,0 см^3 1,010 моль/дм^3 раствора NaOH. Оставшийся после реакции избыток NaOH оттитровали 5,02 см^3 0,7470 моль/дм^3 раствора HCl. Найдите процентное содержание HNO_3 в кислоте.

2.57. Какой объем серной кислоты плотностью 1,070 г/см^3 с массовой долей H_2SO_4 около 10 % нужно взять для анализа, чтобы на ее титрование пошло 20,0 см^3 2,000 моль/дм^3 раствора NaOH?

2.58. Чему равен титр HCl по NH_3, если на титрование 25,0 см^3 этой кислоты расходуется 22,8 см^3 раствора NaOH с титром 0,00400 г/см^3?

2.59. Чистое неизвестное органическое основание оттитровали стандартным раствором соляной кислоты. Зная, что масса образца составила 0,5650 г и что на титрование затратили 22,2 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора HCl, вычислите эквивалентную массу основания.

2.60. Навеску 1,21 г технического KOH, загрязненного K_2CO_3, растворили в воде и разбавили до 500,0 см^3. Аликвоту 50,0 см^3 этого раствора обработали 40,0 см^3 0,0530 моль/дм^3 раствора HCl и прокипятили для удаления CO_2. На титрование избытка кислоты в присутствии фенолфталеина израсходовали 4,74 см^3 0,0498 моль/дм^3 раствора NaOH. К другой порции раствора 50,0 см^3 добавили избыток нейтрального раствора $BaCl_2$ для осаждения карбонат-иона в виде $BaCO_3$. На титрование раствора до перехода окраски фенолфталеина израсходовали 28,3 см^3 стандартного раствора кислоты. Рассчитайте процентное содержание KOH, K_2CO_3 и воды, полагая, что только они содержатся в пробе.

2.61. Раствор, содержащий хлорид натрия и дигидрофосфат натрия, объемом 10,0 см^3 пропустили через колонку, заполненную катионообменной смолой в H^+-форме. Образовавшуюся кислоту, находящуюся в элюате, оттитровали 0,150 моль/дм^3 раствором NaOH. Для титрования до первой ТЭ потребовалось 24,0 см^3, а до второй ТЭ — еще 10,0 см^3 титранта. Рассчитайте массовую долю NaH_2PO_4 в растворе, если его плотность равна 1,0 г/см^3.

Задачи на вычисление pH и $K_{диcс.}$

2.62. В 250,0 см^3 воды растворено 3,4563 г гидрофосфата калия. К этому раствору добавили 50,0 см^3 0,1078 моль/дм^3 раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора.

2.63. Вычислите константу диссоциации хлорноватистой кислоты HOCl, если $1{,}99 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 раствор ее имеет pH = 4,5.

2.64. Вычислите pH в конечной точке титрования 500,0 мг гидрофталата калия $KHC_8O_4H_4$, растворенного в 50,0 см^3 воды, 0,100 моль/дм^3 раствором NaOH.

2.65. Газ, полученный при разложении 20,0 г $CaCO_3$, был поглощен 100,0 см^3 1,000 моль/дм^3 раствора NaOH. Вычислите pH полученного раствора.

2.66. Газ, полученный при разложении 10,0 г $CaCO_3$, был поглощен 100,0 см^3 0,500 моль/дм^3 раствора NaOH. Вычислите pH полученного раствора.

2.67. Дистиллированная вода, находящаяся в соприкосновении с воздухом, содержит $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 CO_2. Определите pH воды, зная, что константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням равны соответственно: $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 6 \cdot 10^{-11}$.

2.68. Для получения буферного раствора к 2,0 дм^3 0,3160 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты добавили 67,2400 г ацетата натрия. Определите pH полученного раствора.

2.69. Исходный 0,100 моль/дм^3 раствор уксусной кислоты прореагировал на 65 % при титровании 0,100 моль/дм^3 раствором NaOH. Вычислите pH полученного раствора.

2.70. Какие из нижеперечисленных веществ можно взять для приготовления 1,0 дм^3 раствора с pH = 8,5 (NaOH, HCl, NH_4OH, NH_4Cl, CH_3COOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4). Определите их концентрации.

2.71. К 1,0 дм^3 воды добавили 1,0 см^3 HCl плотностью 1,175 г/см^3. Чему будет равен pH полученного раствора?

2.72. К 2,0 дм^3 воды добавили 17,00 г муравьиной кислоты и 0,17 г формиата калия (HCOOK). Вычислите pH полученного раствора.

2.73. К 25,0 см^3 0,200 моль/дм^3 раствора K_2HPO_4 добавили 15,0 см^3 0,250 моль/дм^3 раствора HCl. Рассчитайте pH полученного раствора.

2.74. К 50,0 см^3 1,0 % раствора ацетата натрия добавлено 10,0 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора HCl. Вычислите pH полученного раствора.

2.75. К 100,0 см^3 раствора фосфорной кислоты с титром 0,0098 г/см^3 прибавлено 100,0 см^3 раствора гидроксида натрия с титром по соляной кислоте, равным 0,00365 г/см^3. Вычислите pH полученного раствора.

2.76. На титрование пробы ортофосфатов до обесцвечивания фенолфталеина пошло 10,0 см^3 стандартного раствора кислоты. Изменение окраски метилового оранжевого наступило при добавлении еще 40,0 см^3 кислоты. Найдите pH исходной пробы.

2.77. Определите pH в точке эквивалентности и скачок титрования при титровании 50,0 см^3 0,050 моль/дм^3 раствора аммиака 0,100 моль/дм^3 раствором HCl. Выберите индикатор для титрования.

2.78. Рассчитайте приближенное значение константы диссоциации индикатора, если считать его слабым основанием с pT = 2,5 и интервалом перехода окраски в пределах pH от 1,3 до 3,2.

2.79. Рассчитайте pH раствора, полученного путем смешивания 50,0 см^3 0,120 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты и 15,0 см^3 0,090 моль/дм^3 раствора NaOH.

2.80. Сколько граммов дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 надо добавить к 250,0 см^3 0,200 моль/дм^3 раствора NaOH, чтобы получить раствор с pH = 7?

2.81. Сколько граммов $NaHCO_3$ надо добавить к 50,0 см^3 0,200 моль/дм^3 раствора NaOH, чтобы получить раствор с pH = 11?

2.82. Смешали равные объемы 2 %-х растворов аммиака и хлористоводородной кислоты. Вычислите pH полученного раствора.

2.83. Чему будет равен pH раствора, если смешать поровну 0,50 %-й раствор NH_4Cl и 0,25 %-й раствор KOH?

2.84. Через 1,5 дм^3 0,100 моль/дм^3 раствора HCl пропустили 2,24 дм^3 аммиака. Вычислите pH полученного раствора.

2.85. Через 1,0 дм^3 0,100 моль/дм^3 раствора HCl пропустили 5,0 дм^3 аммиака. Вычислите pH полученного раствора.

2.86. Постройте кривую титрования по точкам, соответствующим степеням оттитрованности *f*, равным 0,0; 10,0; 50,0; 90,0; 99,0; 99,9; 100,0; 100,1; 101,0 и 110,0 %. Выберите подходящий кислотно-основный индикатор для титрования (см. прил., табл. 3) следующих систем:

№ п/п	Титруемый раствор		Раствор титранта	
	Название, формула вещества	V и $C_{1/z}$, моль/дм^3	Формула вещества	$C_{1/z}$, моль/дм^3
1	Гидроксид аммония NH_4OH	50,0 см^3 0,050	HCl	0,050
2	Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4	100,0 см^3 0,100	NaOH	0,100

Продолжение табл.

№ п/п	Титруемый раствор		Раствор титранта	
	Название, формула вещества	V и $C_{1/z}$, моль/дм^3	Формула вещества	$C_{1/z}$, моль/дм^3
3	Фосфорная кислота H_3PO_4	20,0 см^3 0,100	NaOH	0,200
4	Циановая кислота HCNO	100 см^3 0,050	NaOH	0,050
5	Гидроксид аммония NH_4OH	100 см^3 0,250	HNO_3	0,250
6	Гидроксид аммония NH_4OH	100 см^3 0,010	HNO_3	0,020
7	Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$	100 см^3 0,030	KOH	0,030
8	Акриловая кислота C_2H_3COOH	100 см^3 0,015	KOH	0,015
9	Гидроксид натрия NaOH	40 см^3 0,050	HNO_3	0,025
10	Гидроксид аммония NH_4OH	80 см^3 0,250	HCl	0,250
11	Хлористоводородная кислота HCl	50 см^3 0,040	NaOH	0,020
12	Муравьиная кислота HCOOH	100 см^3 0,030	KOH	0,030
13	Хлорноватистая кислота HClO	100 см^3 0,400	KOH	0,400
14	Муравьиная кислота HCOOH	50 см^3 0,010	NaOH	0,010
15	Гидроксид натрия NaOH	25 см^3 0,020	HCl	0,010
16	Уксусная кислота CH_3COOH	100 см^3 0,050	NaOH	0,025

Окончание табл.

№ п/п	Титруемый раствор		Раствор титранта	
	Название, формула вещества	V и $C_{1/z}$, моль/дм^3	Формула вещества	$C_{1/z}$, моль/дм^3
17	Карбонат натрия Na_2CO_3	40 см^3 0,150	HCl	0,150
18	Бензойная кислота C_6H_5COOH	30 см^3 0,200	KOH	0,200
19	Азотная кислота HNO_3	50 см^3 0,050	NaOH	0,025
20	Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$	40 см^3 0,020	HNO_3	0,020

2.2.2. Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного (О-В) титрования применяют для определения содержания окислителей и восстановителей. В основе этих методов лежит взаимодействие веществ, сопровождающееся изменением степеней окисления входящих в их состав элементов. Для протекания окислительно-восстановительной реакции (ОВР) необходимо наличие одновременно и донора, и акцептора электронов, т. е. окислителя, способного принимать электроны, и восстановителя, способного их отдавать. Схему ОВР можно представить в общем виде:

$$aA_{ок} + bB_{вос} \leftrightarrow aA_{вос} + bB_{ок},$$

где $A_{ок}$ и $A_{вос}$ — окисленная и восстановленная формы окислителя А; $B_{вос}$ и $B_{ок}$ — восстановленная и окисленная формы восстановителя В; a и b — стехиометрические коэффициенты.

В ходе ОВР образуются сопряженные О-В-пары $A_{ок}/A_{вос}$ и $B_{ок}/B_{вос}$. Степень взаимодействия окисленных и восстановленных форм сопряженных О-В-пар определяется их О-В-потенциалами, вычисляемыми по уравнению Нернста.

Для первой полуреакции ($a\text{A}_{\text{ок}} + n_1\text{e}^- \rightarrow a\text{A}_{\text{вос}}$) и для второй полуреакции ($b\text{B}_{\text{вос}} - n_2\text{e}^- \rightarrow b\text{B}_{\text{ок}}$) равновесные потенциалы равны соответственно:

$$E_{\text{A}} = E_{\text{A}}^0 + \frac{RT}{n_1F}\ln\frac{a_{\text{A}_{\text{ок}}}}{a_{\text{A}_{\text{вос}}}} \quad \text{и} \quad E_{\text{B}} = E_{\text{B}}^0 + \frac{RT}{n_2F}\ln\frac{a_{\text{B}_{\text{ок}}}}{a_{\text{B}_{\text{вос}}}},$$

где E_{A}^0 и E_{B}^0 — стандартные О-В-потенциалы, В (прил., табл. 5), равные равновесным потенциалам в стандартных условиях, т. е. когда активности компонентов систем $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{вос}}$ равны 1 моль/дм^3; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$); T — температура в градусах Кельвина (К), равная (273 + t °С); F — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль; n_1 и n_2 — число электронов, участвующих в соответствующих полуреакциях. В разбавленных растворах активности компонентов принимают равными их молярным концентрациям, т. е. $a = C$.

Если в уравнение Нернста подставить постоянные величины (R, F, T при 25 °С) и перейти к десятичному логарифму, то получится

$$E_{\text{ок}/\text{вос}} = E_{\text{ок}/\text{вос}}^0 + 0{,}059\lg\frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]},$$

где [ок] и [вос] — равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества соответственно, моль/дм^3.

Константу равновесия ОВР рассчитывают по формуле

$$\lg K = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (E_{\text{A}}^0 - E_{\text{B}}^0)}{0{,}059} \quad \text{и} \quad K = 10^{\lg K}.$$

Поскольку для аналитических целей используют реакции, которые идут не менее чем на 99,9 %, то K должна быть не менее $10^{3(n_1+n_2)}$. Действительно, если после завершения реакции продуктов реакции будет 99,9 %, а исходных веществ — 0,1 %, то

$$K = \frac{(99{,}9)^{n_2} \cdot (99{,}9)^{n_1}}{(0{,}1)^{n_2} \cdot (0{,}1)^{n_1}} = 10^{3n_1} \cdot 10^{3n_2} = 10^{3(n_1+n_2)}.$$

Минимальная разность потенциалов, необходимая для протекания реакции на 99,9 %, зависит от суммарного числа электронов, принимающих участие в реакции. В случае полуреакций с участием одного электрона, когда $n_1 = n_2 = 1$,

$$E_{\text{A}}^0 - E_{\text{B}}^0 = \frac{\lg K \cdot 0,059}{n_1 \cdot n_2} = \frac{3(n_1 + n_2) \cdot 0,059}{n_1 \cdot n_2},$$

$$\Delta E^0 = \frac{3(1+1) \cdot 0,059}{1 \cdot 1} = 0,354 \text{ В}.$$

Особенно резкое изменение потенциала наблюдается вблизи точки эквивалентности (ТЭ), что, собственно, и позволяет ее определить. Факторы эквивалентности для участников ОВР определяют по числу электронов, участвующих в полуреакциях. Как и в методах кислотно-основного титрования, в О-В-титровании применяют *способы прямого*, *обратного и косвенного титрования*. Вычисления массы и массовой доли определяемого вещества проводят по формулам для этих способов титрования (см. разд. 2, с. 36).

Для построения *кривых О-В-титрования* рассчитывают значения потенциала системы (E, B) в разные моменты титрования (табл. 2 и пример 4 этого раздела). До ТЭ потенциал рассчитывают по титруемой системе, а после ТЭ — по системе титранта. В ТЭ потенциал рассчитывают без учета концентраций участников титрования. Если в О-В-полуреакциях участвуют ионы водорода, то в формулу расчета потенциала добавляют величину $\pm\frac{0,059m}{n}\lg[\text{H}^+]$, где m — стехиометрический коэффициент перед H^+, а n — число электронов в полуреакции с их участием. Кривые О-В-титрования строят в координатах $E - V_{\text{т}}$ или $E - f$, где $V_{\text{т}}$ — объем добавленного титранта, см^3; f — степень оттитрованности, %. Наиболее значимыми точками являются: начало скачка титрования (НСТ, f = 99,9 %), точка эквивалентности (ТЭ, f = 100 %) и конец скачка титрования (КСТ, f = 100,1 %).

Таблица 2

Расчет кривой окислительно-восстановительного титрования (при одинаковых стехиометрических коэффициентах перед окисленной и восстановленной формами и $[H^+] = 1$ моль/дм^3)

Степень оттитрованности, f, %	Потенциал системы, E, В
50	$E = E_1^0 + (0{,}059/n_1)\lg(50/50) = E_1^0$
90	$E = E_1^0 + (0{,}059/n_1)\lg(90/10)$
99	$E = E_1^0 + (0{,}059/n_1)\lg(99/1)$
99,9 (НСТ)	$E = E_1^0 + (0{,}059/n_1)\lg(99{,}9/0{,}1)$
100 (ТЭ)	$E_{ТЭ} = \dfrac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2}$
100,1 (КСТ)	$E = E_2^0 + (0{,}059/n_2)\lg(0{,}1/100)$
101	$E = E_2^0 + (0{,}059/n_2)\lg(1/100)$
110	$E = E_2^0 + (0{,}059/n_2)\lg(10/100)$
150	$E = E_2^0 + (0{,}059/n_2)\lg(50/100)$

Методы О-В-титрования классифицируют по используемому титранту.

Перманганатометрия. Титрант — раствор перманганата калия $KMnO_4$ (вторичный стандарт, стандартизованный по щавелевой кислоте или ее соли). Проводят безиндикаторное титрование, так как сам раствор имеет интенсивный малиновый цвет. Основное уравнение метода:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \left(1/z = 1/5\right) \quad E^0 = 1{,}51\ В.$$

В менее кислой среде возможна реакция

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad \left(1/z = 1/3\right) \quad E^0 = 1{,}69\ В.$$

Дихроматометрия. Титрант — раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, реже хромата калия K_2CrO_4 (первичные стандарты). Проводят титрование с использованием О-В-индикаторов, например дифениламина.

Основное уравнение метода:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{6}\right) \quad E^0 = 1{,}31 \text{ В}.$$

Йодометрия. Титранты — растворы йодида калия KI, йода I_2 и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (вторичные стандарты, стандартизованные по дихромату калия, бромату калия и др.). Проводят титрование с использованием специфического индикатора — крахмала, дающего с йодом интенсивное темно-синее окрашивание. Основные уравнения метода для определения восстановителей и окислителей:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-},$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightarrow S_4O_6^{2-} \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{1}\right) \quad E^0 = -0{,}09 \text{ В},$$

$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{2}\right) \quad E^0 = 0{,}54 \text{ В}$$

(I_2 — окислитель),

$$2I^- - 2e^- \rightarrow I_2 \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{1}\right) \quad E^0 = 0{,}54 \text{ В}$$

(I^- — восстановитель).

Броматометрия. Титрант — раствор бромата калия $KBrO_3$ (первичный стандарт). Проводят титрование с использованием О-В-индикатора — метилового красного. Основное уравнение метода:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{6}\right) \quad E^0 = 1{,}45 \text{ В}.$$

Нитритометрия. Титрант — раствор нитрита натрия $NaNO_2$ (вторичный стандарт, стандартизованный по сульфаниловой кислоте). Проводят титрование с использованием внутренних (О-В-индикаторы) и внешних (йодкрахмальная бумага) индикаторов. Основные уравнения метода для определения окислителей и восстановителей соответственно:

$$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO\uparrow + H_2O \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{1}\right) \quad E^0 = 0{,}99 \text{ В},$$

$$NO_2^- + H_2O - 2e^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+ \quad \left(\frac{1}{z} = \frac{1}{2}\right) \quad E^0 = -0{,}94 \text{ В}.$$

Примеры решения задач

Пример 1. Определите факторы эквивалентности участников и константу равновесия ОВР при титровании раствора перманганата калия раствором Fe^{2+} в кислой среде.

Решение. Уравнение реакции титрования:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Способ титрования — прямой.

Схема полуреакции для титруемой системы:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (n_1 = 5,\ 1/z = 1/5),$$

схема полуреакции для системы титранта:

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+} \quad (n_2 = 1,\ 1/z = 1/1).$$

$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ В и $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ В (см. прил., табл. 5).

Константа равновесия данной ОВР:

$$\lg K = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot (E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} = \frac{5 \cdot 1 \cdot (1{,}51 - 0{,}77)}{0{,}059} = 62{,}7,$$
$$K = 10^{62{,}7} = 5{,}01 \cdot 10^{62}.$$

Большая константа равновесия говорит о том, что реакция идет практически до конца, что является одним из условий титрования.

Ответ: Факторы эквивалентности для перманганата калия и соли железа (II) равны $1/5$ и $1/1$ соответственно; $K = 5{,}01 \cdot 10^{62}$.

Пример 2. Определите способ титрования и предложите формулу для определения массового содержания $CaCO_3$ методом перманганатометрии.

Решение. Пробу карбоната кальция растворяют в соляной кислоте, кальций осаждают оксалатом аммония в виде оксалата кальция и после фильтрации и промывки его растворяют в серной кислоте. Сульфат кальция выпадает в осадок, а в растворе появляется щавелевая кислота в количестве, эквивалентном содержанию кальция в исходной пробе.

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3$$
(растворение $CaCO_3$).

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$
(осаждение $CaC_2O_4\downarrow$).

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + H_2C_2O_4$$
(перевод в раствор $H_2C_2O_4$).

Далее щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия по уравнению

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Соответствующие схемы полуреакций для ионов перманганата и оксалата:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (n_1 = 5,\ 1/z = 1/5),$$
$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightarrow 2CO_2 \quad (n_2 = 2,\ 1/z = 1/2).$$

Это титрование по замещению: ионы кальция заместили на оксалат-ионы в эквивалентном количестве, и далее оксалат-ионы оттитровывают эквивалентным количеством перманганата калия. Массу карбоната кальция (г) вычисляют по формуле

$$m_{CaCO_3} = (C_{1/z}V)_{KMnO_4} \cdot M_{1/z\,CaCO_3} \cdot 10^{-3}.$$

Фактор эквивалентности для $CaCO_3$ равен $1/2$, так как 1 моль $CaCO_3$ соответствует 1 молю $H_2C_2O_4$, фактор эквивалентности которого равен $1/2$.

Пример 3. На титрование навески технического $KMnO_4$ массой 0,8500 г потребовалось 21,5 см^3 раствора $Na_2C_2O_4$ с $C_{1/z}$ = = 0,150 моль/дм^3. Определите массовую долю $KMnO_4$ в образце.

Решение. Уравнение взаимодействия перманганата калия и оксалата натрия и схемы соответствующих полуреакций приведены в примере 2 этого раздела. Титрование прямое. Формула для вычисления массы (г) перманганата калия:

$$m_{KMnO_4} = (C_{1/z} \cdot V)_{C_2O_4^{2-}} \cdot M_{1/z KMnO_4} \cdot 10^{-3},$$

$$M_{1/z KMnO_4} = 1/5\, M_{KMnO_4} = 158 : 5 = 31{,}6 \text{ г/моль}.$$

Массовая доля перманганата калия в образце:

$$\omega = \frac{m_{KMnO_4}}{m_{нав}} \cdot 100\,\% = \frac{(C_{1/z} \cdot V)_{C_2O_4^{2-}} \cdot M_{1/z KMnO_4} \cdot 10^{-3}}{m_{нав}} \cdot 100\,\%,$$

$$\omega = \frac{0{,}150 \cdot 21{,}5 \cdot 31{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0{,}850} = 12\,\%.$$

Ответ: $\omega(KMnO_4) = 12\,\%$.

Пример 4. Постройте кривую титрования 100,0 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора дихромата калия 0,100 моль/дм^3 раствором сульфата железа (II) в 0,500 моль/дм^3 растворе серной кислоты. Подберите подходящий индикатор.

Решение. Уравнение реакции при титровании:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 =$$
$$= Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Для титруемой системы схема полуреакции:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (n_1 = 6,\ 1/z = 1/6).$$

Потенциал данной системы зависит от pH среды, так как в полуреакции участвуют ионы водорода. $E^0_{Cr_2O_7^{2-},\,14H^+/2Cr^{3+}} = 1{,}36$ В.

Для системы титранта схема полуреакции:

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+} \qquad (n_2 = 1,\ 1/z = 1/1) \qquad E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 \text{ В}.$$

До ТЭ рассчитывают потенциал по титруемой системе ($Cr_2O_7^{2-}$, $14H^+/2Cr^{3+}$):

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1}\lg\frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} = 1,36 + \frac{0,059}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}]\cdot[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

По условию задачи концентрация серной кислоты 0,500 моль/дм^3, поэтому $C(H^+)$ = 1,000 моль/дм^3 и $[H^+]^{14} = 1$.

$$[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{C^0V^0 - C_\text{т}V_\text{т}}{V_\text{общ}} \quad \text{и} \quad [Cr^{3+}] = \frac{C_\text{т}V_\text{т}}{V_\text{общ}},$$

$$\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = \frac{(C^0V^0 - C_\text{т}V_\text{т})\cdot V_\text{общ}}{C_\text{т}^2V_\text{т}^2} = \frac{(V^0 - V_\text{т})\cdot V_\text{общ}}{C_\text{т}V_\text{т}^2},$$

так как по условию $C^0 = C_\text{т}$.

До начала титрования потенциал не рассчитывают, поскольку в системе нет сопряженных О-В-пар.

Добавлено 50,0 см^3 титранта:

$$E = 1,36 + 0,01\cdot\lg\frac{50\cdot150}{0,1\cdot50^2} = 1,36 + 0,01\cdot1,48 = 1,38 \text{ В}.$$

Добавлено 90,0 см^3 титранта:

$$E = 1,36 + 0,01\cdot\lg\frac{10\cdot190}{0,1\cdot90^2} = 1,36 + 0,01\cdot0,37 = 1,36 \text{ В}.$$

Добавлено 99,0 см^3 титранта:

$$E = 1,36 + 0,01\cdot\lg\frac{1\cdot199}{0,1\cdot99^2} = 1,36 + 0,01\cdot(-0,7) = 1,35 \text{ В}.$$

Добавлено 99,9 см^3 титранта (НСТ, f = 99,9 %):

$$E = 1,36 + 0,01\cdot\lg\frac{0,1\cdot199,9}{0,1\cdot99,9^2} = 1,36 + 0,01\cdot(-1,7) = 1,34 \text{ В}.$$

В точке эквивалентности:

$$E_\text{ТЭ} = \frac{6\cdot1,36 + 1\cdot0,77}{6+1} = 1,28 \text{ В}.$$

После ТЭ рассчитывают потенциал по системе титранта (Fe^{3+}/Fe^{2+}):

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2}\lg\frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} = 0,77 + 0,059 \cdot \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{C^0V^0}{V_{\text{общ}}} \quad \text{и} \quad [Fe^{2+}] = \frac{C_\text{т}V_\text{т} - C^0V^0}{V_{\text{общ}}},$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{C^0V^0}{C_\text{т}V_\text{т} - C^0V^0} = \frac{V^0}{V_\text{т} - V^0},$$

так как по условию $C^0 = C_\text{т}$.

Добавлено 100,1 см^3 титранта (КСТ, f = 100,1 %):

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg\frac{100}{0,1} = 0,77 + 0,177 = 0,95 \text{ В}.$$

Добавлено 101,0 см^3 титранта:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg\frac{100}{1} = 0,77 + 0,118 = 0,89 \text{ В}.$$

Добавлено 110,0 см^3 титранта:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg\frac{100}{10} = 0,77 + 0,059 = 0,83 \text{ В}.$$

Добавлено 150,0 см^3 титранта:

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg\frac{100}{50} = 0,77 + 0,018 = 0,79 \text{ В}.$$

По полученным значениям потенциалов строят кривую титрования (рис. 3).

Для титрования подходит О-В-индикатор нитро-*о*-фенантролин (прил., табл. 6), так как его стандартный О-В-потенциал (1,25 В) наиболее близок к потенциалу в ТЭ (1,28 В).

Пример 5. В раствор, содержащий ионы Ag^+, добавили $Na_2S_2O_3$ для образования комплекса $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Изменятся ли окислитель-

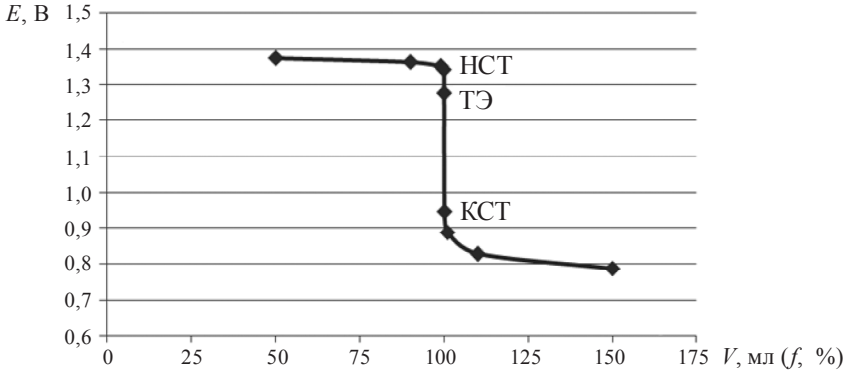


Рис. 3. Кривая титрования 100 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ 0,1 моль/дм^3 раствором $FeSO_4$ в 0,5 моль/дм^3 растворе H_2SO_4

ные свойства серебра в этих условиях? Сделайте необходимые расчеты и дайте объяснения.

Решение. В процессе комплексообразования происходит изменение концентрации свободных ионов сопряженных О-В-пар, что приводит к изменению потенциала системы и сдвигу равновесия. Для полуреакции $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag_{тв}$

$$E^0_{Ag+/Ag} = 0{,}799 \text{ В} \quad \text{и} \quad n = 1,$$

$$E_{Ag+/Ag} = 0{,}799 + 0{,}059 \lg[Ag^+].$$

В присутствии избытка лиганда (тиосульфата натрия) в растворе происходит образование комплексного иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-},$$

который восстанавливается по уравнению

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- \rightarrow Ag_{тв} + 2S_2O_3^{2-}.$$

При расчете реального О-В-потенциала используют константу нестойкости (или устойчивости) комплексного соединения (из справочника по аналитической химии).

Так $K_{\text{нест}} = \dfrac{[Ag^+]\cdot[S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag\,(S_2O_3)_2^{3-}]} = 3{,}5\ \cdot\ 10^{-14}$,

откуда $[Ag^+] = 3{,}5\cdot 10^{-14}\ \cdot\ \dfrac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$.

Тогда $E_{Ag+/Ag} = E^0_{Ag+/Ag} + 0{,}059\cdot \lg\left(3{,}5\ \cdot\ 10^{-14}\ \cdot\ \dfrac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}\right) =$

$$= 0{,}799 + 0{,}059\cdot \lg(3{,}5\cdot 10^{-14}) + 0{,}059\cdot \lg\frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} =$$

$$= 0{,}004 + 0{,}059\cdot \lg\frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2}.$$

Таким образом, в условиях комплексообразования ион серебра теряет свои окислительные свойства, его стандартный потенциал уменьшается с 0,799 В до 0,004 В.

Пример 6. В кислых растворах йодид-ион окисляется нитрит-ионом по реакции $2NO_2^- + 3I^- + 4H^+ \leftrightarrow 2NO\uparrow + I_3^- + 2H_2O$. Докажите, что при pH ≥ 6 реакция окисления йодид-иона становится невозможной.

Решение. Если в ОВР участвуют ионы водорода или гидроксид-анионы, то это приводит к изменению О-В-потенциала и сдвигу равновесия. Схема полуреакции восстановления нитрит-ионов с участием H^+:

$$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO\uparrow + H_2O \qquad (n = 1)$$

$$E^0_{NO_2^-,\,2H^+/NO} = 0{,}99\ \text{В}.$$

Потенциал системы: $E = 0{,}99 + 0{,}059\ \lg\dfrac{[NO_2^-]\cdot[H^+]^2}{P_{NO}}$, где вместо концентрации [NO] записывают парциальное давление газообразного оксида азота — P_{NO}.

$$E = 0{,}99 + 0{,}059\lg[H^+]^2 + 0{,}059\lg\frac{[NO_2^-]}{P_{NO}}.$$

При pH = 6 концентрация $[H^+] = 10^{-6}$ моль/дм^3, и реальный потенциал равен:

$$E = 0{,}99 + 0{,}059 \cdot \lg 10^{-12} + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[NO_2^-]}{P_{NO}} = 0{,}28 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[NO_2^-]}{P_{NO}}.$$

Стандартный О-В-потенциал изменился с 0,99 до 0,28 В, в этих условиях нитрит-ионы не смогут окислять йодид-ионы с $E^0 = 0{,}54$ В.

Пример 7. Рассчитайте реальный стандартный О-В-потенциал системы Cu^{2+}/Cu^+ с учетом образования малорастворимого соединения CuI и определите, окислителем или восстановителем в этих условиях является Cu^{2+}.

Решение. Если один или несколько участников ОВР образуют малорастворимые соединения, то это приводит к изменению О-В-потенциала и сдвигу равновесия ОВР.

Для реакции по уравнению $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$ схема полуреакции для меди $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ ($n = 1$),

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}167 \text{ В}.$$

Потенциал $E_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}167 + 0{,}059 \cdot \lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$.

С учетом того, что восстановленная форма меди CuI малорастворима, в расчетах потенциала используют значение произведения растворимости ПР. При избыточном количестве йодид-ионов:

$ПР(CuI) = [Cu^+] \cdot [I^-] = [Cu^+] \cdot 1 = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ (прил., табл. 1).

Значение концентрации $[Cu^+]$ подставляют в уравнение Нернста для расчета реального потенциала:

$$E = 0{,}167 + 0{,}059 \cdot (\lg[Cu^{2+}] - \lg(1{,}1 \cdot 10^{-12})) =$$
$$= 0{,}873 + 0{,}059\lg[Cu^{2+}].$$

Потенциал изменился с 0,167 В до 0,873 В, что сделало возможным протекание данной реакции с йодид-ионами. В этих условиях Cu^{2+} является окислителем, а йодид-ион — восстановителем с $E^0 = 0{,}54$ В.

Задачи для самостоятельной работы

2.87. Вычислите титр раствора дихромата калия по железу, если на титрование навески руды массой 0,200 г, содержащей 30 % железа, затрачено 18,2 см^3 раствора титранта.

2.88. Вычислите массу навески железной руды, чтобы при титровании раствора, полученного после растворения руды и восстановления железа до Fe^{2+}, с $C_{1/z} = 0{,}020$ моль/дм^3 раствором дихромата калия объем $K_2Cr_2O_7$ (см^3), пошедший на титрование, численно равнялся бы массовой доле железа в руде.

2.89. В раствор нитрата серебра была опущена никелевая пластинка, масса которой увеличилась на 0,730 г. Сколько серебра (г) выделилось на пластинке?

2.90. Вычислите массу йода в пробе, если на ее титрование израсходовано 16,0 см^3 раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,080 моль/дм^3.

2.91. Для стандартизации раствора тиосульфата натрия навеску $KBrO_3$ массой 0,1510 г растворили в разбавленной HCl, добавили избыток KI и выделившийся I_2 оттитровали, затратив 39,7 см^3 раствора $Na_2S_2O_3$. Рассчитайте нормальность раствора тиосульфата натрия.

2.92. Для определения сульфида натрия и тиосульфата натрия навеску полисульфида 1,800 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 см^3. На титрование 20,0 см^3 полученного раствора израсходовали 13,7 см^3 раствора йода с $C_{1/z} = 0{,}025$ моль/дм^3. Затем 50,0 см^3 того же раствора обработали сульфатом цинка и разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 см^3. Осадок отфильтровали, а на титрование 50,0 см^3 фильтрата израсходовали 20,0 см^3 раствора

йода. Вычислите массовые доли $Na_2S \cdot 9H_2O$ и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в навеске.

2.93. Для определения содержания этилмеркаптана в смеси ($M_{C_2H_5SH}$ = 62,13 г/моль) пробу массой 1,6500 г встряхивали с 50,0 см^3 раствора I_2 с $C_{1/z}$ = 0,1190 моль/дм^3 в плотно закрытой колбе. При этом протекала реакция по уравнению: $2C_2H_5SH + I_2 \rightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2H^+ + 2I^-$. На титрование избытка йода затратили 16,7 см^3 раствора тиосульфата натрия с $C_{1/z}$ = 0,1320 моль/дм^3. Рассчитайте процентное содержание этилмеркаптана в пробе.

2.94. Для стандартизации раствора $Na_2S_2O_3$ навеску $K_2Cr_2O_7$ массой 0,1510 г растворили в разбавленной HCl, добавили избыток KI и выделившийся I_2 оттитровали, израсходовав 46,1 см^3 раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $Na_2S_2O_3$.

2.95. До какого объема следует разбавить 835,0 см^3 0,1179 моль/дм^3 раствора сульфата церия (IV) для получения раствора с титром по железу (II), равным $4{,}381 \cdot 10^{-3}$ г/см^3?

2.96. К 40,0 см^3 раствора $KMnO_4$ (1,0 см^3 раствора $KMnO_4$ эквивалентен 0,0050 г железа) добавили избыток раствора KI и выделившийся йод оттитровали 35,9 см^3 раствора $Na_2S_2O_3$. Рассчитайте титр раствора $Na_2S_2O_3$ по меди.

2.97. К 20,0 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ (1,0 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ эквивалентен 0,0050 г железа) добавили KI в избытке и выделившийся йод оттитровали 35,0 см^3 раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте титр раствора $Na_2S_2O_3$ по меди.

2.98. Какой процент ионов железа Fe^{2+} останется неоттитрованным, если при титровании раствором $KMnO_4$ потенциал в конечной точке титрования составит 0,948 В?

2.99. К навеске в 1,500 г технического сульфита натрия после растворения прибавили 100,0 см^3 раствора йода с $C_{1/z}$ = 0,100 моль/дм^3. На титрование избытка I_2 израсходовали 40,0 см^3 раствора, в 200,0 см^3 которого содержится 2,4820 г тиосульфата натрия. Определите процентное содержание Na_2SO_3 в образце.

2.100. Квадратную пластинку из фотопленки со стороной 2,0 см поместили в 5,0 %-й раствор тиосульфата натрия для растворения галогенидов серебра. Пленку промыли и удалили, а полученный раствор обработали избытком брома для окисления присутствующего йодида до IO_3^- и разложения избытка тиосульфат-ионов. Раствор прокипятили для удаления брома и добавили избыток йодида. На титрование выделившегося йода израсходовали 13,7 см^3 0,0352 моль/дм^3 раствора $Na_2S_2O_3$. Напишите уравнения реакций, происходящих по ходу выполнения анализа, и рассчитайте содержание AgI (мг) на 1,0 см^2 пленки.

2.101. Какой объем раствора $KMnO_4$ с $C_{1/z} = 0{,}100$ моль/дм^3 пойдет на титрование: а) 0,150 г $Na_2C_2O_4$; б) навески руды массой 0,150 г, содержащей по массе 43 % железа?

2.102. Конечная точка титрования ионов Fe^{2+} раствором церия (Ce^{4+}) в сернокислой среде наблюдается при $E = 0{,}88$ В. Какова теоретическая погрешность титрования, если реальные потенциалы пар Fe^{3+}/Fe^{2+} и Ce^{4+}/Ce^{3+} составляют соответственно 0,68 В и 1,44 В?

2.103. Какова должна быть навеска сплава, содержащего 80 % олова, чтобы на его титрование в растворе затрачивалось не более 35,0 см^3 раствора йода с $C_{1/z} = 0{,}020$ моль/дм^3?

2.104. Какую навеску руды, содержащей около 60 % Fe_2O_3, надо взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки ее на титрование железа шло 20,0 см^3 раствора перманганата калия с $C_{1/z} = 0{,}0851$ моль/дм^3?

2.105. Константа образования растворимого ацетата ртути (II) по схеме реакции: $Hg^{2+} + 2OAc^- \rightarrow Hg(OAc)_2$, равна $2{,}5 \cdot 10^8$. Рассчитайте реальный стандартный потенциал для полуреакции: $Hg(OAc)_2 + 2e^- \rightarrow Hg_{жид} + 2OAc^-$.

2.106. Медную пластинку погрузили в раствор $AgNO_3$ с концентрацией 0,060 моль/дм^3. Каким стал состав раствора при достижении равновесия?

2.107. Метод Винклера для определения растворенного в воде кислорода основан на быстром окислении осадка $Mn(OH)_2$ до $Mn(OH)_3$ в щелочной среде. При подкислении Mn^{3+} легко выделяет

йод из йодида. Пробу воды объемом 250,0 см^3 обработали в закрытом сосуде 1,0 см^3 концентрированных растворов NaI и NaOH и 1,0 см^3 раствора Mn^{2+}. Окисление $Mn(OH)_2$ закончилось через минуту. Осадок растворили, добавив 2,0 см^3 концентрированной H_2SO_4, после чего выделился йод в количестве, эквивалентном количеству $Mn(OH)_3$ (а следовательно, и количеству растворенного O_2). На титрование йода, содержащегося в 25,0 см^3 раствора (из 254,0 см^3 полученного в итоге объема пробы), израсходовали 12,7 см^3 раствора тиосульфата натрия с $C_{1/z} = 0,00962$ моль/дм^3. Рассчитайте содержание O_2 (мг/см^3), полагая, что все концентрированные реагенты не содержат O_2 и учитывая разбавление пробы по ходу анализа.

2.108. Навеску пробы массой 0,2250 г, состоящей только из Fe и Fe_2O_3, растворили, восстановили железо до Fe^{2+} и оттитровали 37,5 см^3 раствора $KMnO_4$ с $C_{1/z} = 0,0991$ моль/дм^3. Вычислите массовые доли Fe и Fe_2O_3 в пробе.

2.109. Найдено, что титр раствора перманганата калия по оксалату натрия в кислом растворе равен 0,0913 г/см^3. Затем перманганат применили в качестве окислителя для определения марганца по методу Фольгарда: $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_{2(тв)} + 2H_2O$. Рассчитайте процентное содержание марганца в минерале, если на титрование образца массой 0,4760 г потребовалось 36,2 см^3 раствора перманганата калия.

2.110. На титрование ионов Sb^{3+}, содержащихся в 1,080 г стибнита, пошло 41,6 см^3 раствора йода с $C_{1/z} = 0,0653$ моль/дм^3. Определите массовую долю Sb и Sb_2S_3.

2.111. Навеска 0,2400 г чистых солей $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ обработана KI в кислой среде. На титрование выделившегося йода было израсходовано 23,62 см^3 раствора тиосульфата натрия с $C_{1/z} =$ $= 0,2540$ моль/дм^3. Определите процентное содержание перманганата калия и дихромата калия в смеси.

2.112. Навеску руды массой 0,200 г, содержащей MnO_2, обработали концентрированной HCl. Образовавшийся при реакции хлор отогнали и поглотили раствором KI. Выделившийся йод оттитро-

вали 42,5 см^3 раствором $Na_2S_2O_3$ с $C_{1/z} = 0{,}0520$ моль/дм^3. Вычислите процентное содержание MnO_2 в руде.

2.113. Образец мышьяксодержащего препарата массой 8,1300 г разложили мокрым способом с помощью HNO_3 и H_2SO_4. В остатке мышьяк восстановили до As^{3+} гидразином. После удаления избытка восстановителя на титрование ионов As^{3+} в слабой щелочной среде израсходовали 23,7 см^3 раствора I_2 с $C_{1/z} = 0{,}0485$ моль/дм^3. Рассчитайте процентное содержание As_2O_3 в образце.

2.114. Образец неочищенной соли алюминия массой 0,3060 г растворили в разбавленной кислоте, обработали избытком оксалата аммония и аммиаком. Получившийся осадок оксалата алюминия отфильтровали, промыли, растворили в разбавленной кислоте. Оксалат-ионы оттитровали, израсходовав 36,0 см^3 раствора $KMnO_4$ с $C_{1/z} = 0{,}1210$ моль/дм^3. Рассчитайте процентное содержание алюминия в пробе.

2.115. Образец пиролюзита массой 0,400 г обработали разбавленной H_2SO_4, содержащей 0,600 г щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), избыток которой оттитровали 26,26 см^3 раствора $KMnO_4$ с $C_{1/z} =$ $= 0{,}100$ моль/дм^3. Вычислите процентное содержание MnO_2 в пиролюзите.

2.116. Определите массовую долю дихромата калия в техническом продукте, если для анализа была взята проба массой 0,100 г и в ее раствор добавлено 2,60 ммоля раствора Fe^{2+}, на титрование избытка которого пошло 12,0 см^3 раствора $KMnO_4$ с концентрацией $C_{1/z} = 0{,}100$ моль/дм^3.

2.117. Оцените окислительно-восстановительную способность ионов серебра в насыщенном растворе AgBr, если произведение растворимости AgBr равно $5{,}3 \cdot 10^{-13}$. Стандартный потенциал $E^0_{Ag^+/Ag(тв)} = 0{,}799$ В.

2.118. После ряда операций из навески стали массой 1,020 г содержащийся в ней марганец переведен в раствор в виде ионов MnO_4^-, на титрование которых пошло 12,35 см^3 раствора смеси вос-

становителей Na_3AsO_4 и $NaNO_2$ с $C_{1/z} = 0{,}100$ моль/дм^3. Вычислите массовую долю марганца в сплаве.

2.119. При анализе оксида железа неизвестного состава в растворе его навески 0,100 г все железо было восстановлено до двухвалентного и затем оттитровано 13,05 см^3 раствора $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией $C_{1/z} = 0{,}0993$ моль/дм^3. Какова формула анализируемого оксида железа: FeO, Fe_2O_3 или Fe_3O_4?

2.120. После растворения навески 0,100 г неизвестного оксида железа и восстановления до Fe^{2+} на титрование раствора израсходовано 12,61 см^3 раствора дихромата калия с титром по железу, равным 0,005546 г/см^3. Определите, какую формулу имел анализируемый оксид: FeO, Fe_2O_3 или Fe_3O_4?

2.121. При анализе навески доломита массой 0,2505 г выделен осадок оксалата кальция CaC_2O_4, на титрование которого (после его растворения в серной кислоте) пошло 20,1 см^3 раствора $KMnO_4$ с титром по железу 0,0120 г/см^3. Определите массовую долю $CaCO_3$ в доломите.

2.122. При анализе пробы хлорной извести навеска ее 3,500 г была растерта с водой и разбавлена до 500,0 см^3. На титрование 25,0 см^3 этого раствора пошло 18,25 см^3 0,025 моль/дм^3 раствора As_2O_3. Каково процентное содержание активного хлора в пробе хлорной извести?

2.123. При кислотно-основном титровании навески 1,2000 г вещества, состоящего из смеси $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ и индифферентных примесей, израсходовано 18,90 см^3 0,500 моль/дм^3 раствора NaOH. На титрование другой навески 0,400 г того же вещества затрачено 21,55 см^3 раствора $KMnO_4$ с концентрацией $C_{1/z} =$ = 0,250 моль/дм^3. Вычислите массовые доли основных компонентов вещества.

2.124. При сожжении навески 0,2200 г угля содержащаяся в нем сера переведена в оксид SO_2, который поглотили раствором крахмала и сразу оттитровали 18,5 см^3 раствора йода. Концентра-

ция йода установлена с помощью 0,0110 моль/дм^3 раствора $Na_2S_2O_3$, причем $\frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}} = 1,01$. Вычислите массовую долю серы в угле.

2.125. При титровании ионов Fe^{2+} дихромат-ионами с использованием автоматического титратора выяснилось, что потенциал электрода в конечной точке титрования на 60 мВ ниже теоретического значения потенциала в точке эквивалентности. Оцените погрешность этого титрования в процентах.

2.126. Растворили 0,6490 г сульфата натрия и раствор разбавили до 100,0 см^3. Из 25,0 см^3 полученного раствора натрий осадили цинкуранилацетатом в виде $NaZn(UO_2)_3(OAc)_3 \cdot 6H_2O$. После фильтрования и промывания осадок растворили в кислоте, уран восстановили до U^{2+} и после продувки воздухом перевели в U^{4+}, затем оттитровали раствором Ce^{4+} с концентрацией $C_{1/z} = 0,1080$ моль/дм^3, израсходовав 33,3 см^3. Рассчитайте процентное содержание Na_2SO_4 в пробе.

2.127. Рассчитайте массу марганца в растворе, если на его титрование до MnO_2 в слабокислой среде затрачено 21,2 см^3 $KMnO_4$, молярная концентрация эквивалента которого в кислой среде составляет 0,1010 моль/дм^3.

2.128. Рассчитайте содержание (ммоль и мг) йодата калия в растворе, если после замещения его на I_2 действием избытка KI и кислоты на титрование затрачено 21,45 см^3 0,2513 моль/дм^3 раствора тиосульфата натрия.

2.129. Рассчитайте массу мышьяка в растворе арсенита натрия, если на его титрование израсходовано 18,4 см^3 раствора бромата калия с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм^3.

2.130. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе хлорида серебра с активностью хлорид-ионов, равной 1,0. Произведение растворимости AgCl равно $1,75 \cdot 10^{-10}$. Стандартный потенциал полуреакции $Ag^+ + e^- = Ag_{(тв)}$ равен 0,799 В.

2.131. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $HgY^{2-} + 2e^- = Hg_{(ж)} + Y^{4-}$, где Y^{4-} — анион ЭДТА. Константа устойчивости HgY^{2-} равна $6,3 \cdot 10^{21}$ ($E^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0,85$ В).

2.132. Свинец, содержащийся в 0,200 г образца, осаждают в виде $PbCrO_4$. Осадок фильтруют, промывают и растворяют в кислоте, при этом получается раствор, содержащий ионы свинца и дихромат-ионы. Для титрования дихромат-ионов требуется 15,5 см^3 раствора сульфата железа (II) с концентрацией $C_{1/z} = 0,100$ моль/дм^3. Рассчитайте процентное содержание свинца в образце.

2.133. Сколько надо взять пятиводного тиосульфата натрия, чтобы получить 4,0 дм^3 раствора, каждый см^3 которого соответствовал бы 0,010 г меди?

2.134. Составьте схему анализа пирита FeS_2 на содержание в нем железа методом перманганатометрии. Приведите все формулы расчета и уравнения химических реакций.

2.135. Технический препарат мышьяка массой 1,000 г растворили в щелочном растворе и оттитровали 20,0 см^3 раствора йода с концентрацией $C_{1/z} = 0,200$ моль/дм^3. После подкисления оттитрованного раствора к нему добавили избыток KI и выделившийся йод оттитровали 40,0 см^3 раствора тиосульфата натрия с $C_{1/z} =$ $= 0,150$ моль/дм^3. Основываясь на обратимости реакции $As^{3+} + I_2 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow As^{5+} + 2I^-$, вычислите массовые доли As_2O_3 и As_2O_5 в образце.

2.136. Тиосульфат натрия взаимодействует с диоксидом углерода и кислородом, находящимися в атмосфере. Как изменится восстановительная способность 0,100 моль/дм^3 раствора тиосульфата натрия, если 2 % его разложится под действием диоксида углерода по уравнению: $Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S\downarrow$. Сделайте расчет и приведите новое значение молярной концентрации эквивалента восстановителя.

2.137. Хлорат калия в 0,1340 г бризантного взрывчатого вещества оттитровали 50,0 см^3 раствора Fe^{2+} с $C_{1/z} = 0,0960$ моль/дм^3 по уравнению: $ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$. По окончании реакции избыток Fe^{2+} оттитровали, затратив 13,3 см^3 раствора церия (Ce^{4+}) с $C_{1/z} = 0,0836$ моль/дм^3. Рассчитайте процентное содержание $KClO_3$ в образце.

2.138. Чему равна молярная масса эквивалента хромата свинца при определении Pb методом йодометрии, основанном на реакциях, представленных следующими уравнениями:

$$2PbCrO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O,$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

2.139. Навеску 2,500 г нержавеющей стали растворили в HCl (при этом хром перешел в Cr^{3+}) и разбавили до 500,0 см^3. Одну порцию раствора объемом 50,0 см^3 пропустили через серебряный редуктор Вальдена ($Ag_{(тв)} + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$) и затем оттитровали, израсходовав 29,6 см^3 раствора $KMnO_4$ с $C_{1/z} = 0,0960$ моль/дм^3. Другую порцию 50,0 см^3 пропустили через редуктор Джонса ($Zn_{(тв)} \rightarrow$ $\rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) в колбу, содержащую 50,0 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора Fe^{3+}. На титрование полученного раствора израсходовали 37,4 см^3 стандартного раствора $KMnO_4$. Рассчитайте процентное содержание железа и хрома в стали. В серебряном редукторе восстанавливается железо: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, в редукторе Джонса — и железо, и хром: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$.

2.140. Постройте кривые окислительно-восстановительного титрования, рассчитав потенциал в нескольких точках, в том числе в ТЭ, в начале и конце скачка титрования систем, приведенных в таблице этого задания. Выберите подходящий индикатор (см. прил., табл. 6), стандартные О-В-потенциалы см. в прил., табл. 5.

№ п/п	Титруемый раствор		Раствор титранта	
	Название, формула вещества	*V* и *C*, моль/дм^3	Формула вещества	*C*, моль/дм^3
1	Сульфат железа $FeSO_4$	50,0 см^3 0,050	$K_2Cr_2O_7$ pH = 1,5	0,040
2	Сульфат железа $FeSO_4$	100,0 см^3 0,100	$KMnO_4$ pH = 2	0,150

Продолжение табл.

№ п/п	Титруемый раствор		Раствор титранта	
	Название, формула вещества	*V* и *C*, моль/дм^3	Формула вещества	*C*, моль/дм^3
3	Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$	20,0 см^3 0,100	I_2	0,200
4	Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$	100 см^3 0,015	$Ce(SO_4)_2$	0,100
5	Йодид калия KI	100 см^3 0,010	$KBrO_3$ pH = 1	0,020
6	Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$	100 см^3 0,030	Соль Мора	0,150
7	Раствор йода I_2	100 см^3 0,050	$Na_2S_2O_3$	0,250
8	Сульфат церия $Ce(SO_4)_2$	40 см^3 0,050	$FeSO_4$	0,025
9	Сульфат меди $CuSO_4$	80 см^3 0,250	I_2	0,150
10	Перманганат калия $KMnO_4$	50 см^3 0,040	Соль Мора pH = 1	0,020
11	Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$	100 см^3 0,030	$KMnO_4$ pH = 1,5	0,300
12	Сульфат железа $FeSO_4$	100 см^3 0,400	NH_4VO_3 pH = 3	0,100
13	Арсенит натрия Na_3AsO_3	100 см^3 0,250	I_2 pH = 7	0,500
14	Йодид калия KI	50 см^3 0,010	$K_2Cr_2O_7$ pH = 2	0,200
15	Перекись водорода H_2O_2	25 см^3 0,020	$Ce(SO_4)_2$	0,010
16	Аскорбиновая кислота* $H_2C_6H_6O_6$	100 см^3 0,050	I_2	0,025

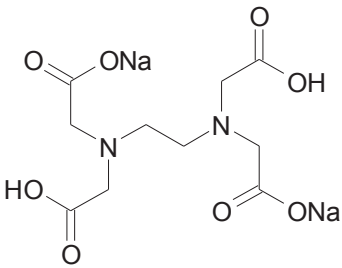
№ п/п	Титруемый раствор		Раствор титранта	
	Название, формула вещества	*V* и *C*, моль/дм^3	Формула вещества	*C*, моль/дм^3
17	Сульфид натрия Na_2S	40 см^3 0,150	I_2	0,250
18	Формальдегид HCHO	30 см^3 0,200	I_2 (+NaOH)	0,100
19	Гидразин N_2H_4	50 см^3 0,050	$KBrO_3$ pH = 1	0,025
20	Сульфит натрия Na_2SO_3	40 см^3 0,020	I_2 pH = 2,5	0,050

* Аскорбиновая кислота окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты по уравнению $H_2C_6H_6O_6 - 2H^+ - 2e^- \rightarrow C_6H_6O_6$.

2.2.3. Комплексонометрическое титрование

Основано на реакциях образования комплексных соединений определяемых ионов металлов с полидентатными лигандами — комплексонами. *Комплексоны* — это группа органических соединений — производных аминополикарбоновых кислот.

Наиболее часто используют комплексон III — двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б или $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$), его структурная формула:



Комплексон III относительно хорошо растворим в воде и образует со многими катионами (например, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}) достаточно прочные внутрикомплексные соли с клешнеобразным строением (*хелаты*). Независимо от валентности иона металла образуется комплексное соединение металла с лигандом (комплексонат) в соотношении 1 : 1. Взаимодействие катиона металла с ЭДТА в слабокислой среде (pH = 4–5) выражается одним из уравнений:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MeY^{2-} + 2H^+,$$

$$Me^{3+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MeY^{-} + 2H^+,$$

$$Me^{4+} + H_2Y^{2-} \leftrightarrow MeY + 2H^+.$$

Константы устойчивости комплексонатов (β), определяемые из выражения (для удобства заряды ионов опущены)

$$\beta_{MeY} = \frac{[MeY]}{[Me]\cdot[Y]},$$

для различных ионов металлов приведены в справочной литературе при pH = 12 (прил., табл. 7).

Процесс диссоциации комплексных соединений характеризуется *константами нестойкости*:

$$K_{нест} = \frac{[Me]\cdot[Y]}{[MeY]} = \frac{1}{\beta_{MeY}}.$$

При комплексообразовании идет замещение ионов водорода карбоксильных групп ЭДТА, следовательно, pH раствора имеет большое значение при титровании. Чем больше концентрация ионов H^+, тем меньше закомплексованность ионов металла. Влияние кислотности среды на равновесие реакции комплексообразования количественно учитывают с помощью *условных констант устойчивости* (β'_{MeY}):

$$\beta'_{MeY} = \beta_{MeY} \cdot \alpha_Y.$$

Величина α_Y — молярная доля незакомплексованных анионов ЭДТА (Y^{4-}):

$$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y},$$

где C_Y — общая концентрация ЭДТА, равная сумме равновесных концентраций всех ее форм:

$$C_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y].$$

Значения α_Y при pH, отличных от 12, находят в справочных таблицах (прил., табл. 8) или рассчитывают самостоятельно через ступенчатые константы диссоциации ЭДТА (K_1, K_2, K_3, K_4). Константа диссоциации ЭДТА по 1-й ступени:

$$H_4Y \leftrightarrow H_3Y^- + H^+ \qquad K_1 = 1{,}17 \cdot 10^2 \ \ (pK_1 = -\lg K_1 = 2{,}07);$$

по 2-й ступени:

$$H_3Y^- \leftrightarrow H_2Y^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 4{,}68 \cdot 10^2 \ \ (pK_2 = 2{,}67);$$

по 3-й ступени:

$$H_2Y^{2-} \leftrightarrow HY^{3-} + H^+ \qquad K_3 = 1{,}45 \cdot 10^6 \ \ (pK_3 = 6{,}16);$$

по 4-й ступени:

$$HY^{3-} \leftrightarrow Y^{4-} + H^+ \qquad K_4 = 1{,}82 \cdot 10^{10} \ (pK_4 = 10{,}26).$$

Путем математических преобразований можно вывести формулу для молярной доли α_Y (заряды у ионов опущены):

$$\frac{1}{\alpha_Y} = 1 + \frac{[H]}{K_4} + \frac{[H]^2}{K_3K_4} + \frac{[H]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H]^4}{K_1K_2K_3K_4}$$

или

$$\alpha_Y = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H]^4 + K_1[H]^3 + K_1K_2[H]^2 + K_1K_2K_3[H] + K_1K_2K_3K_4}.$$

Влияние побочных взаимодействий определяемого иона с посторонними комплексообразующими реагентами — лигандами (L) на процесс титрования учитывают аналогично влиянию pH. Рассчитывают долю свободного иона металла (α_{Me}) от общего содержания всех его форм в растворе, за исключением связанного в комплекс с ЭДТА:

$$\frac{1}{\alpha_{Me}} = 1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + \ldots + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \ldots \cdot \beta_n [L]^n,$$

где $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ — ступенчатые константы образования комплексов $Me(L)_n$ (из справочника по аналитической химии).

При определенном значении pH раствора и определенной концентрации в нем постороннего лиганда рассчитывают *дважды условную константу устойчивости* комплексоната ЭДТА с определяемым металлом (β''_{MeY})

$$\beta''_{MeY} = \beta_{MeY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Me}.$$

Возможность титрования ионов металлов в любых условиях определяют по условным (или по дважды условным) константам устойчивости комплексонатов, которые должны быть достаточно большими ($\geq 10^7$).

Кривые комплексонометрического титрования строят в координатах: pMe – $V_т$ или pMe – f, где pMe = –lg [Me] (заряды у ионов металла опущены), $V_т$ — объем прибавленного титранта ЭДТА, см^3, f — степень оттитрованности, %.

В начале титрования равновесная концентрация ионов металла равна их исходной концентрации, т. е.

$$[Me] = C^0_{Me} \quad \text{и} \quad pMe = -\lg [Me] = -\lg C^0_{Me}.$$

До ТЭ [Me] — это концентрация неоттитрованных ионов металла, т. е.

$$[Me] = \frac{C^0_{Me} V^0_{Me} - C_т V_т}{V^0_{Me} + V_т}.$$

В ТЭ [Me] определяют по формуле, в которую входит условная константа устойчивости комплексоната:

$$[\mathrm{Me}] = \sqrt{\frac{[\mathrm{MeY}]}{\beta'_{\mathrm{MeY}}}},$$

где $\beta'_{\mathrm{MeY}} = \beta_{\mathrm{MeY}} \cdot \alpha_{\mathrm{Y}}$ и $[\mathrm{MeY}] = \frac{C^0_{\mathrm{Me}} V^0_{\mathrm{Me}}}{V_{\text{общ}}}$.

После ТЭ: $$[\mathrm{Me}] = \frac{[\mathrm{MeY}]}{\beta'_{\mathrm{MeY}} \cdot [\mathrm{Y}]},$$

где [MeY] рассчитывают как в ТЭ, а $[\mathrm{Y}] = \frac{C_{\text{т}} V_{\text{т}} - C^0_{\mathrm{Me}} V^0_{\mathrm{Me}}}{V_{\text{общ}}}$.

Значение pMe в ТЭ и вид кривой титрования после ТЭ зависят от pH раствора, так как кислотность среды влияет на величины α_{Y} и β'_{MeY}.

В комплексонометрии титрование проводят следующими способами.

Прямое титрование — для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА, и при наличии подходящего индикатора. Массу определяемого вещества (г) вычисляют по формуле

$$m_{\text{ОВ}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{ОВ}} \cdot 10^{-3}.$$

Обратное титрование — для определения ионов металлов, образующих комплексы с ЭДТА медленно и при отсутствии подходящего индикатора. В этом случае избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором магния (II) или цинка (II). Массу определяемого вещества (г) вычисляют по формуле

$$m_{\text{ОВ}} = (C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} - C_{\mathrm{Mg}} \cdot V_{\mathrm{Mg}}) \cdot M_{\text{ОВ}} \cdot 10^{-3}.$$

Вытеснительное титрование — для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА, но при отсутствии подходящего индикатора. В анализируемый раствор вводят избыток комплексоната ЭДТА с магнием (или цинком). Ионы определяемого металла вытесняют ионы магния из комплексоната с ЭДТА и образуют с ним более прочный комплекс. Высвободившиеся ионы Mg^{2+} титру-

ют стандартным раствором ЭДТА. Массу определяемого вещества вычисляют по формуле для прямого титрования.

В случае титрования аликвоты анализируемого раствора в формулы расчета массы определяемого вещества добавляют множитель $V_к/V_п$, где $V_к$ и $V_п$ — объемы колбы с анализируемым раствором и пипетки соответственно, см^3.

Методы комплексонометрического титрования успешно применяют для определения *жесткости воды*. Различают временную (карбонатную) и постоянную жесткость. *Карбонатная жесткость* определяется содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, которые разлагаются при кипячении:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2,$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Жесткость воды при этом устраняется или уменьшается.

Постоянная жесткость определяется содержанием в воде других соединений кальция и магния, которые при кипячении не разрушаются. *Общая жесткость воды* (ОЖ) — сумма карбонатной и постоянной жесткости — характеризуется молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($1/z = 1/2$). При прямом комплексонометрическом титровании пробы воды раствором ЭДТА в аммиачном буфере (pH = 10) с индикатором эриохромом черным Т общую жесткость (в ммоль-экв/дм^3) рассчитывают по формуле

$$ОЖ = \frac{(CV)_{ЭДТА} \cdot 2 \cdot 10^3}{V_{пр}},$$

где $C_{ЭДТА}$ и $V_{ЭДТА}$ — концентрация и объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование, моль/дм^3 и см^3 соответственно; $V_{пр}$ — объем пробы воды, отобранный пипеткой для анализа, см^3.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите условные константы устойчивости комплексонатов Ca^{2+} и Ni^{2+} с ЭДТА при pH = 6 и выясните возможность титрования ионов этих металлов при данном pH.

Решение. Из справочных таблиц (прил., табл. 7 и 8) находят константы устойчивости комплексонатов CaY и NiY (заряды опущены) и долю незакомплексованных анионов Y^{4-} при pH = 6,0:

$$\beta_{CaY} = 3{,}87 \cdot 10^{10}, \quad \beta_{NiY} = 2{,}82 \cdot 10^{18}, \quad \alpha_Y = 2{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

Рассчитывают условные константы устойчивости:

$$\beta'_{CaY} = \beta_{CaY} \cdot \alpha_Y = 3{,}87 \cdot 10^{10} \cdot 2{,}2 \cdot 10^{-5} = 8{,}51 \cdot 10^5,$$

$$\beta'_{NiY} = \beta_{NiY} \cdot \alpha_Y = 2{,}82 \cdot 10^{18} \cdot 2{,}2 \cdot 10^{-5} = 6{,}20 \cdot 10^{13}.$$

Расчеты показывают, что при pH = 6,0 титрование ионов Ni^{2+} раствором ЭДТА возможно, так как $\beta'_{NiY} > 10^7$, а титрование ионов Ca^{2+} невозможно, поскольку $\beta'_{CaY} < 10^7$.

Ответ: $\beta'_{CaY} = 8{,}51 \cdot 10^5$ и $\beta'_{NiY} = 6{,}20 \cdot 10^{13}$. При pH = 6 возможно комплексонометрическое титрование только ионов Ni^{2+}.

Пример 2. Вычислите дважды условную константу устойчивости комплексоната ЭДТА с ионами Fe^{3+} в растворе при pH = 5 и в присутствии 0,1 моль/дм^3 раствора хлорид-ионов.

Решение. Из справочника находят константы ступенчатого образования хлоридных комплексов $Fe(Cl)_n$, константу устойчивости комплексоната ионов Fe^{3+} с ЭДТА и долю незакомплексованных анионов Y^{4-} при pH = 5 (прил., табл. 7, 8).

Для $[FeCl]^{2+}$, $[FeCl_2]^+$ и $[FeCl_3]$ ступенчатые константы комплексообразования равны соответственно:

$$\beta_1 = 3{,}02 \cdot 10^1; \quad \beta_2 = 1{,}35 \cdot 10^2; \quad \beta_3 = 1{,}35 \cdot 10^1.$$

$$\beta_{FeY} = 1{,}70 \cdot 10^{24}; \quad \alpha_Y = 3{,}5 \cdot 10^{-7}.$$

Рассчитывают молярную долю свободных ионов металла:

$$\frac{1}{\alpha_{Me}} = 1 + \beta_1 \cdot [Cl^-] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [Cl^-]^2 + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot [Cl^-]^3 =$$

$$= 1 + 3 + 400 + 550 = 954,$$

откуда $\alpha_{Me} = 1 \cdot 10^{-3}$.

Дважды условная константа устойчивости равна:

$$\beta''_{MeY} = \beta_{MeY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Me} = 1{,}70 \cdot 10^{24} \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 5{,}95 \cdot 10^{14}.$$

Расчеты показывают, что при pH = 5 в присутствии хлорид-ионов (0,1 моль/дм^3) комплексонометрическое титрование ионов Fe^{3+} возможно, так как $\beta''_{FeY} >> 10^7$.

Ответ: $\beta''_{MeY} = 5{,}95 \cdot 10^{14}$.

Пример 3. Вычислите массовую долю $A1_2O_3$ в силикате, если его навеску 1,0220 г перевели в раствор, добавили 25,0 см^3 0,2151 моль/дм^3 раствора трилона Б, а на титрование избытка последнего пошло 9,85 см^3 0,1015 моль/дм^3 раствора сульфата цинка.

Решение. По условию задачи: ионы Al^{3+} титруют избытком ЭДТА, а его неизрасходованный остаток оттитровывают стандартным раствором ионов Zn^{2+}. Следовательно, титрование обратное. В соответствии с законом эквивалентов для обратного титрования рассчитывают количество ионов алюминия:

$$(CV)_{Al} = (CV)_{ЭДТА} - (CV)_{Zn}.$$

Одному молю оксида алюминия соответствуют два моля ионов алюминия, поэтому количество Al_2O_3 в 2 раза меньше количества ионов Al^{3+}. Масса оксида алюминия:

$$m_{Al_2O_3} = \frac{1}{2}[(CV)_{ЭДТА} - (CV)_{Zn}] \cdot M_{Al_2O_3} \cdot 10^{-3},$$

$$M_{Al_2O_3} = 102 \text{ г/моль},$$

$$m_{Al_2O_3} = \frac{1}{2}(25 \cdot 0{,}2151 - 9{,}85 \cdot 0{,}1015) \cdot 102 \cdot 10^{-3} = 0{,}4465 \text{ г}.$$

Массовая доля оксида алюминия в силикате равна

$$\omega_{Al_2O_3} = \frac{m_{Al_2O_3} \cdot 100\,\%}{m_{сил}} = 0,4465 \cdot 100 : 1,0220 = 43,69\,\%.$$

Ответ: $\omega_{Al_2O_3}$ = 43,69 %.

Пример 4. Вычислите pCu в точке эквивалентности при титровании 0,010 моль/дм^3 раствора Cu^{2+} раствором ЭДТА с концентрацией 0,010 моль/дм^3 при pH = 6 ($\lg \beta_{CuY}$ = 18,86).

Решение. При pH = 6 $\alpha_Y = 2,2 \cdot 10^{-5}$ (прил., табл. 8).

Из значения $\lg \beta_{CuY}$ = 18,86 находят β_{CuY}:

$$\beta_{CuY} = 10^{18,86} = 10^{18} \cdot 10^{0,86} = 7,24 \cdot 10^{18}.$$

В ТЭ для вычисления pCu используют формулу

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{[CuY]}{\beta'_{CuY}}},$$

где $\beta'_{CuY} = \beta_{CuY} \cdot \alpha_Y = 7,24 \cdot 10^{18} \cdot 2,2 \cdot 10^{-5} = 1,5928 \cdot 10^{14}$.

$$[CuY] = \frac{(C^0V^0)_{Cu}}{V_{общ}}.$$

При одинаковых концентрациях титруемого раствора и титранта в ТЭ их объемы будут тоже равны, и $V_{общ} = 2\,V^0_{Cu}$, поэтому $[CuY] = \frac{1}{2} C^0_{Cu}$.

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{0,01}{2 \cdot 1,5928 \cdot 10^{14}}} = \sqrt{0,3139 \cdot 10^{-16}} =$$

$$= 0,5603 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3,$$

$pCu = -\lg (0,5603 \cdot 10^{-8}) = 8 - \lg 0,5603 = 8,25$.

Ответ: pCu = 8,25.

Пример 5. Титруют 20,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора Pb^{2+} раствором ЭДТА с концентрацией 0,0125 моль/дм^3 при pH = 5,0. Постройте кривую титрования, рассчитав pPb в нескольких точках, в том числе в начале и конце скачка титрования, в точке эквивалентности. $K_{нест}(PbY) = 10^{-18}$.

Решение. До начала титрования концентрация ионов Pb^{2+}:

$$[Pb^{2+}] = C^0_{Pb} = 0{,}01 \text{ моль/дм}^3 \text{ и } pPb = -\lg 0{,}01 = 2.$$

Из закона эквивалентов для прямого титрования находят объем титранта в точке эквивалентности:

$$V_{ЭДТА} = \frac{(C^0V^0)_{Pb}}{C_{ЭДТА}} = \frac{20 \cdot 0{,}01}{0{,}0125} = 16 \text{ см}^3.$$

До ТЭ концентрацию ионов Pb^{2+} рассчитывают по формуле

$$[Pb^{2+}] = \frac{C^0_{Pb}V^0_{Pb} - C_{ЭДТА}V_{ЭДТА}}{V^0_{Pb} + V_{ЭДТА}}.$$

При $V_т$ = 10,0 см^3

$$[Pb^{2+}] = \frac{20 \cdot 0{,}01 - 10 \cdot 0{,}0125}{20 + 10} = 2{,}50 \cdot 10^3 \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg (2{,}5 \cdot 10^{-3}) = 2{,}60.$$

При $V_т$ = 15,5 см^3

$$[Pb^{2+}] = \frac{20 \cdot 0{,}01 - 15{,}5 \cdot 0{,}0125}{20 + 15{,}5} = 1{,}76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg (1{,}76 \cdot 10^{-4}) = 3{,}75.$$

При $V_т$ = 15,99 см^3 (НСТ, f = 99,9 %)

$$[Pb^{2+}] = \frac{20 \cdot 0{,}01 - 15{,}99 \cdot 0{,}0125}{20 + 15{,}99} = 3{,}40 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg (3{,}40 \cdot 10^{-6}) = 5{,}47.$$

В ТЭ ($V_т$ = 16,0 см^3) концентрацию ионов Pb^{2+} рассчитывают по формуле

$$[Pb^{2+}] = \sqrt{\frac{[PbY]}{\beta'_{PbY}}},$$

где $\beta'_{PbY} = \beta_{PbY} \cdot \alpha_Y$ и $[PbY] = \frac{(C^0V^0)_{Pb}}{V_{общ}}$.

Константа устойчивости комплексоната PbY:

$$\beta = \frac{1}{K_{нест}} = \frac{1}{10^{-18}} = 10^{18}.$$

При pH = 5: $\alpha_Y = 3{,}5 \cdot 10^{-7}$ (прил., табл. 8).

$$\beta'_{PbY} = 10^{18} \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-7} = 3{,}5 \cdot 10^{11}.$$

В итоге в ТЭ концентрация ионов Pb^{2+} равна:

$$[Pb^{2+}] = \sqrt{\frac{0{,}01 \cdot 20}{36 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{11}}} = \sqrt{1{,}4442 \cdot 10^{-14}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg(1{,}2 \cdot 10^{-7}) = 6{,}92.$$

После ТЭ концентрацию ионов Pb^{2+} рассчитывают по формуле

$$[Pb^{2+}] = \frac{[PbY]}{\beta'_{PbY} \cdot [Y]},$$

где $[PbY] = \frac{(C^0V^0)_{Pb}}{V_{общ}}$ и $[Y] = \frac{(CV)_{ЭДТА} - (C^0V^0)_{Pb}}{V_{общ}}$.

При $V_т$ = 16,01 см^3 (КСТ, f = 100,1 %)

$$[Pb^{2+}] = \frac{0{,}01 \cdot 20}{3{,}5 \cdot 10^{11} \cdot (16{,}01 \cdot 0{,}0125 - 20 \cdot 0{,}01)} = 4{,}66 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg(4{,}66 \cdot 10^{-9}) = 8{,}33.$$

При $V_т = 17{,}0$ см^3

$$[Pb^{2+}] = \frac{0{,}01 \cdot 20}{3{,}5 \cdot 10^{11} \cdot (17 \cdot 0{,}0125 - 20 \cdot 0{,}01)} = 4{,}57 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg(4{,}57 \cdot 10^{-10}) = 9{,}34.$$

При $V_т = 20{,}0$ см^3

$$[Pb^{2+}] = \frac{0{,}01 \cdot 20}{3{,}5 \cdot 10^{11} \cdot (20 \cdot 0{,}0125 - 20 \cdot 0{,}01)} = 1{,}14 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3,$$

$$pPb = -\lg(1{,}14 \cdot 10^{-10}) = 9{,}94.$$

По рассчитанным значениям pPb строят кривую комплексонометрического титрования (рис. 4).

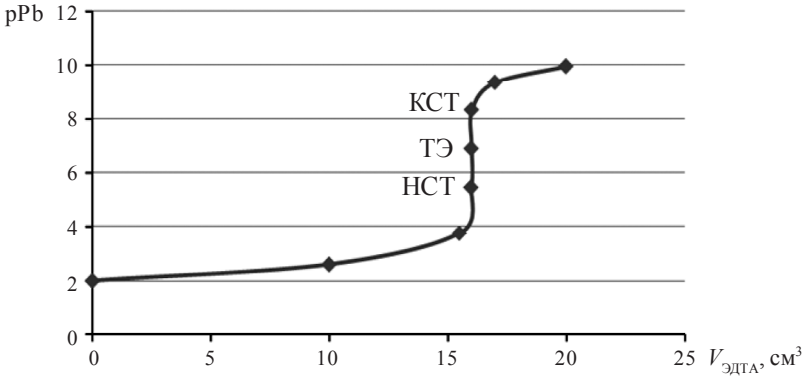


Рис. 4. Кривая титрования 0,010 моль/дм^3 раствора Pb^{2+} раствором ЭДТА концентрации 0,0125 моль/дм^3 при pH = 5,0

Задачи для самостоятельной работы

2.141. Пробу сточной воды, содержащей ионы никеля, объемом 1,0 дм^3 выпарили досуха. После отделения мешающих компонентов получили осадок диметилглиоксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 10,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора трилона Б,

на титрование избытка которого затратили 3,05 см^3 0,010 моль/дм^3 стандартного раствора соли магния. Вычислите массовую концентрацию ионов никеля (мг/дм^3) в сточной воде.

2.142. Раствор, содержащий ионы бария, объемом 20,0 см^3 и концентрации 0,015 моль/дм^3 титруют 0,020 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 12. Рассчитайте pBa в начале титрования при добавлении 0,0 и 10,0 см^3 титранта, в начале и конце скачка титрования, в точке эквивалентности ($\lg\beta_{BaY}$ = 7,76).

2.143. Навеску 24,00 г соли $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворили в мерной колбе вместимостью 1,0 дм^3. На титрование 10,0 см^3 этого раствора затрачено 10,3 см^3 раствора комплексона III. Рассчитайте молярную концентрацию раствора комплексона III, его титр по Fe_2O_3 и по CaO.

2.144. Раствор соли кобальта (II) объемом 25,0 см^3 с концентрацией 0,040 моль/дм^3 титруют 0,040 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 9. Рассчитайте pCo в начале титрования, при добавлении 10,0 см^3 титранта в НСТ, в ТЭ, в КСТ ($\lg\beta_{CoY}$ = 16,21).

2.145. Раствор, содержащий ионы Hg^{2+}, объемом 25,0 см^3 с концентрацией 0,030 моль/дм^3 титруют 0,0250 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 6. Рассчитайте pHg до начала титрования, в начале и конце скачка титрования, в точке эквивалентности ($K_{нест}$(HgY) = = 7,1 · 10^{-23}).

2.146. Образец латуни массой 0,3280 г растворили в HNO_3, раствор разбавили до 500,0 см^3. На титрование Pb^{2+}, Zn^{2+} и Cu^{2+} в 10,0 см^3 раствора пошло 37,5 см^3 0,0025 моль/дм^3 раствора ЭДТА. В другой порции объемом 25,0 см^3 замаскировали Cu^{2+}; на титрование Pb^{2+} и Zn^{2+} пошло 27,6 см^3 ЭДТА. В третьей порции объемом 100,0 см^3 замаскировали Cu^{2+} и Zn^{2+}; на титрование Pb^{2+} пошло 10,8 см^3 ЭДТА. Определите содержание (%) меди, цинка и свинца в латуни.

2.147. Раствор Zn^{2+} объемом 50,0 см^3 с концентрацией 0,010 моль/дм^3 титруют 0,010 моль/дм^3 раствором ЭДТА в аммиачном буферном растворе при pH = 9. Содержание аммиака в титранте и титруемом растворе 0,100 моль/дм^3, а содержание NH_4Cl — 0,176 моль/дм^3. Рассчитайте pZn в растворах, полученных при смешивании 40,0; 50,0; 60,0 см^3 раствора ЭДТА с 50,0 см^3 раствора Zn^{2+}. Константы ступен-

чатого образования комплексов ионов цинка с аммиаком равны: $\lg\beta_1 = 2{,}37$; $\lg\beta_2 = 2{,}44$; $\lg\beta_3 = 2{,}5$; $\lg\beta_4 = 2{,}15$.

2.148. Аликвоту 50,0 см^3 пробы жесткой воды титруют 15,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора ЭДТА в присутствии индикатора арсеназо. Другую такую же аликвотную часть пробы воды сильно подщелачивают гидроксидом натрия, что приводит к выпадению осадка. На титрование раствора в присутствии индикатора кальцеина израсходовано 10,0 см^3 0,0120 моль/дм^3 раствора ЭДТА. Определите: а) молярные концентрации ионов кальция и магния в этой пробе; б) общую жесткость воды (в ммоль-экв/дм^3).

2.149. Вычислите ориентировочно интервал перехода окраски индикатора при pH = 5, если $\beta'_{\mathrm{NiInd}} = 10^8$. Известно, что при pH = 5,0 pNi = 7,15.

2.150. Вычислите условную константу образования комплексоната NiY^{2-} ($\lg\beta_{\mathrm{NiY}} = 18{,}62$) в буферном растворе, содержащем 0,05 моль/дм^3 NH_3 и 0,10 моль/дм^3 NH_4Cl. Константы ступенчатого образования комплексов ионов никеля с аммиаком равны: $\lg\beta_1 = 2{,}75$; $\lg\beta_2 = 2{,}20$; $\lg\beta_3 = 1{,}69$; $\lg\beta_4 = 1{,}15$; $\lg\beta_5 = 0{,}71$; $\lg\beta_6 = -0{,}01$.

2.151. Вычислите молярную долю свободной формы аниона Y^{4-} (α_Y) для ЭДТА при pH = 10. Константы ионизации H_4Y: $pK_1 = 2{,}07$; $pK_2 = 2{,}75$; $pK_3 = 6{,}24$; $pK_4 = 10{,}34$.

2.152. Возможно ли совместное титрование ионов цинка и магния при pH = 5? Решите на основании величин констант устойчивости соответствующих комплексонатов и полноты протекания реакции на 99,9 %.

2.153. Вычислите pNi в точке эквивалентности при титровании 25,0 см^3 0,015 моль/дм^3 раствора $NiCl_2$ раствором ЭДТА с концентрацией 0,020 моль/дм^3 при pH = 5 ($K_{\text{нест}}(\mathrm{NiY}) = 3{,}54 \cdot 10^{-19}$).

2.154. Вычислите pBa в начале и конце скачка титрования при титровании 20,0 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора Ba^{2+} раствором ЭДТА с концентрацией 0,025 моль/дм^3 ($K'_{\text{нест}}(\mathrm{BaY}) = 1{,}74 \cdot 10^{-8}$).

2.155. Для анализа отобрали 20,0 см^3 сточной воды, содержащей соединения железа, окислили их до Fe^{3+} и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в HCl и оттитровали 4,05 см^3

0,0505 моль/дм^3 раствора комплексона III. Вычислите концентрацию железа (мг/см^3) в сточной воде.

2.156. Для определения содержания Al_2O_3 в образце его навеску массой 0,4500 г растворили в HCl и перевели в мерную колбу вместимостью 200,0 см^3. К аликвотной части 20,0 см^3 прибавили 25,0 см^3 0,0250 моль/дм^3 раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА израсходовали 8,1 см^3 0,020 моль/дм^3 стандартного раствора $CuSO_4$. К полученному раствору добавили 10,0 см^3 раствора NaF и прокипятили. На титрование выделившегося ЭДТА израсходовали 21,8 см^3 раствора Cu^{2+}. Определите содержание Al_2O_3 в образце.

2.157. Для определения содержания кофеина $C_8H_{10}N_4O_2$ (M = 194,19 г/моль) в медицинском препарате навеску массой 0,4882 г растворили и довели объем до 50,0 см^3. После отделения сопутствующих компонентов отобрали аликвоту 20,0 см^3 и добавили 25,0 см^3 0,0200 моль/дм^3 раствора $KBiI_4$ для осаждения кофеина: $(C_8H_{10}N_4O_2)H^+ + BiI_4^- \rightarrow (C_8H_{10}N_4O_2)HBiI_4\downarrow$. Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 40,0 см^3 и в 20,0 см^3 его оттитровали избыток ионов висмута (Bi^{5+}) 19,85 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора ЭДТА до исчезновения желтой окраски $KBiI_4$. Рассчитайте содержание (%) кофеина в препарате.

2.158. Ионы серебра, содержащиеся в 25,0 см^3 пробы, связали в цианидный комплекс, добавив 30,0 см^3 0,080 моль/дм^3 раствора $Ni(CN)_4^{2-}$: $2Ag^+ + Ni(CN)_4^{2-} = 2Ag(CN)_2^- + Ni^{2+}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,7 см^3 0,024 моль/дм^3 раствора ЭДТА. Рассчитайте концентрацию (мг/см^3) серебра в растворе.

2.159. Из навески образца массой 3,9240 г, содержащего свинец, магний, цинк и индифферентные примеси, приготовили 250,0 см^3 раствора. К аликвоте раствора 25,0 см^3 добавили цианид для связывания ионов цинка в комплекс $Zn(CN)_4^{2-}$; оставшиеся в растворе ионы магния и свинца оттитровали 20,42 см^3 0,05037 моль/дм^3 раствора ЭДТА. Затем в этом же растворе замаскировали ионы свинца с помощью 2,3-димеркаптопропанола и выделившийся при этом ЭДТА оттитровали 18,47 см^3 0,01012 моль/дм^3 стандартного раствора $MgCl_2$. Для демаскирования цинка к той же пробе прибавили формальдегид: $Zn(CN)_4^{2-} + 4HCOH + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$,

и выделившиеся ионы цинка оттитровали 15,07 см^3 0,05037 моль/дм^3 раствора ЭДТА. Вычислите содержание (%) свинца, магния и цинка в образце.

2.160. Какой из ионов: Fe^{2+} или Fe^{3+} можно титровать комплексоном III при pH = 2? Решите на основании величин констант устойчивости соответствующих комплексонатов и полноты протекания реакции на 99,9 %.

2.161. К раствору пробы массой 0,4080 г, содержащей ионы Pb^{2+}, Zn^{2+} и Mg^{2+}, добавили цианид для связывания ионов цинка по уравнению: $Zn^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}$. На титрование ионов Pb^{2+} и Mg^{2+} пошло 42,2 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора трилона Б. Затем в этом растворе разрушили комплек PbY^{2-} добавлением 2,3-димеркаптопропанола. Выделившиеся анионы ЭДТА оттитровали, затратив 19,3 см^3 0,0076 моль/дм^3 стандартного раствора Mg^{2+}. Демаскировали цинк: $Zn(CN)_4^{2-} + 4HCOH + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$. Выделившиеся ионы Zn^{2+} оттитровали 28,6 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора трилона Б. Определите содержание (%) свинца, цинка и магния в пробе.

2.162. К 25,0 см^3 раствора нитрата ртути (II) добавили избыток комплексоната магния (II). На титрование выделившихся ионов Mg^{2+} пошло 2,45 см^3 0,05145 моль/дм^3 раствора ЭДТА. Вычислите для исходного раствора $Hg(NO_3)_2$ молярную и массовую концентрации.

2.163. Навеску феррита, в составе которого есть Fe_2O_3, NiO и Al_2O_3, массой 0,5192 г растворили, из раствора отделили Fe^{3+}. Раствор перенесли в мерную колбу на 100,0 см^3. Для определения суммарного содержания никеля и алюминия к аликвоте 20,0 см^3 добавили 50,0 см^3 раствора ЭДТА с C = 0,04907 моль/дм^3, избыток оттитровали 18,1 см^3 0,0536 моль/дм^3 стандартного раствора $ZnSO_4$. Затем к этой же пробе добавили NaF. На титрование выделившихся анионов ЭДТА затратили 16,8 см^3 того же раствора $ZnSO_4$. Определите массовые доли оксидов в феррите.

2.164. Навеску медно-цинкового сплава массой 0,500 г растворили в азотной кислоте, раствор разбавили до 500,0 см^3. На титрование ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} из аликвотной части 10,0 см^3 затратили 11,5 см^3

0,0125 моль/дм^3 раствора ЭДТА. Во второй аликвоте 25,0 см^3 замаскировали Cu^{2+}. На титрование Zn^{2+} затратили 15,1 см^3 ЭДТА. Определите массовые доли меди и цинка в сплаве.

2.165. На титрование 25,0 см^3 стандартного раствора, содержащего 0,384 г/дм^3 $MgSO_4$, израсходовали 21,4 см^3 раствора трилона Б. Рассчитайте титр раствора трилона Б по $CaCO_3$ и его молярную концентрацию.

2.166. Навеску сплава 0,900 г растворили в HCl и перевели в мерную колбу на 250,0 см^3. На титрование ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} в 10,0 см^3 данного раствора израсходовали 15,5 см^3 0,0125 моль/дм^3 раствора ЭДТА. На титрование ионов Pb^{2+} после маскирования меди в аликвоте 10,0 см^3 пошло 11,3 см^3 раствора ЭДТА. Определите массовые доли свинца и меди в сплаве.

2.167. На основании констант устойчивости комплексонатов металлов, приведенных ниже, оцените возможность комплексонометрического титрования ионов этих металлов при pH = 2; 5; 10 и 12:

Ионы Me	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}
$\lg\beta_{MeY}$	7,76	10,70	14,33	25,10	16,26

2.168. На титрование навески технического хлорида кальция массой 0,8500 г потребовалось 21,05 см^3 раствора трилона Б с концентрацией 0,150 моль/дм^3. Определите содержание (%) $CaCl_2$ в образце.

2.169. На титрование 50,0 см^3 раствора, содержащего ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, потребовалось 13,7 см^3 0,0120 моль/дм^3 раствора ЭДТА при pH = 2 и 29,6 см^3 при pH = 6. Вычислите концентрации каждого из растворенных веществ (в мг/дм^3).

2.170. На титрование 50,0 см^3 стандартного раствора сульфата магния с титром 0,00768 г/см^3 израсходовано 42,3 см^3 раствора ЭДТА. Вычислите титр ЭДТА по магнию.

2.171. Навеску сплава 0,6470 г, содержащего никель, железо и хром, растворили и перевели в мерную колбу на 250,0 см^3. В 50,0 см^3 раствора добавили 50,0 см^3 0,052 моль/дм^3 раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали, затратив 5,11 см^3 0,062 моль/дм^3 раство-

ра Cu^{2+}. Во второй порции 50,0 см^3 замаскировали хром, а на титрование ионов Fe^{2+} и Ni^{2+} пошло 36,2 см^3 раствора ЭДТА. В третьей порции 50,0 см^3 замаскировали железо и хром, а на титрование ионов Ni^{2+} пошло 25,9 см^3 раствора ЭДТА. Определите массовые доли анализируемых компонентов в сплаве.

2.172. Определите массу навески сульфата никеля, на титрование которой потребовалось 20,6 см^3 раствора ЭДТА с концентрацией 0,250 моль/дм^3.

2.173. Определите массовую долю CaO в известняке, если после перевода его навески 0,1250 г в раствор и создания необходимых условий на титрование пошло 18,45 см^3 0,01502 моль/дм^3 раствора комплексона III.

2.174. Определите массовую долю никеля в стали, если после растворения 1,0000 г пробы никель осадили диметилглиоксимом и осадок растворили в HCl. Объем раствора довели до 50,0 см^3 и 20,0 см^3 его оттитровали, затратив 5,45 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора трилона Б.

2.175. Образец, содержащий соли кальция и магния, массой 2,500 г растворили в воде и получили 500,0 см^3 раствора. На титрование аликвотной части полученного раствора 20,0 см^3 в аммиачной буферной системе при pH = 10 затрачено 15,3 см^3 раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0523 моль/дм^3. К другой аликвоте анализируемого раствора 10,0 см^3 прибавили щелочь до pH = 12; полученный раствор оттитровали 5,34 см^3 раствора ЭДТА. Рассчитайте массовые доли кальция и магния в образце.

2.176. Определите содержание кальция и магния в воде (мг/дм^3), если при нахождении их суммарного количества на титрование 20,0 см^3 воды пошло 19,2 см^3 0,050 моль/дм^3 раствора ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т и аммиачного буферного раствора. К другой порции 20,0 см^3 воды добавили NaOH для осаждения ионов магния в виде гидроксида и 20,0 см^3 0,050 моль/дм^3 раствора ЭДТА. На титрование избытка последнего с индикатором мурексидом затрачено 12,0 см^3 0,0485 моль/дм^3 стандартного раствора хлорида кальция.

2.177. Определите минимальное значение pH при титровании ионов стронция (Sr^{2+}) раствором трилона Б, если учесть, что эффек-

тивное титрование возможно при условной константе устойчивости $\beta' \geq 10^8$.

2.178. Определите скачок титрования и pMg в точке эквивалентности при титровании 20,0 см^3 0,015 моль/дм^3 раствора соли магния (II) раствором трилона Б с концентрацией 0,025 моль/дм^3 при pH = 10 ($\lg\beta_{MgY} = 8{,}7$).

2.179. Постройте кривую титрования 50,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора Sr^{2+} 0,020 моль/дм^3 раствором ЭДТА в буферном растворе с pH = 11. Рассчитайте pSr после добавления 0,0; 10,0; 24,0; 24,9; 25,0; 25,1; 26,0 и 30,0 см^3 титранта ($\lg\beta_{SrY} = 8{,}6$).

2.180. Постройте кривую титрования 25,0 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора Ni^{2+} 0,010 моль/дм^3 раствором Na_2H_2Y, если поддерживать pH равным 10 с помощью NH_3 и NH_4Cl, полагая, что концентрация NH_3 постоянна и равна 0,100 моль/дм^3 ($\lg\beta_{NiY} = 18{,}6$).

2.181. При титровании 0,010 моль/дм^3 раствора Ca^{2+} 0,010 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 10 условная константа устойчивости комплексоната $\beta'_{CaY} = 1{,}58 \cdot 10^{10}$. Вычислите, какой должна быть условная константа комплекса CaInd при pH = 10, если в конечной точке титрования CaInd и Ind^{2-} присутствуют в растворе в равных концентрациях.

2.182. При анализе в 1,0 дм^3 воды найдено 0,2137 г CaO и 0,0927 г MgO. Вычислите, какой объем ЭДТА концентрации 0,050 моль/дм^3 был затрачен на титрование.

2.183. При титровании 0,010 моль/дм^3 раствора Mg^{2+} 0,010 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 10 условная константа устойчивости $\beta'_{MgY} = 1{,}74 \cdot 10^8$. Вычислите, какой должна быть условная константа устойчивости комплекса металла с индикатором β'_{MgInd} при pH = 10, если в конечной точке титрования $[MgInd] = [Ind^{2-}]$.

2.184. При разрушении комплекса, содержащего ионы висмута и йодид-ионы, последние титруют ионами Ag^+, а ионы Bi^{3+} — комплексоном III. Для титрования раствора, полученного растворением 550 мг образца, требуется 14,5 см^3 0,050 моль/дм^3 раствора комплексона III. На титрование йодид-ионов, полученных из 440 мг образца, затрачивается 23,25 см^3 0,100 моль/дм^3 раствора Ag^+. Рассчи-

тайте координационное число висмута в комплексе, если йодид-ионы служат лигандами.

2.185. При титровании 0,015 моль/дм^3 раствора Ca^{2+} 0,020 моль/дм^3 раствором трилона Б при pH = 12 условная константа устойчивости комплексоната $\beta'_{CaY} = 4{,}9 \cdot 10^{10}$. Вычислите, какой должна быть условная константа комплекса CaInd при pH = 12, если в конечной точке титрования [CaInd] = [Ind^{2-}].

2.186. Пробу массой 550 мг, содержащую алюминий, растворили и добавили 50,0 см^3 0,0510 моль/дм^3 раствора трилона Б. Для титрования избытка последнего потребовалось 14,4 см^3 0,0480 моль/дм^3 стандартного раствора Zn^{2+}. Рассчитайте массовую долю алюминия в пробе.

2.187. Пробу биологической жидкости разбавили до 2,0 дм^3. После буферирования до pH = 10 оттитровали 10,0 см^3 пробы 26,8 см^3 0,0035 моль/дм^3 раствора ЭДТА. На вторую порцию 10,0 см^3 при pH = = 12 пошло 11,6 см^3 раствора ЭДТА. Определите содержание (мг) кальция и магния в биологической жидкости.

2.188. Постройте кривую титрования 50,0 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора Zn^{2+} раствором ЭДТА равной концентрации при pH = 9 ($\beta_{ZnY} = 10^{10}$).

2.189. Постройте кривую титрования 25,0 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора Ni^{2+} 0,010 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 10 ($\beta_{NiY} = 4{,}20 \cdot 10^{18}$).

2.190. Постройте кривую титрования 40,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора Ni^{2+} 0,040 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 9.

2.191. Постройте кривую титрования 50,0 см^3 0,015 моль/дм^3 раствора Ca^{2+} 0,030 моль/дм^3 раствором трилона Б при pH = 10 ($pK_{нест}$(CaY) = 10,59).

2.192. Постройте кривую титрования 20,0 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора Fe^{2+} 0,025 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 5. Константа нестойкости комплексоната FeY равна $3{,}54 \cdot 10^{-15}$.

2.193. Постройте кривую титрования 50,0 см^3 0,015 моль/дм^3 раствора Zn^{2+} 0,015 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 9. Условная константа устойчивости комплексоната $\beta'_{ZnY} = 1{,}33 \cdot 10^{10}$.

2.194. Постройте кривую титрования 25,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора Ni^{2+} 0,020 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 6,0 ($pK_{нест}$(NiY) = 18,45).

2.195. При титровании 0,010 моль/дм^3 раствора ионов металла (Me^{2+}) 0,010 моль/дм^3 раствором ЭДТА константа устойчивости комплексоната $\beta_{MeY} = 10^{11}$. Вычислите pMe в начале титрования, в точке эквивалентности, в начале и конце скачка титрования, если титрование проводится при pH = 8.

2.196. Рассчитайте молярную концентрацию и титр по CaO рабочего раствора ЭДТА, если при титровании навески 0,1045 г $CaCO_3$ затрачено 21,06 см^3 этого раствора.

2.197. Растворили 4,000 г трилона Б в 1,0 дм^3 воды. На титрование 50,0 см^3 стандартного раствора, содержащего 0,7680 г $MgCO_3$, израсходовано 42,3 см^3 трилона Б. При титровании 25,0 см^3 минеральной воды при pH = 10 пошло 18,8 см^3 трилона Б, а на титрование 50,0 см^3 минеральной воды при pH = 12 израсходовано 31,5 см^3 трилона Б. Определите титр трилона Б по $CaCO_3$ и по $MgCO_3$ и содержание этих солей в минеральной воде (мг/дм^3).

2.198. Титруют 50,0 см^3 0,010 моль/дм^3 раствора Pb^{2+} 0,020 моль/дм^3 раствором ЭДТА при pH = 6. Найдите pPb до начала титрования, когда оттитровано 50 %, в НСТ и КСТ, в ТЭ ($\lg\beta_{PbY} = 18,0$).

2.199. Титруют 25,0 см^3 0,020 моль/дм^3 раствора Cd^{2+} 0,020 моль/дм^3 раствором трилона Б при pH = 5. Найдите pCd при добавлении $V_{ЭДТА}$ = 0,0; 10,0 см^3; в начале и конце скачка титрования; в точке эквивалентности. Константа устойчивости комплекса $\lg\beta_{CdY} = 16,50$.

2.200. Хром (ρ = 7,10 г/см^3), выделившийся на поверхности пластинки площадью 9,75 см^2, растворили в HCl, раствор разбавили до 100,0 см^3. К 25,0 см^3 этого раствора добавили 50,0 см^3 0,00862 моль/дм^3 раствора ЭДТА. При титровании избытка ЭДТА при pH = 5 потребовалось 7,36 см^3 0,0104 моль/дм^3 стандартного раствора цинка (II). Найдите среднюю толщину хромового покрытия.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физико-химические методы анализа (ФХМА) основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими параметрами веществ и их содержанием. В данном разделе рассматриваются *электрохимические и спектральные методы анализа*. Различают прямые и косвенные (методы титрования) ФХМА.

Практически во всех прямых ФХМА для определения содержания компонентов применяют метод градуировочного графика, метод сравнения со стандартом или метод добавок.

1. *Метод градуировочного графика*. Для серии стандартных растворов выбранным методом в одинаковых условиях определяют аналитический сигнал (АС) — измеряемый физический параметр, функционально связанный с содержанием определяемого вещества, например: ток, потенциал, количество электричества, оптическая плотность, почернение линии и т. д. По этим данным строят график зависимости АС от концентрации (рис. 5). Затем измеряют АС в этих же условиях для анализируемого образца ($АС_x$) и с помощью градуировочного графика находят концентрацию определяемого вещества (C_x).

2. *Метод сравнения со стандартом*. Регистрируют АС исследуемого и стандартного растворов в одинаковых условиях и из соотношения

$$\frac{АС_x}{АС_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}$$

определяют концентрацию исследуемого раствора:

$$C_x = C_{ст}\frac{АС_x}{АС_{ст}}.$$

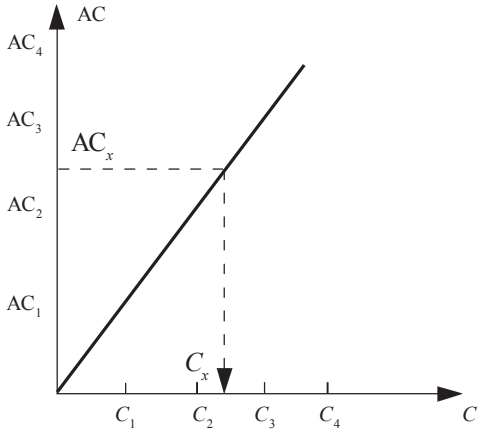


Рис. 5. Определение концентрации вещества в исследуемом растворе методом градуировочного графика

Если есть два стандартных раствора с такими близкими концентрациями C_1 и C_2, чтобы аналитический сигнал от исследуемого раствора был в интервале значений между $АС_1$ и $АС_2$, то концентрацию исследуемого раствора можно рассчитать *методом ограничивающих растворов* по формуле

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1)\frac{АС_x - АС_1}{АС_2 - АС_1}.$$

3. *Метод добавок.* Регистрируют АС исследуемого раствора ($АС_x$) выбранным методом, затем вносят в этот раствор порцию (добавку) стандартного раствора и регистрируют опять АС ($АС_{x+доб}$). Получают соотношение:

$$\frac{АС_x}{АС_{x+доб}} = \frac{C_x}{C'_x + C_{доб}},$$

где $C_{доб}$ — концентрация добавки стандарта в исследуемом растворе, $C_{доб} = \frac{C_{ст}V_{ст}}{V_x + V_{ст}}$; C'_x – концентрация исследуемого раствора после

его разбавления при внесении добавки стандарта, $C'_x = \frac{C_x V_x}{V_x + V_{ст}}$; V_x и $V_{ст}$ — объемы исследуемого и стандартного растворов соответственно; $C_{ст}$ — концентрация стандартного раствора. Из соотношения концентрацию исследуемого раствора (C_x) определяют по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot АС_x}{V_x \cdot (АС_{x+доб} - АС_x) + V_{ст} \cdot АС_{x+доб}}.$$

При условии $V_{ст} << V_x$ объемом добавки стандарта можно пренебречь и концентрацию исследуемого раствора вычислять по более простой формуле:

$$C_x = C_{доб} \cdot \frac{АС_x}{АС_{x+доб} - АС_x} = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x} \cdot \frac{АС_x}{АС_{x+доб} - АС_x}.$$

Методом добавок можно проводить определение C_x с помощью графика (рис. 6), для построения которого измеряют АС анализируемого раствора ($АС_x$), после вводят добавки стандарта ($C_x + C_{iд}$, где $C_{iд}$ — концентрации i-х добавок) и измеряют АС полученных растворов. По данным измерений строят график, причем аналитический сигнал от анализируемого раствора ($АС_x$) откладывают на оси ординат (при $C = 0$). График экстраполируют до пересечения с осью абсцисс, расстояние от этой точки пересечения до оси ординат — искомое содержание C_x.

В некоторых ФХМА используют специфические расчетные методы, например метод молярного коэффициента в молекулярной абсорбционной спектроскопии и метод трех эталонов в атомно-эмиссионном анализе (см. соответствующие разделы).

3.1. Электрохимические методы анализа

В электрохимических методах анализа (ЭМА) в качестве аналитического сигнала используют электрический параметр (разность

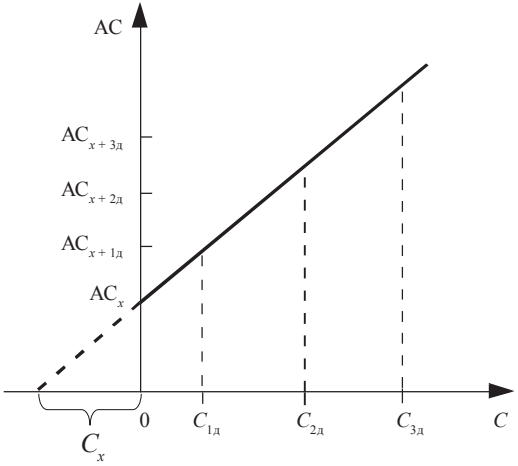


Рис. 6. График для определения C_x методом добавок стандарта

потенциалов, силу тока, количество электричества и др.), величина которого зависит от количества (концентрации) и природы определяемого компонента. Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь, важным элементом которой является электрохимическая ячейка, включающая электроды и анализируемый раствор. Процессы, используемые в электрохимических методах, протекают на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

Электрохимические методы классифицируют следующим образом:

1. Методы без наложения внешнего потенциала (*равновесные методы*), основанные на измерении разности потенциалов, — *потенциометрические методы*. В них используют зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) ионов, участвующих в ОВР.

2. Методы с наложением внешнего потенциала (*неравновесные методы*), основанные на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, — *кулонометрия*; зависимости величины тока от наложенного потенциала — *вольтамперометрия* и др.

В потенциометрических методах электрохимическая ячейка представляет собой *гальванический элемент*, в котором вследствие протекания ОВР возникает электрический ток. В методах с наложением потенциала электрохимическая ячейка работает в режиме *электролизера*, в котором на электродах происходит электролиз — окисление или восстановление вещества под действием электрического тока.

3.1.1. Потенциометрические методы анализа

Потенциометрия относится к *равновесным* методам электрохимического анализа. В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности определяемого иона, описываемая уравнением Нернста. Для полуреакции

$$\text{Ок} + ne^- \leftrightarrow \text{Вос}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{\text{Ок}}}{a_{\text{Вос}}},$$

где E — измеряемый в условиях эксперимента (*реальный*) электродный потенциал, В; E^0 — стандартный окислительно-восстановительный (О-В) электродный потенциал, В (прил., табл. 5); R — универсальная газовая постоянная, равная 8,3143 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$); T — абсолютная температура, К; n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; $a_{\text{Ок}}$ и $a_{\text{Вос}}$ — активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно.

Активности ионов связаны с их концентрациями:

$$a_i = f_i \cdot C_i,$$

где f — коэффициент активности, зависящий от ионной силы раствора. В разбавленных растворах f приближается к 1, и активности ионов принимают равными их концентрациям ($a = C$).

При температуре 25 °С (298,15 К) $2,3\frac{RT}{F}\ln = 0,059\lg$, и уравнение Нернста записывают следующим образом:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}.$$

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: *рабочий* (*индикаторный*) электрод (РЭ), реагирующий на изменение концентрации определяемого (потенциалопределяющего) вещества, и *электрод сравнения* (ЭС), потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным. В качестве ЭС используют электроды 2-го рода, например *хлоридсеребряный* (ХСЭ) и *насыщенный каломельный* (НКЭ) электроды, обратимые по отношению к аниону. Так, для ХСЭ: Cl^-, AgCl | Ag:

$$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag_{\text{тв}} + Cl^- \quad (n = 1).$$

Потенциал $E = E^0_{AgCl/Ag,\,Cl^-} - 0,059 \cdot \lg[Cl^-]$.

ЭДС (В) электрохимической цепи вычисляется как разность потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}.$$

ЭДС не может иметь отрицательное значение, поэтому катодом является тот электрод, потенциал которого более положительный.

Различают прямую потенциометрию (ионометрию, pH-метрию, редоксметрию) и потенциометрическое титрование.

В *прямой потенциометрии* непосредственно проводят измерения потенциала РЭ в растворе относительно ЭС.

В качестве индикаторных используют электроды, которые стабильно и предсказуемо определяют активность (концентрацию) анализируемых ионов по величине своего электродного потенциала. В *ионометрии* в основном применяют электроды 1-го рода и ионоселективные (мембранные) электроды (ИСЭ).

Электроды 1-го рода обратимы по отношению к катиону и представляют собой металл, погруженный в раствор соли этого металла, например система Cu^{2+} | Cu:

$$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu_{тв} \quad (n = 2).$$

Потенциал данной системы

$$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[Cu^{2+}].$$

Главным элементом ИСЭ является мембрана, селективная к ионам определенного вида (катионам или анионам). Различают ИСЭ с твердыми, жидкими и газовыми мембранами. Широко применяется стеклянный мембранный электрод, обратимый по отношению к ионам водорода (для измерения pH растворов в интервале pH = 2–10). *pH-метрия* — частный случай ионометрии. Кроме стеклянного электрода (СтЭ) для определения концентрации ионов водорода применяют водородный (ВЭ) и хингидронный (ХГЭ) электроды.

Для СтЭ: $ХСЭ_{внутр}$ | 0,1 моль/дм^3 HCl | стекло | H^+ | $ХСЭ_{внешн}$.

Потенциал: $E_{СтЭ} = K + 0,059 \cdot pH$, где константа K включает потенциалы внешнего и внутреннего ХСЭ. Ее определяют калиброванием электрода по стандартным растворам.

Для ВЭ: Pt | H_2, H^+

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (n = 2).$$

Потенциал водородного электрода:

$$E_{ВЭ} = E^0_{2H^+/H_2} + 0,059 \lg[H^+] - \frac{0,059}{2} \lg P_{H_2},$$

где $E^0_{2H^+/H_2} = 0$ В — потенциал стандартного водородного электрода (СВЭ) при P_{H_2} = 1 атм и $a(H^+)$ = 1 моль/дм^3, условно принятый за нуль.

Для ХГЭ: Pt | хингидрон*, H^+

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 \quad (n = 2).$$

Потенциал хингидронного электрода:

$$E_{ХГЭ} = E^0 + 0{,}059\ \lg[H^+] = E^0 - 0{,}059\ pH.$$

В *редоксметрии* применяют окислительно-восстановительные электроды из благородных металлов (Pt, Au, Pd и др.). Данные электроды являются инертными, т. е. работают как переносчики электронов от восстановленной формы к окисленной форме вещества. Когда и окисленная, и восстановленная формы вещества (сопряженная О-В-пара) находятся в растворе, инертный металл принимает потенциал, который зависит только от отношения активностей (концентраций) этих форм.

Для системы: Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}:

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+} \quad (n = 1).$$

Потенциал $E_{Pt\,|\,Fe^{3+},\,Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg \dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

В прямой потенциометрии количественное содержание компонентов определяют методами градуировочного графика, добавок или сравнения со стандартом (см. разд. 3, с. 100—102).

В *потенциометрическом титровании* фиксируют скачкообразное изменение потенциала РЭ (или ЭДС), связанное с протеканием химической реакции в растворе (ОВР, реакции нейтрализации, осаждения или комплексообразования). По данным изменения потенциала в ходе анализа строят интегральные или дифференциальные кривые титрования в координатах $E - V_т$ или $\Delta E/\Delta V - V_т$ соответственно. По графикам определяют объем израсходованного титранта до ТЭ (в области скачка потенциала), по объему титранта в ТЭ рассчитывают содержание (концентрацию или массу) компонента, используя формулы титриметрического анализа (см. разд. 2.2, с. 36).

---

* *Хингидрон* — эквимолярное соединение хинона и гидрохинона состава $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

Примеры решения задач

Пример 1. Найдено, что потенциал ячейки Pt | H_2 (1 атм), HA (0,300 моль/дм^3), NaA (0,200 моль/дм^3) | НКЭ равен 0,518 В. Рассчитайте константу диссоциации (K_a) неизвестной кислоты HA.

Решение: В задаче представлена схема ВЭ, его потенциал равен:

$$E_{ВЭ} = E^0_{2H^+/H_2} + 0,059\lg[H^+] - \frac{0,059}{2}\lg P_{H_2} = -0,059pH,$$

так как $E^0_{2H^+/H_2} = 0$ В (это $E_{СВЭ}$) и $P_{H_2} = 1$ атм.

Потенциал ячейки — это ЭДС гальванического элемента.

$$ЭДС = E_{кат} - E_{ан}.$$

Катодом является насыщенный каломельный электрод, так как $E_{НКЭ} = 0,247$ В (справочная величина) более положителен, чем $E^0_{ВЭ} = 0$ В.

$$ЭДС = E_{НКЭ} - E_{ВЭ} = E_{НКЭ} + 0,059 \cdot pH,$$

$$0,518 = 0,247 + 0,059 \cdot pH,$$

откуда $pH = \dfrac{0,518 - 0,247}{0,059} = 4,59.$

Раствор слабой кислоты HA и ее соли NaA — это кислый буферный раствор, pH которого рассчитывают по формуле

$$pH = pK_a - \lg (C_{кисл}/C_{соли}).$$

$$pK_a = -\lg K_a = pH + \lg (C_{кисл}/C_{соли}) = 4,59 + \lg (0,3/0,2) = 4,76.$$

$K_a = 10^{-4,76} = 1,82 \cdot 10^{-5}$ (это константа диссоциации уксусной кислоты, прил., табл. 2).

Ответ: $K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$.

Пример 2. Определите, какое количество ионов Fe^{2+} подверглось окислению кислородом воздуха до Fe^{3+} в растворе $FeSO_4$ кон-

центрации $C_{1/z} = 0{,}100$ моль/дм^3. Потенциал электрохимической ячейки, образованной Pt электродом и НКЭ, равен 0,395 В.

Решение: Потенциал ячейки — это ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}}.$$

Катодом является Pt электрод в растворе Fe^{3+}/Fe^{2+}, так как $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ В (см. прил., табл. 5) более положителен, чем $E_{\text{НКЭ}} = 0{,}247$ В.

$$\text{ЭДС} = E_{Pt\,|\,Fe^{3+},\,Fe^{2+}} - E_{\text{НКЭ}} = 0{,}395 \text{ В},$$

$$E_{Pt\,|\,Fe^{3+},\,Fe^{2+}} = 0{,}395 + E_{\text{НКЭ}} = 0{,}395 + 0{,}247 = 0{,}642 \text{ В}.$$

Для системы Fe^{3+}/Fe^{2+} потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E_{Pt\,|\,Fe^{3+},\,Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}642,$$

$$\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0{,}642 - 0{,}771}{0{,}059} = -2{,}19,$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot 100\ \% = 10^{-2{,}19} \cdot 100 = 6{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0{,}65\ \%.$$

Ответ: 0,65 % Fe^{2+} подверглось окислению до Fe^{3+}.

Пример 3. Рассчитайте условный реальный потенциал хингидронного электрода при pH = 3 и комнатной температуре, если его стандартный потенциал равен 0,699 В.

Решение: Условный (относительный) О-В-потенциал электрода — это ЭДС гальванической цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода. При этом в схеме записи гальванического элемента СВЭ записывают слева, а данный электрод — справа:

$$Pt\,|\,H_2\ (1\ \text{атм}),\ H^+\ (a = 1)\ \|\ H^+,\ \text{хингидрон}\ |\ Pt.$$

В растворе хингидрона устанавливается равновесие:

$$\underset{\text{хингидрон}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2} \leftrightarrow \underset{\text{хинон + гидрохинон}}{C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2}.$$

На правом электроде протекает реакция по уравнению:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 \quad (n = 2).$$

На левом электроде:

$$H_2 - 2e^- \leftrightarrow 2H^+ \quad (n = 2).$$

Значения активности ионов водорода справа и слева различные. Суммарная электрохимическая реакция:

$$C_6H_4O_2 + H_2 + 2H^+_{\text{прав}} \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2 + 2H^+_{\text{лев}}.$$

Учитывая то, что смесь хинона и гидрохинона эквимолярная (соотношение компонентов 1 : 1) и P_{H_2} = 1 атм, потенциал данной системы равен:

$$E_{\text{ХГЭ}} = E^0 + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[H^+]^2_{\text{прав}}}{[H^+]^2_{\text{лев}}}.$$

По условию $[H^+]_{\text{лев}}$ = 1 моль/дм^3, тогда

$$E_{\text{ХГЭ}} = E^0 + 0,059\lg[H^+]_{\text{прав}} = E^0 - 0,059\text{pH},$$

$$E_{\text{ХГЭ}} = 0,699 - 0,059 \cdot 3 = 0,522 \text{ В}$$

Ответ: Условный реальный потенциал $E_{\text{ХГЭ}}$ = 0,522 В.

Задачи для самостоятельной работы

3.1. Анализируемый раствор хлористоводородной кислоты объемом 25,0 см^3 разбавили дистиллированной водой до 100,0 см^3 и получили испытуемый раствор. Отобрали 20,0 см^3 испытуемого раствора, провели его потенциометрическое титрование стандартным 0,100 моль/дм^3 раствором гидроксида натрия и получили следующие результаты ($V_т$, см^3 — объем прибавленного титранта):

$V_т$	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определите молярную концентрацию хлористоводородной кислоты в анализируемом растворе.

3.2. Анализируемый образец соли Мора массой 0,3922 г растворили в серной кислоте с молярной концентрацией 0,500 моль/дм^3, провели потенциометрическое титрование раствора железа (II) стандартным раствором сульфата церия (IV) с молярной концентрацией эквивалента 0,050 моль/дм^3 и получили следующие результаты ($V_т$, см^3 — объем прибавленного титранта):

$V_т$	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	30,0
ЭДС, мВ	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Определите содержание (%) железа в анализируемом образце.

3.3. Анализируемый раствор содержит нитрат-ионы. Для их количественного определения составили гальваническую цепь из индикаторного нитрат-селективного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС пяти эталонных растворов с известной концентрацией нитрат-ионов и получили следующие результаты:

$C(NO_3^-)$, моль/дм^3	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
ЭДС, мВ	330	275	225	170	120

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 250 мВ. Определите методом градуировочного графика титр нитрат-ионов в анализируемом растворе.

3.4. Вычислите произведение растворимости AgCl при 18 °C, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор AgCl, равен 0,518 В относительно стандартного водородного электрода ($E^0_{Ag^+/Ag} = 0,79$ В).

3.5. Вычислите pH раствора, если ЭДС электрохимической ячейки, составленной из ВЭ (P_{H_2} = 1 атм) и ХСЭ сравнения ($E_{ХСЭ}$ = = 0,248 В), равна 0,505 В.

3.6. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH раствора, если ЭДС элемента: Pt | H_2 (1 атм), раствор кислоты || 1,0 моль/дм^3 KCl, Hg_2Cl_2 | Hg, при 25 °C равна 0,580 В ($E_{НКЭ}$ = 282 мВ).

3.7. В электрохимической цепи, составленной из платинового и каломельного электродов, опущенных в исследуемый раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+}, разность потенциалов составила 812 мВ. Рассчитайте соотношение концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе и определите их концентрации в мг/см^3, если суммарная концентрация железа равна $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3. $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 0,771 В, $E_{НКЭ}$ = 0,246 В.

3.8. Какой процент ионов железа (Fe^{2+}) остался неоттитрованным при титровании раствором перманганата калия, если титрование закончили при потенциале платинового электрода, равном 0,950 В? Составьте электрохимическую цепь ячейки, если электродом сравнения был ХСЭ.

3.9. Навеску сульфамидного препарата растворили в 10,0 см^3 разбавленной хлористоводородной кислоты и получили анализируемый раствор, который разбавили водой до 100,0 см^3, получили испытуемый раствор. Провели потенциометрическое титрование испытуемого раствора стандартным 0,050 моль/дм^3 раствором нитрита натрия и получили следующие результаты ($V_т$, см^3 — объем прибавленного титранта):

$V_т$	15,00	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
ЭДС, мВ	320	340	450	568	610	615

Определите молярную концентрацию сульфамидного препарата в анализируемом растворе.

3.10. Определите при комнатной температуре ЭДС гальванической цепи, составленной из цинкового (Zn | $ZnSO_4$) и каломельного (Hg | Hg_2Cl_2, KCl) электродов. Концентрация $ZnSO_4$ равна 0,100 моль/дм^3, концентрация KCl — 0,200 моль/дм^3. Коэффициенты активности ионов: $f(Zn^{2+})$ = 0,45 и $f(Cl^-)$ = 0,80. Условные стан-

дартные электродные потенциалы при комнатной температуре равны: $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}764$ В, $E_{КЭ} = 0{,}268$ В.

3.11. При титровании ионов Fe^{2+} дихромат-ионами с использованием автоматического титратора выяснилось, что потенциал электрода в конечной точке титрования на 60 мВ ниже теоретического значения потенциала в точке эквивалентности. Принимая реальные потенциалы систем Fe^{3+}/Fe^{2+} и $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ соответственно 0,68 В и 1,06 В, оцените погрешность этого титрования (%).

3.12. При потенциометрическом титровании раствора Fe^{2+} неоттитрованным оказалось 0,015 % Fe^{2+}. Определите, при каком потенциале платинового электрода закончилось титрование.

3.13. Потенциометрическими измерениями найдено, что потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий ионы Ag^+, относительно стандартного водородного электрода оказался равным +0,622 В. Рассчитайте молярную концентрацию ионов серебра в растворе.

3.14. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен 0,434 В (отн. СВЭ). Какова равновесная концентрация ионов Ag^+ в растворе, если $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799$ В.

3.15. Пластинку магния опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал получился равным 2,45 В. Определите концентрацию ионов магния в растворе.

3.16. Провели потенциометрическое титрование 20,0 см^3 раствора уксусной кислоты стандартным раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,100 моль/дм^3 и получили следующие результаты ($V_т$, см^3 — объем прибавленного титранта):

$V_т$	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
pH	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

Найдите молярную концентрацию и массу уксусной кислоты в анализируемом растворе по дифференциальной кривой потенциометрического титрования.

3.17. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе с pH = 5,3 по отношению к ХСЭ, если при pH = 3,8 потенциал этого электрода по отношению к ХСЭ равен –33 мВ.

3.18. Рассчитайте массовую долю примеси Fe^{3+} в растворе $FeSO_4$, если потенциал платинового электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду равен 440 мВ ($E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ = 770 мВ, $E_{НКЭ}$ = 248 мВ).

3.19. Рассчитайте соотношение концентраций ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе, если в электрохимической цепи, составленной из платинового и каломельного электродов, разность потенциалов составила 702 мВ ($E_{НКЭ}$ = 0,246 В).

3.20. Рассчитайте условный стандартный потенциал НКЭ ($Hg \mid Hg_2Cl_2$, $KCl_{нас}$) при 25 °С, если при той же температуре стандартный потенциал ртутного электрода (Hg_2^{2+}/Hg) равен 0,792 В, а произведение растворимости каломели ПР(Hg_2Cl_2) = $1{,}3 \cdot 10^{-18}$.

3.21. Рассчитайте условный стандартный потенциал ХСЭ ($Ag \mid AgCl$, $KCl_{нас}$), если стандартный потенциал серебряного электрода (Ag^+/Ag) равен 0,7994 В, а ПР(AgCl) = 1,78 10^{-10} (при комнатной температуре).

3.22. Рассчитайте условный реальный потенциал НКЭ ($Hg \mid Hg_2Cl_2$, $KCl_{нас}$), если его стандартный потенциал составляет 0,2682 В, растворимость KCl в 100 г воды равна 35,5 г, плотность насыщенного раствора KCl 1,1623 г/см^3, коэффициент активности хлорид-ионов $f(Cl^-)$ = 0,694 (при комнатной температуре).

3.23. Рассчитайте условный реальный потенциал ХСЭ при комнатной температуре, если концентрация хлорида калия равна 0,100 моль/дм^3, коэффициент активности хлорид-ионов $f(Cl^-)$ = = 0,755, условный стандартный потенциал рассматриваемого электрода равен 0,222 В.

3.24. Рассчитайте условный реальный потенциал серебряного электрода (Ag^+/Ag), если концентрация катионов серебра равна 0,100 моль/дм^3, коэффициент активности $f(Ag^+)$ = 0,75, условный стандартный потенциал рассматриваемого электрода равен 0,7994 В (при комнатной температуре).

3.25. ЭДС цепи $Ag \mid AgNO_3 \parallel$ 0,1 М KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$ при 18 °С равна 350 мВ. Определите концентрацию нитрата серебра в растворе (моль/дм^3), если потенциал КЭ равен 0,337 В, а $E^0_{Ag+/Ag}$ = 0,799 В.

3.26. ЭДС элемента: Pt | H_2, р-р кислоты || 1 моль/дм^3 KCl, Hg_2Cl_2 | Hg, при 28 °С равна 0,571 В. Вычислите концентрацию ионов водорода и pH раствора, если $E_{НКЭ}$ = 0,2821 В.

3.27. ЭДС гальванического элемента, составленного из платинового и НКЭ, опущенных в раствор с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+}, равна 0,558 В. Найдите соотношение концентаций окисленной и восстановленной форм железа, если $E_{НКЭ}$ = 0,242 В.

3.28. Раствор хлорида калия объемом 50,0 см^3 потенциометрически оттитровали стандартным раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,100 моль/дм^3. Получили следующие результаты ($V_т$, см^3 — объем прибавленного титранта):

$V_т$	23,5	24,0	24,2	24,3	24,4	24,5	25,0	25,5
ЭДС, мВ	146	165	194	233	316	340	373	385

Постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и определите молярную концентрацию (моль/дм^3) и массу (г) хлорид-ионов в анализируемом растворе.

3.1.2. Вольтамперометрические методы анализа

Вольтамперометрические методы относятся к неравновесным электрохимическим методам, в которых контролируемый параметр — потенциал рабочего (индикаторного) электрода ($E_{РЭ}$, В) — меняется во времени, а измеряемой величиной является ток (I, А), протекающий через рабочий электрод.

В зависимости от типа индикаторного электрода различают полярографию, вольтамперометрию (прямую, инверсионную) и амперометрическое титрование. В *полярографии* рабочим электродом является *ртутный капающий электрод* (РКЭ), представляющий собой каплю ртути, вытекающую из капилляра, ее поверхность периодически обновляется. На РКЭ подают напряжение, при этом регистрируют так называемую *полярограмму* — зависимость величины тока от прилагаемого напряжения. Вид полярограммы определяется выбранным вариантом полярографии и составом раствора. В случае восстановления на электроде ионов одного электро-

активного вещества классическая полярограмма имеет вид, представленный на рис. 7.

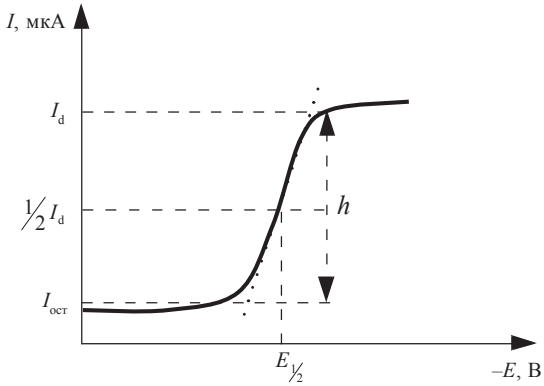


Рис. 7. Вид полярограммы
для раствора с одним электроактивным веществом:
$I_{ост}$ — остаточный (фоновый) ток; I_d — предельный диффузионный ток;
h — высота полярографической волны;
$E_{1/2}$ — потенциал полуволны, соответствующий $\frac{1}{2} I_d$

Предельный диффузионный ток (I_d, мкА) соответствует току полного разряда всех ионов данного вида, поступающих в приэлектродное пространство за счет диффузии, он связан с концентрацией (C, ммоль/дм^3) *уравнением Ильковича*, являющимся основой количественного полярографического анализа (для обратимых и необратимых электродных процессов):

$$I_d = 607n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6},$$

где n — число электронов, участвующих в электродном процессе; D — коэффициент диффузии ионов, см^2/с; m — масса ртути, вытекающая из капилляра в секунду, мг/с; τ — период капания или время жизни одной капли ртути, с.

Произведение $607n \cdot D^{1/2}$ называют *константой диффузионного тока* ($K_д$), а произведение $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ — *характеристикой капилляра*.

Описать полярографическую волну для обратимого электродного процесса можно с помощью *уравнения Гейровского — Ильковича*:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\frac{I}{I_d - I},$$

где I — ток, мкА, соответствующий данному потенциалу E, В, в данной точке кривой; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$; T — температура в градусах Кельвина, К, равная (273 + t °С); F — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль. Величина $E_{1/2}$ (потенциал полуволны) индивидуальна для каждого вещества и служит основой качественного полярографического анализа. Ее определяют по графикам в координатах $I - E$ (см. рис. 7) или $\lg\frac{I}{I_d - I} - E$ (рис. 8).

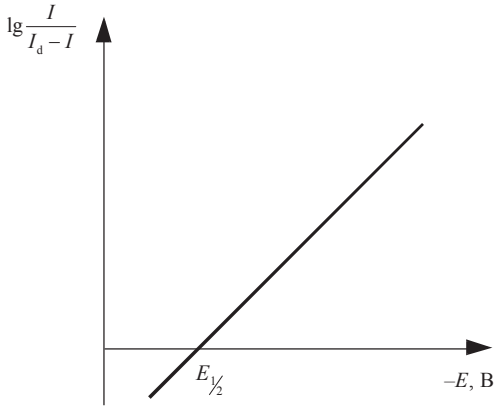


Рис. 8. Зависимость $\lg\frac{I}{I_d - I} - E$

В *вольтамперометрии* (ВА) в качестве рабочих электродов используют *стационарные* металлические, углеродсодержащие, пленочные и другие электроды (кроме РКЭ) с постоянной площадью поверхности, и также регистрируют зависимости $I - E$ (*вольт-*

амперограммы) с пиком, положение которого характеризует вещество, а его высота (ток или площадь под пиком) пропорциональна концентрации вещества в анализируемой пробе.

Метод *инверсионной вольтамперометрии* (ИВА) отличается от прямой ВА наличием стадии предварительного концентрирования определяемого элемента на поверхности рабочего электрода при определенном значении потенциала с последующей регистрацией вольтамперограммы, соответствующей растворению концентрата (рис. 9). Метод ИВА более чувствительный, чем прямая ВА.

Методы определения концентрации вещества в полярографии и вольтамперометрии:

1. *Расчетный метод* по уравнению Ильковича (для РКЭ). С помощью полярографа измеряют предельный диффузионный ток (мкА) анализируемого раствора. По коэффициенту диффузии определяемых ионов и постоянной капилляра ($m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$) рассчитывают концентрацию определяемых ионов в ммоль/дм^3 по уравнению

$$C = \frac{I_{\text{d}}}{607n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}.$$

2. *Метод градуировочного графика.* Регистрируют вольтамперные кривые серии стандартных растворов с различной концентрацией электроактивного вещества в одинаковых условиях (рис. 10) и строят график зависимости высоты волны (пика) (h, мм или I, мкА) от концентрации (см. рис. 5). Затем с помощью градуировочного графика по высоте волны (пика), измеренной по полярограмме (вольтамперограмме) для анализируемого раствора (h_x или I_x), находят концентрацию определяемого вещества (C_x).

3. *Метод сравнения со стандартом.* Регистрируют вольтамперные кривые исследуемого и стандартного растворов в одинаковых условиях и по соотношению высот волн (пиков) определяют концентрацию исследуемого раствора:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}.$$

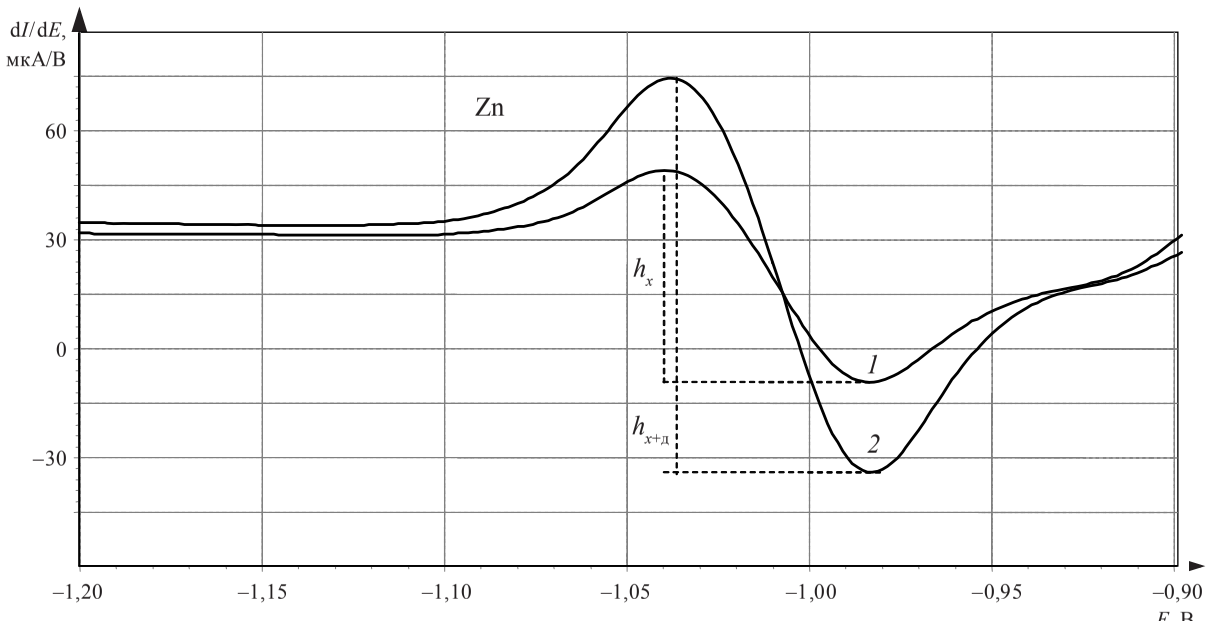
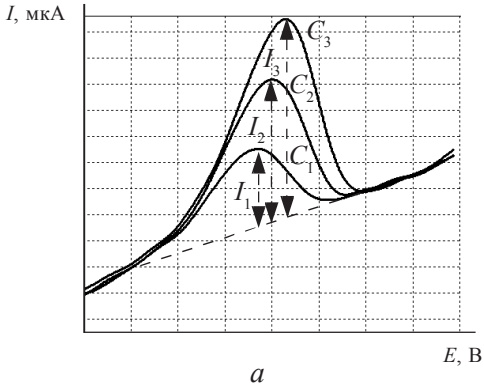
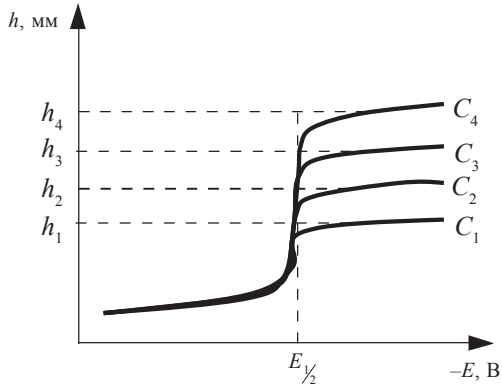


Рис. 9. Дифференциальные инверсионные вольтамперограммы цинка (II), зарегистрированные в пробе (*1*) и в пробе с добавкой (*2*)



а



б

Рис. 10. Вольтамперограммы (*а*) и полярограммы (*б*), зарегистрированные для серии стандартных растворов (C_i — концентрации стандартных растворов)

4. *Метод добавок*. Регистрируют вольтамперную кривую исследуемого раствора и определяют высоту волны (пика) h_x, мм или I_x, мкА, после чего вносят в этот раствор добавку стандартного раствора и определяют новую высоту волны (пика) $h_{x+доб}$ или $I_{x+доб}$ (рис. 9 и 11).

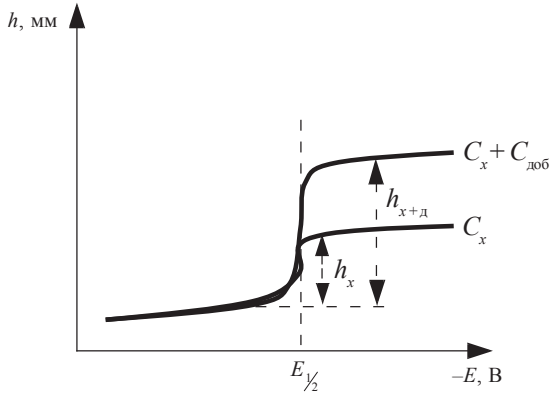


Рис. 11. Полярограммы исследуемого раствора и раствора с добавкой

Концентрацию исследуемого раствора вычисляют следующим образом (при $V_{ст} << V_x$):

$$C_x = C_{доб} \frac{h_x}{h_{x+доб} - h_x},$$

где $C_{доб} = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_x}$.

В случае, если пренебречь разбавлением нельзя, концентрацию исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot h_x}{V_x \cdot (h_{x+доб} - h_x) + V_{ст} \cdot h_{x+доб}}.$$

В *амперометрическом титровании* потенциал рабочего электрода сохраняется постоянным, его выбирают по предварительно зарегистрированной вольтамперограмме в области максимального значения тока. В процессе титрования анализируемого раствора изменяется сила тока, являющаяся функцией концентрации компонента, участвующего в электрохимической реакции на электроде. Строят кривую титрования в координатах $I - V_т$, форма которой зависит от электрохимической активности участников реакции

и продуктов титрования (пример на рис. 12). По кривой титрования определяют объем титранта в точке эквивалентности (в точке пересечения линейных участков). Содержание определяемого компонента рассчитывают по соответствующим формулам титриметрического анализа (см. разд. 2.2, с. 36).

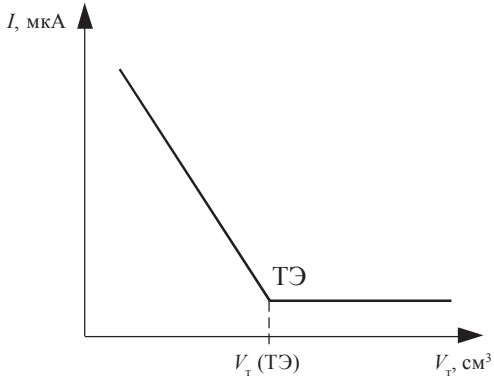


Рис. 12. Кривая амперометрического титрования электроактивного определяемого компонента неэлектроактивным титрантом

Примеры решения задач

Пример 1. Каков будет предельный диффузионный ток при восстановлении ионов Me^{2+}, если их концентрация $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, а коэффициент диффузии $6{,}0 \cdot 10^{-6}$ см^2/с? Для получения ртутной капли используют капилляр с $m = 2$ мг/с и $\tau = 5$ с.

Решение. Для расчета I_d (мкА) используют уравнение Ильковича. Концентрацию выражают в ммоль/дм^3: $C = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 = = 0,2 ммоль/дм^3.

$$I_d = 607n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} = 607 \cdot 2 \cdot 0{,}2 \cdot (6{,}0 \cdot 10^{-6})^{1/2} \cdot 2^{2/3} \cdot 5^{1/6} =$$

$$= 607 \cdot 2 \cdot 0{,}2 \cdot 2{,}45 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}59 \cdot 1{,}31 = 1{,}23 \text{ мкА}.$$

Ответ: $I_d = 1{,}23$ мкА.

Пример 2. Предельный диффузионный ток на полярограмме, зарегистрированной для $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 раствора Cd^{2+} на фоне 0,1 моль/дм^3 раствора KNO_3, составил 8,1 мкА. Известно, что из капилляра в течение 1 мин. вытекает 15 капель ртути массой 60 мг. Определите коэффициент диффузии ионов Cd^{2+} в фоновом электролите.

Решение. Коэффициент диффузии выражают из уравнения Ильковича:

$$D^{1/2} = \frac{I_d}{607n \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}.$$

Рассчитывают m — массу 1 капли ртути (мг), вытекающей из капилляра в 1 с:

$$m = \frac{m_{Hg}}{t} = \frac{60}{60} = 1 \text{ мг/с}.$$

Время жизни одной капли ртути: $\tau = \dfrac{t}{N_{капель}} = \dfrac{60}{15} = 4$ с.

Концентрация $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 = 2,0 ммоль/дм^3.

$$D^{1/2} = \frac{8{,}1}{607 \cdot 2 \cdot 2{,}0 \cdot 1^{2/3} \cdot 4^{1/6}} = \frac{8{,}1}{3059} = 2{,}6479 \cdot 10^{-3}$$

$$D = (2{,}6479 \cdot 10^{-3})^2 = 7{,}01 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Ответ: $D(Cd^{2+}) = 7{,}01 \cdot 10^{-6}$ см^2/с.

Пример 3. Навеску анализируемого образца массой 1,000 г, содержащего свинец, растворили в 100,0 см^3 воды, включая фоновый электролит. При полярографировании 5,0 см^3 приготовленного раствора высота волны составила 10 мм. Определите содержание свинца (%) в анализируемом образце, если при полярографировании в аналогичных условиях 5,0 см^3 стандартного раствора, содержащего 0,052 г свинца в 25,0 см^3, высота волны составила 20 мм.

Решение. Полярографически исследовали одинаковые объемы (по 5,0 см^3) стандартного и анализируемого растворов. Используют расчетный метод сравнения со стандартом:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}},$$

$$C_{\text{ст}} = \frac{m}{V} = \frac{0,052}{25 \cdot 10^{-3}} = 2,080 \text{ г/дм}^3.$$

Концентрация анализируемого раствора, содержащего свинец, равна $C_x = 2,080 \cdot \frac{10}{20} = 1,040$ г/дм^3.

Масса свинца: $m_{\text{Pb}} = C_x \cdot V_{\text{пробы}} = 1,040 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0,0104$ г.

Массовая доля свинца в образце:

$$\omega_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\,\% = \frac{0,0104}{1,0} \cdot 100 = 1,04\,\%.$$

Ответ: ω(Pb) = 1,04 %.

Задачи для самостоятельной работы

3.29. В растворе H_2SO_4 реакция между соединениями ванадия V(IV) и V(II) с образованием ванадия V(III) протекает количественно, поэтому ее можно использовать для амперометрического титрования V(IV). Ванадий V(II) дает анодную волну с потенциалом полуволны –0,51 В (отн. НКЭ), а V(IV) — катодную волну с потенциалом полуволны –0,85 В. Выберите подходящий потенциал для амперометрического титрования раствора V(IV) раствором V(II) и покажите, какой будет кривая титрования, полученная при выбранном потенциале.

3.30. В ячейку для амперометрического титрования поместили 50,0 см^3 раствора Cu^{2+} и титровали 0,0010 моль/дм^3 раствором ЭДТА

при $E = 0{,}25$ В (отн. НКЭ) в аммонийной буферной среде. При этих условиях восстанавливается только аммиачный комплекс меди. По полученным данным постройте кривую титрования и рассчитайте концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе (мг/дм^3):

$V_т$, см^3	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	22,5	16,0	10,0	3,75	0,50	0,50	0,50

3.31. Масса ртути, вытекающая из капающего электрода за 100 с, равна 0,1960 г. Время жизни 10 капель ртути составило 43,2 с. При работе с этим капилляром для 0,0010 моль/дм^3 раствора Pb^{2+} наблюдали ток 8,76 мкА. Для раствора с неизвестной концентрацией ионов свинца наблюдали ток 16,31 мкА для нового капилляра с периодом капания 6,13 с и скоростью вытекания ртути 3,85 мг/с. Рассчитайте неизвестную концентрацию ионов Pb^{2+}.

3.32. Определите концентрацию ионов кадмия в растворе, если при анализе 15,0 см^3 раствора, содержащего Cd^{2+}, методом добавок высота волны составила 20,6 мм, а после добавления 2,0 см^3 стандартного раствора $CdCl_2$ с концентрацией 0,053 моль/дм^3 высота волны увеличилась до 24,3 мм.

3.33. При полярографическом анализе раствора к 2,0 см^3 его добавили реактивы и довели объем водой до 50,0 см^3. Высота волны в полученном растворе оказалась равной 30 мм. Затем в испытуемый раствор добавили 1,0 см^3 стандартного раствора с концентрацией определяемого компонента 10 мг/см^3. Высота волны в этом случае оказалась равной 55 мм. Рассчитайте концентрацию анализируемого раствора.

3.34. Раствор Pb^{2+} неизвестной концентрации дает диффузионный ток, равный 5,2 мкА. К 100,0 см^3 этого раствора добавили 5,0 см^3 0,004 моль/дм^3 раствора Pb^{2+} и снова зарегистрировали полярограмму. В этом случае сила диффузионного тока составила 15 мкА. Вычислите концентрацию ионов свинца в исходном растворе.

3.35. Рассчитайте концентрацию ионов Ni^{2+} (мг/дм^3) на основании следующих данных вольтамперометрического анализа:

Раствор	Ток, I, мкА (при E = –1,1 В)
25,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора NaCl разбавили до 50,0 см^3	8,40
25,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора NaCl и 10,0 см^3 пробы разбавили до 50,0 см^3	46,30
25,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора NaCl, 10,0 см^3 пробы и 5,0 см^3 $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 раствора Ni^{2+} разбавили до 50,0 см^3	68,40

3.36. Рассчитайте концентрацию ионов Al^{3+} (мг/дм^3) на основании следующих данных вольтамперометрического анализа:

Раствор	Ток, I, мкА (при E = –1,70 В)
20,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора HCl + 20,0 см^3 H_2O	10,20
20,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора HCl + 10,0 см^3 пробы + + 10,0 см^3 H_2O	33,30
20,0 см^3 0,20 моль/дм^3 раствора HCl + 10,0 см^3 пробы + + 10,0 см^3 $6,32 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 раствора Al^{3+}	52,00

3.37. По результатам полярографических определений рассчитайте концентрацию ионов Co^{2+} (мг/дм^3) в анализируемом растворе:

Раствор	Ток, I, мкА (при E = –1,1 В)
10 см^3 анализируемого раствора	20,8
10 см^3 анализируемого раствора + + 0,1 см^3 10^{-2} моль/дм^3 стандартного раствора Co^{2+}	43,3

3.38. Навеску 0,100 г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора в мерной колбе вместимостью 25,0 см^3 довели водой до метки. Аликвотную

часть (5,0 см^3) этого раствора разбавили фоновым электролитом до 25,0 см^3. При полярографировании полученного раствора зарегистрировали волну высотой 37,5 мм. Полярографирование 0,5 см^3 стандартного раствора Cu^{2+} (T = 0,000064 г/см^3) после разбавления фоном до объема 25,0 см^3 дало волну высотой 30 мм. Вычислите процентное содержание меди в стали.

3.39. Навеску минерала 0,2325 г, содержащего алюминий, растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили в мерной колбе водой до 100,0 см^3. При полярографировании 10,0 см^3 этого раствора высота волны оказалась равной 6,15 мм. После прибавления 0,5 см^3 стандартного раствора Al^{3+} (T = 0,000027 г/см^3) высота волны выросла до 7,00 мм. Определите процентное содержание Al_2O_3 в минерале.

3.40. Навеску лекарственного препарата, содержащую фолиевую кислоту, массой 0,0570 г растворили в 50,0 см^3. Отобрали 5,0 см^3 анализируемого раствора и получили 20,0 см^3 испытуемого раствора, добавив растворы Na_2CO_3 и NH_4Cl. Провели полярографирование и получили полярограмму с высотой полярографической волны 28 мм. В тех же условиях провели полярографирование стандартных образцов и получили результаты:

$V_{ст}$, см^3	3,0	4,0	6,0	7,0	8,0
h, мм	15	20	30	35	40

Стандартные растворы готовили следующим образом: навеску 0,050 г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50,0 см^3 0,050 моль/дм^3 раствора Na_2CO_3. Из этого раствора отобрали объемы (3,0; 4,0; 6,0; 7,0 и 8,0 см^3), объемы довели до 10,0 см^3 и еще добавили по 10,0 см^3 NaCl. Определите массовую долю (%) фолиевой кислоты в лекарственном препарате методом градуировочного графика.

3.41. При полярографировании 15,0 см^3 раствора соли цинка (II) высота волны цинка составила 29,5 мм. После прибавления 2,0 см^3 стандартного раствора с концентрацией Zn^{2+} 0,256 ммоль/дм^3 высота волны увеличилась до 41,5 мм. Определите молярную концентрацию ионов цинка в анализируемом растворе.

3.42. Вычислите концентрацию ионов меди (моль/дм^3) в растворе, если при анализе 10,0 см^3 исследуемого раствора методом добавок была получена волна 26,5 мм, а после добавления 0,5 см^3 стандартного раствора Cu^{2+} с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ г/дм^3 высота волны увеличилась до 36,0 мм.

3.43. При определении содержания свинца в 10,0 см^3 сточной воды на вольтамперограмме наблюдали пик высотой 75 мм. В анализируемый раствор добавили 0,5 см^3 стандартного $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 раствора Pb^{2+} и опять зарегистрировали вольтамперограмму. Высота пика выросла до 163 мм. На полярограмме фона (0,1 моль/дм^3 HNO_3) наблюдали пик высотой 11 мм. Рассчитайте концентрацию ионов свинца (мг/дм^3) в сточной воде.

3.44. Волна восстановления ионов CrO_4^- до Cr^{3+} имеет потенциал полуволны –0,3 В, а волна восстановления ионов Cr^{3+} до Cr^0 — +1,4 В. На полярограмме сточной воды предельный ток при –0,70 В равен 10,5 мкА, а при 1,8 В — 42,0 мкА. Рассчитайте соотношение концентраций ионов CrO_4^- и Cr^{3+} в анализируемой воде, приняв коэффициенты диффузии частиц равными.

3.45. Полярографически определяют: а) содержание CH_2O и CH_3CHO в вине (50 проб ежедневно); б) содержание 2,4,4-тринитротолуола в образцах цемента (3—5 проб в месяц); в) содержание токсичного кетона в антибиотике (анализ проводят в лаборатории контроля качества на производственной линии). В каких случаях (и почему?) нужно использовать метод добавок, а в каких пригоден метод градуировочного графика?

3.46. Ожидается, что в процессе восстановления кетона может участвовать один или два электрона. Для $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 раствора кетона предельный диффузионный ток равен 6,80 мкА. Рассчитайте число электронов, если коэффициент диффузии $5 \cdot 10^{-6}$ см^2/с, период капания 5 с и m = 2 мг/с.

3.47. Полярограммы 50,0 см^3 $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 раствора Cd^{2+} регистрировали одну за другой в течение 30 мин. Предельный диффузионный ток составил 4,0 мкА. Рассчитайте долю ионов Cd^{2+}, восстановившихся за это время до Cd^0.

3.48. На фоне 1,00 моль/дм^3 раствора HCl кадмий образует волну с потенциалом полуволны –0,64 В (отн. НКЭ). В $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3

растворе Cd^{2+} предельный диффузионный ток равен 3,96 мкА. Рассчитайте константу диффузионного тока ($K_д$) и коэффициент диффузии, если m = 2,5 мг/дм^3 и τ = 3,02 с.

3.49. Диффузионный ток, измеренный при τ = 5 с, равен 6,0 мкА. Какова будет его величина при τ = 3 с?

3.50. Рассчитайте концентрацию ионов Pb^{2+} в растворе, если при титровании 50,0 см^3 этого раствора 0,050 моль/дм^3 раствором $K_2Cr_2O_7$ (до $PbCrO_4$) при 1,0 В (отн. НКЭ) были получены следующие данные:

$V(K_2Cr_2O_7)$, см^3	0,0	2,0	4,0	6,0	7,0	8,0
I, мкА	80	45	12	25	60	93

3.51. Навеску 0,200 г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, объем полученного раствора довели водой до 50,0 см^3. При полярографировании 5,0 см^3 раствора в 20,0 см^3 фона высота волны меди составила 37,0 мм. Вычислите содержание меди (%) в стали, если известно, что при полярографировании раствора, содержащего $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ г меди в 25,0 см^3, высота волны составляет 30,0 мм.

3.52. Навеску минерала 0,5650 г, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до 200,0 см^3. При полярографировании 10,0 см^3 раствора, содержащего Ti^{4+}, высота волны оказалась равной 5,50 мкА. После прибавления 0,25 см^3 раствора $TiCl_4$ концентрации $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ г/см^3 высота волны увеличилась до 6,35 мкА. Определите содержание (%) TiO_2 в минерале.

3.53. Для определения содержания меди в латуни ее навеску 0,1435 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0 см^3. При регистрации полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной 28,0 мм. Определите процентное содержание меди в латуни, если при полярографировании четырех стандартных растворов меди получены следующие результаты:

$C(Cu) \cdot 10^{-3}$, г/см^3	0,5	1,0	1,5	2,0
h, мм	5,0	15,0	25,0	35,0

3.1.3. Методы кулонометрического анализа

Методы кулонометрии основаны на измерении количества электричества, затраченного на электролиз. *Электролиз* — химическое превращение вещества под действием электрического тока.

В *прямой* кулонометрии электролизу подвергается анализируемое вещество в кулонометрической ячейке. В *косвенной* кулонометрии (*кулонометрическом титровании*) определяемое вещество реагирует с титрантом, который генерируется (вырабатывается) непосредственно в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Количество электричества (Q, Кл) и масса вещества (m, г), подвергшегося электролизу, связаны объединенным *законом Фарадея*:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F},$$

где M — молярная масса вещества, г/моль; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль.

Важной характеристикой процесса электролиза является *выход по току* (η, %), равный:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\ \%,$$

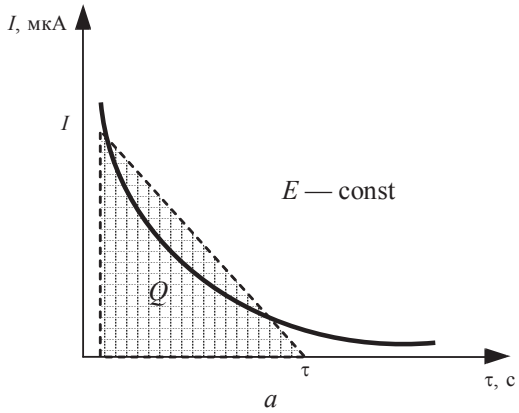
где $m_{\text{практ}}$ — реально выделившаяся при электролизе масса вещества, г; $m_{\text{теор}}$ — масса вещества, рассчитанная по закону Фарадея, г.

Кулонометрические определения проводят:

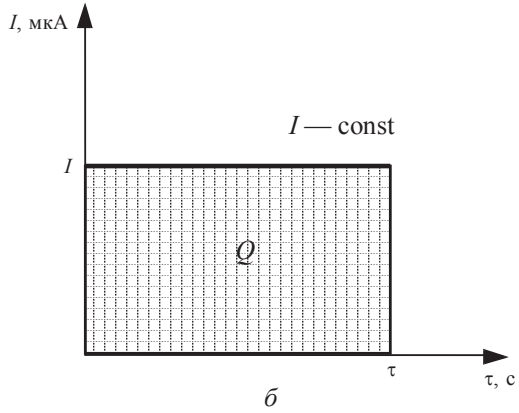
- при фиксированном потенциале E (потенциостатический режим);
- при фиксированном токе I (гальваностатический режим).

В *потенциостатическом режиме* обеспечивается протекание строго определенной реакции на электроде, так как для многих веществ известны их О-В-потенциалы. Сила тока при этом уменьшается в процессе электролиза по экспоненциальному закону (рис. 13, *а*):

$$I = I_0 \cdot e^{-k\tau}.$$



а



б

Рис. 13. Изменение силы тока при электролизе
в потенциостатическом (*а*) и гальваностатическом (*б*) режимах

Обычно электролиз заканчивают, когда ток уменьшается в 10^3 раз. Количество электричества — это площадь под кривой:

$$Q = \int_0^{\infty} I d\tau = Q_0 - \frac{k\tau}{2,303},$$

где k — константа, учитывающая коэффициент диффузии ионов, площадь электрода и другие величины.

Приближенно количество электричества (в потенциостатическом режиме) можно считать равным площади треугольника с катетами I и τ:

$$Q = S_{\Delta} = \frac{I \cdot \tau}{2} \quad (\text{Кл} = \text{А} \cdot \text{с}).$$

В *гальваностатическом режиме* количество электричества равно площади прямоугольника со сторонами I и τ (рис. 13, *б*):

$$Q = I \cdot \tau \quad (\text{Кл} = \text{А} \cdot \text{с}).$$

При этом важно с высокой точностью контролировать ток и точно фиксировать время окончания реакции.

Количество электричества также определяют с помощью электрохимических кулонометров. *Кулонометры* — приборы для измерения Q с высокой точностью — включают в электрическую цепь кулонометрической установки *последовательно* с электрохимической ячейкой, при этом через кулонометр и ячейку проходит одинаковое количество электричества. Различают весовые (серебряный, медный) и объемные (газовый, ртутный) кулонометры.

В *серебряном кулонометре* анод (из Ag) и платиновый катод погружены в раствор соли $AgNO_3$. При электролизе на катоде выделяется металлическое серебро:

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag^{0}.$$

Массу осажденного серебра определяют, взвешивая Pt катод (после промывания и высушивания) до и после электролиза. Масса 1,118 мг Ag соответствует затрате на электролиз 1 Кл электричества (ошибка не более 0,005 %).

В *медном кулонометре* платиновые катод и анод погружены в раствор соли $CuSO_4$. При электролизе на катоде выделяется металлическая медь:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}.$$

Масса 0,3295 мг осажденной меди соответствует затрате на электролиз 1 Кл электричества. Ошибка определения Q в медном кулонометре составляет ~0,2 % из-за образования на электродах ионов Cu^{+}.

Принцип использования *газового кулонометра* основан на измерении объема газа, выделившегося за время электролиза. В водородно-кислородном кулонометре во время электролиза происходит электролитическое разложение воды с образованием газообразных водорода и кислорода:

на катоде: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$,

на аноде: $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+$.

Электролит — раствор Na_2SO_4 (или NaOH). При нормальных условиях (н. у.) объем 0,1797 см^3 выделившегося газа (смесь H_2 и O_2) соответствует затрате на электролиз 1 Кл электричества.

В отличие от обычного титрования при *кулонометрическом титровании* титрант не прибавляется из бюретки в титруемый раствор, а непрерывно генерируется при электролизе на генераторном электроде, опущенном в анализируемый раствор. Электрогенерируемое вещество по мере своего образования реагирует с определяемым компонентом. По количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, рассчитывают содержание титруемого вещества.

При кулонометрическом титровании в *гальваностатическом режиме* вместо объема титранта измеряют время (τ, с) и ток (I, А) электролиза. Кулонометрическое титрование в *потенциостатическом режиме* ведут при потенциале, соответствующем E выделения вещества на электроде. По мере протекания реакции E остается постоянным до тех пор, пока не прореагируют все ионы, после чего потенциал резко падает, так как в растворе уже нет потенциалопределяющих ионов.

Примеры решения задач

Пример 1. При электролизе раствора в течение 1 ч. 40 мин. 25 с на катоде выделилось 1,4 дм^3 водорода (н. у.). Определите силу тока, прошедшего через раствор.

Решение. Время электролиза выражают в секундах: τ = 1 ч. 40 мин. 25 с = 6025 с.

Уравнение электролиза с выделением H_2:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \quad (n = 2)$$

или $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ $(n = 2)$.

Из закона Фарадея для потенциостатического режима:

$$m_{H_2} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{H_2}}{n \cdot F}$$

выражают силу тока: $I = \dfrac{m_{H_2} \cdot n \cdot F}{\tau \cdot M_{H_2}}$.

Масса водорода, выраженная через его объем, равна:

$$m_{H_2} = \nu \cdot M = \frac{V_{H_2}}{V_м} \cdot M_{H_2}.$$

В этом случае*

$$I = \frac{V_{H_2} \cdot n \cdot F \cdot M_{H_2}}{V_м \cdot \tau \cdot M_{H_2}} = \frac{V_{H_2} \cdot n \cdot F}{V_м \cdot \tau} = \frac{1{,}4 \cdot 2 \cdot 96485}{22{,}4 \cdot 6025} = 2 \text{ А}.$$

Ответ: 2 А.

Пример 2. Ионы Ca^{2+} титруют анионами ЭДТА, электрогенерируемыми из комплексоната ЭДТА с ионами Hg^{2+}. На титрование 40 мкг ионов Ca^{2+} затрачено 70 с при силе тока 3 мА. Рассчитайте выход по току.

Решение. Уравнения реакций генерации титранта и титрования соответственно:

$$HgY^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg^0 + Y^{4-} \quad (n = 2),$$
$$Ca^{2+} + Y^{4-} \rightarrow CaY^{2-}.$$

Теоретическая масса ионов Ca^{2+}, которая могла быть оттитрована ЭДТА, выработанного за 70 с при $I = 3$ мА $= 3 \cdot 10^{-3}$ А, составляет:

---

* Можно отметить, что в законе Фарадея массу можно заменить на объем: m — на V, M — на $V_м$ (объем 1 моля газа при н. у., равный 22,4 дм^3).

$$m_{\text{теор}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Ca}}}{n \cdot F} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 70 \cdot 40{,}08}{2 \cdot 96485} = 43{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 43{,}6 \text{ мкг}.$$

А по условию задачи за это время оттитровали 40 мкг Ca^{2+}.

Поэтому $\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\,\% = \frac{40 \cdot 100}{43{,}6} = 91{,}7\,\%.$

Ответ: $\eta = 91{,}7$ %.

Пример 3. Навеску лекарственного средства 0,600 г, содержащего алюминий, перевели в раствор, алюминий выделили в виде 8-гидроксихинолината. Осадок после промывания растворили в 4 моль/дм^3 растворе HCl, перенесли в кулонометрическую ячейку и оттитровали выделившийся 8-гидроксихинолин (HOC_9H_6N) бромом, генерированным из ионов Br^-. Рассчитайте содержание (%) алюминия в лекарственном препарате, если кулонометрическое определение проводили при силе тока 8 мА в течение 125 с.

Решение. Уравнения протекающих химических реакций:

$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \rightarrow Al(OC_9H_6N)_3\downarrow + 3H^+ \text{ (осаждение)},$$

$$Al(OC_9H_6N)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \text{ (растворение)},$$

$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 = 3HOC_9H_4Br_2N + 6HBr \text{ (титрование)}.$$

Титрант Br_2 генерировали на аноде по уравнению реакции:

$$2Br^- - 2e^- = Br_2.$$

Массовая доля алюминия: $\omega_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}} \cdot 100\,\%}{m_{\text{нав}}}$.

В соответствии с законом Фарадея: $m_{\text{Al}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Al}}}{n \cdot F}$.

Необходимо найти число электронов n, принимающих участие в кулонометрическом определении алюминия. Титрование проводили заместительным способом, поскольку электрогенерированный титрант Br_2 реагировал непосредственно с 8-гидроксихинолином, а не с Al^{3+}. Из уравнений реакций видно, что 1 моль Al^{3+}

соответствует 3 моль 8-гидроксихинолина, которые реагируют с 6 моль Br_2, каждый из которых эквивалентен 2 электронам. Таким образом, в электрохимическом превращении на один ион алюминия приходится $6 \cdot 2 = 12$ электронов ($n = 12$).

Таким образом: $m_{Al} = \dfrac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 125 \cdot 27}{12 \cdot 96485} = 2{,}33 \cdot 10^{-5}$ г,

$$\omega_{Al} = \frac{2{,}33 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0{,}60} = 3{,}88 \cdot 10^{-3}\ \%.$$

Ответ: $\omega(Al) = 3{,}88 \cdot 10^{-3}$ %.

Задачи для самостоятельной работы

3.54. Раствор HCl объемом 10,0 см^3 кулонометрически титруют электрогенерируемыми ионами OH^- при токе 20 мА в течение 5 мин. 12 с. Рассчитайте концентрацию HCl в растворе (моль/дм^3).

3.55. Аскорбиновую кислоту (M = 176 г/моль) окисляют бромом до дегидроаскорбиновой кислоты ($H_2C_6H_6O_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2Br^- + 2H^+$). Таблетку витамина С растворили в воде и довели объем раствора точно до 200,0 см^3. Аликвотную часть 10,0 см^3 смешали с равным объемом 0,100 моль/дм^3 раствора KBr. Сколько грамм аскорбиновой кислоты содержится в таблетке, если бром, израсходованный на титрование, генерировали пропусканием тока 760,4 мА в течение 6,51 мин?

3.56. В кулонометрической ячейке, содержащей 25,0 см^3 0,200 моль/дм^3 раствора KI, генерировали I_2 в течение 4 мин. при силе тока 10,0 мА (η = 100 %). Затем через раствор пропустили 2 дм^3 газа, содержащего H_2S. Непрореагировавший йод восстановили 10,0 см^3 0,0010 моль/дм^3 раствора $Na_2S_2O_3$, а избыток последнего оттитровали йодом, затратив на титрование 2 мин. 45 с при силе тока 3,0 мА. Рассчитайте содержание (мг/м^3) H_2S в газе (н. у.).

3.57. Вычислите массу ионов железа, прореагировавших на аноде при постоянном потенциале по реакции $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$, если на титрование йода, выделившегося в кулонометре генераторной

цепи, израсходовано 10,5 см^3 0,150 моль/дм^3 раствора тиосульфата натрия. Какое потребуется время для электроокисления 100 мг железа (II) при силе тока 30 мА?

3.58. Для определения содержания кислорода в потоке легкого углеводорода последний барботировали через губчатый серебряный электрод, на котором шла катодная реакция восстановления кислорода: $O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$. Анодом служила кадмиевая пластинка, на которой шла реакция окисления кадмия: $Cd_{тв} + 2OH^- - 2e^- \rightarrow Cd(OH)_2$. Электролит — 25 %-й раствор КОН. Плотность углеводородного газа 0,0014 г/см^3. Электролиз шел без наложения напряжения от внешнего источника тока. На пробу объемом 20,0 дм^3 израсходовали 3,13 Кл электричества. Рассчитайте содержание кислорода в газе в объемных процентах.

3.59. Для определения содержания $CaCO_3$ в воде к пробе объемом 25,0 см^3 добавили избыток $HgNH_3Y^{2-}$, из которого на ртутном катоде генерировали анион ЭДТА: $HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow Hg_ж + 2NH_3 + HY^{3-}$. Для достижения конечной точки титрования по реакции $Ca^{2+} + HY^{3-} + NH_3 \rightarrow CaY^{2-} + NH_4^+$ потребовалось пропустить ток в 20,1 мА в течение 2 мин. 56 с. Рассчитайте содержание $CaCO_3$ (мг/дм^3) в анализируемой воде.

3.60. Для кулонометрического определения SO_2 в воздухе в ячейке генерируют со 100 %-м выходом по току йод. После пропускания воздуха в течение 10 мин. со скоростью 5 дм^3/мин на титрование затрачено 10 мин. при силе тока 1,40 мА. Каково содержание (мкг/см^3) SO_2 в воздухе?

3.61. Для определения *бромного числа* растительного масла (масса Br_2, поглощаемая 100 г пробы) 1,00 г пробы растворили в 100,0 см^3 CH_3Cl. Аликвоту 1,0 см^3 поместили в ячейку с $CuBr_2$ и 5 мин. генерировали Br_2 при силе тока 50 мА. После завершения реакции бромирования избыток брома оттитровали ионами Cu^+, электрогенерированными из $CuBr_2$, затратив при той же силе тока 100 с. Рассчитайте бромное число.

3.62. Какой объем 0,010 моль/дм^3 раствора $Na_2S_2O_3$ пойдет на реакцию с йодом ($I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$), если его генерировали электрохимически в течение 3,5 мин. при силе тока 23,2 мА?

3.63. Кадмий и цинк, содержащиеся в 1,060 г руды, выделяли на ртутном катоде из аммиачного раствора. При потенциале катода –0,95 В (отн. НКЭ) восстанавливался только кадмий, а за это время в водородно-кислородном кулонометре выделилось 44,6 $см^3$ газа. Затем потенциал изменили до –1,30 В и восстановили цинк. При этом в кулонометре выделилось дополнительно 31,3 $см^3$ газа при тех же условиях. Рассчитайте содержание цинка и кадмия в руде (%).

3.64. Концентрацию цианида в 10,0 $см^3$ раствора электролизной ванны определили титрованием электрогенерируемыми ионами водорода в присутствии индикатора метилоранжа. Окраска индикатора изменилась через 3 мин. 22 с при силе тока 43,4 мкА. Рассчитайте содержание NaCN в растворе ($г/дм^3$).

3.65. Определите массу и объем выделившихся газов при электролизе серной кислоты, если время электролиза составило 15 мин., а сила тока равнялась 2,5 А.

3.66. Образец массой 6,390 г, содержащий мышьяк, разложили мокрым способом с H_2SO_4 и HNO_3. В остатке мышьяк восстановили гидразином до As^{3+}. После удаления избытка восстановителя ионы As^{3+} окислили электрогенерируемым йодом в слабощелочной среде: $HAsO_3^{2-} + I_2 + 2HCO_3^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$. Титрование закончили после пропускания тока в 98,3 мА в течение 13 мин. 12 с. Найдите содержание (%) As_2O_3 в образце.

3.67. При кулонометрическом определении кадмия в 1,650 г сплава в газовом кулонометре выделилось 0,699 ммоль водорода. Определите массовую долю кадмия в сплаве.

3.68. При кулонометрическом титровании раствора $KMnO_4$ электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} при постоянном напряжении первоначальный ток 150 мА линейно уменьшался во времени и через 120 с был равным нулю. Рассчитайте концентрацию раствора $KMnO_4$, если для титрования его было взято 3,5 $см^3$.

3.69. При кулонометрическом определении кобальта в 1,500 г сплава в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определите массовую долю кобальта в сплаве.

3.70. При кулонометрическом титровании 20,0 $см^3$ раствора дихромата калия электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} понадобилось

25 мин. при силе тока 200 мА. Определите молярную концентрацию анализируемого раствора $K_2Cr_2O_7$.

3.71. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,1405 г осадка металлов. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,2750 г серебра. Определите содержание цинка и кадмия (г) в растворе.

3.72. При кулонометрическом определении олова в 1,250 г сплава в серебряном кулонометре выделилось 0,125 г серебра. Определите массовую долю олова в сплаве.

3.73. При кулонометрическом анализе электролита, содержащего кадмий и цинк, за 10 мин. при токе 200 мА на катоде выделилось 60,2 мг осадка металлов. Определите концентрации ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} (г/дм^3) в электролите, если его объем составлял 100,0 см^3.

3.74. При кулонометрическом восстановлении ионов Zn^{2+} за время его полного восстановления выделилось 35,4 см^3 смеси водорода и кислорода в газовом кулонометре. Определите содержание цинка в растворе.

3.75. Раствор соляной кислоты объемом 5,0 см^3 кулонометрически оттитровали электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянном токе 10 мА за время 3 мин. 10 с. Рассчитайте массовую концентрацию HCl в растворе и ее титр по NaOH.

3.76. Раствор, содержащий ионы водорода, титровали кулонометрически, генерируя гидроксид-анионы в течение 5 мин. 25 с при силе тока 200 мА. Определите количество ионов водорода (моль) в исходном растворе.

3.77. Рассчитайте, какая масса хрома (мкг) соответствует 1 мкКл электричества при титровании $K_2Cr_2O_7$ электрогенерируемыми ионами Fe^{2+}.

3.78. Сколько времени потребуется для получения амальгамы, содержащей 10 % кадмия, если через водный раствор соли кадмия пропускали постоянный ток силой 500 мА, используя в качестве катода донную ртуть массой 10,0 г?

3.79. Содержание фенола в воде, вытекающей из печи для коксования угля, определяли кулонометрическим методом. К пробе

объемом 100,0 см^3 прибавили избыток KBr. Чтобы получить Br_2 для реакции по уравнению $C_6H_5OH + 3Br_2 = Br_3C_6H_2OH_{тв} + 3HBr$ потребовалось пропустить ток в 0,0313 А в течение 7 мин. 33 с. Определите содержание фенола (мг/см^3), полагая, что плотность воды равна 1,00 г/см^3.

3.80. Содержание H_2S в воде определяли электрогенерируемым йодом по уравнению реакции: $H_2S + I_2 \rightarrow S_{тв} + 2H^+ + 2I^-$. К пробе воды 25,0 см^3 добавили 3,0 г KI и в течение 7,25 мин. пропускали ток 66,4 мА. Рассчитайте концентрацию сероводорода (мг/см^3) в пробе.

3.81. Сколько времени потребуется на кулонометрическое титрование 10,0 см^3 0,01033 моль/дм^3 раствора Fe^{2+} электрогенерированными ионами MnO_4^- при силе тока 10,0 мА?

3.82. Таблетку витамина С растворили в колбе вместимостью 100,0 см^3 и 10,0 см^3 полученного раствора поместили в ячейку. Аскорбиновую кислоту оттитровали электрогенерируемым бромом по уравнению $C_6H_8O_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2Br^- + 2H^+$. Сколько аскорбиновой кислоты содержится в таблетке (г), если на титрование затрачено 3 мин. 21 с при силе тока 70,2 мА?

3.83. Хром, выделенный на одной стороне пластинки площадью 10 см^2, растворили в кислоте и окислили до Cr^{6+}. Избыток окислителя удалили, а $K_2Cr_2O_7$ оттитровали кулонометрически ионами Cu^+, электрогенерированными из $CuSO_4$. Рассчитайте массу хрома, выделенного на 1 см^2 пластинки, если на титрование затрачено 6 мин. 35 с при силе тока 35,4 мА.

3.2. Спектральные методы анализа

Данная группа методов — наиболее обширная по числу и важная по практическому значению группа физико-химических методов анализа. Она включает методы абсорбционной молекулярной и атомной спектроскопии, эмиссионной атомной спектроскопии, рентгеноспектрального анализа и др. Спектральные методы основаны на измерении различных эффектов, возникающих при взаимо-

действии вещества и электромагнитного излучения, которое имеет двойственную природу, — это и волна, и частица (корпускула). Как волна излучение характеризуется частотой колебаний (ν, Гц), длиной волны (λ, нм, Å) или волновым числом ($\nu' = 1/\lambda$, см$^{-1}$). Энергия кванта ($E = h\nu$, эВ, где h — постоянная Планка) характеризует излучение как частицу.

Электромагнитное излучение может поглощаться атомами или молекулами или испускаться атомами вещества. При этом частицы переходят из одного энергетического состояния в другое. Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. Интенсивность спектральной линии зависит от многих факторов, в том числе и от концентрации испускающих или поглощающих частиц, что, собственно, и позволяет проводить количественный спектральный анализ.

3.2.1. Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (МАС) основана на *избирательном поглощении света молекулами* или ионами вещества в растворе.

Поглощение квантов электромагнитного излучения ($h\nu$) видимого (λ = 400—750 нм) и УФ (λ = 200—400 нм) диапазонов молекулой или ионом обусловлено переходом электронов на орбитали с более высокой энергией. Излучение в видимой области спектра поглощают только *окрашенные соединения*, излучение в ближней УФ-области спектра поглощают *окрашенные и бесцветные растворы*.

В МАС различают методы фотоколориметрии и спектрофотометрии, подчиняющиеся единому *закону светопоглощения*, но имеющие ряд особенностей (рис. 14). Выбор метода определяется свойствами анализируемого вещества, требованиями к точности результатов анализа и обязательным выполнением закона светопоглощения.

Методы количественного МАС-анализа основаны на использовании *закона светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера*, в соответствии с которым при прохождении через слой раствора

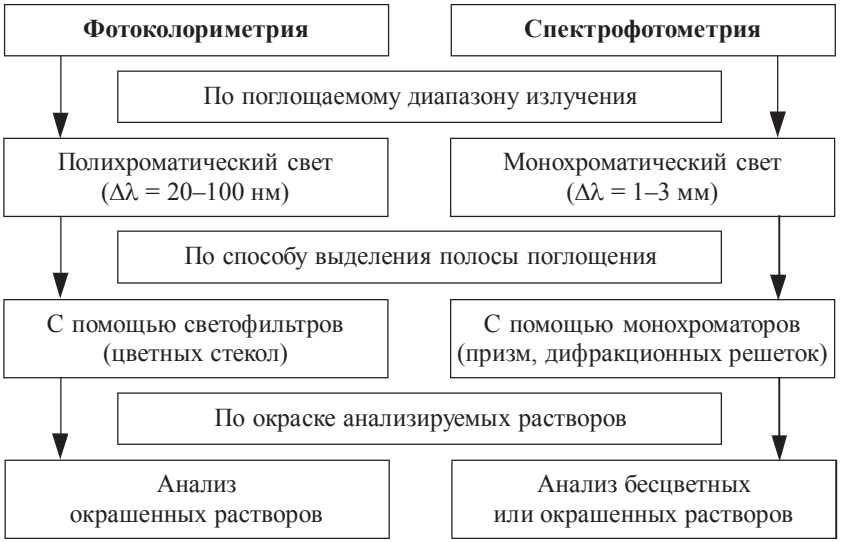


Рис. 14. Особенности методов фотоколориметрии и спектрофотометрии

монохроматического светового потока с интенсивностью I_0 его интенсивность в результате поглощения уменьшается до значения I по уравнению

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot l \cdot C},$$

где k — коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света; C — концентрация раствора; l — толщина поглощающего слоя. Если C выражена в моль/дм^3, а толщина слоя — в см, то k — это *молярный коэффициент поглощения* ε (дм^3 · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$), не зависящий от концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя. Коэффициент ε зависит от длины волны излучения и поэтому обозначается ε_λ. Его физический смысл: ε_λ — мера возможных электронных переходов в молекуле поглощающего вещества, чем больше ε при данной длине волны излучения, тем более вероятны электронные переходы, тем больше поглощение.

Закон Бугера — Ламберта — Бера применим при соблюдении условий: постоянства температуры, прозрачности растворов и отсутствии помутнений, использовании монохроматического излучения и анализа разбавленных растворов (для концентрированных растворов в формулу расчета оптической плотности входит показатель преломления среды).

Величина, равная отношению интенсивностей прошедшего и падающего света, называется *пропусканием T*, показывающим долю света, прошедшего через поглощающую систему (безразмерная величина от 0 до 1 или в процентах от 0 до 100 %), т. е.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{или} \quad T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100\,\%.$$

С пропусканием связана *оптическая плотность* раствора *A* (безразмерная величина), зависящая от длины волны излучения:

$$A_\lambda = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C.$$

Если пропускание раствора выражено в процентах, то $A_\lambda = 2 - \lg T$.

Математически ε_λ — это оптическая плотность (светопоглощение) раствора с концентрацией 1,0 моль/дм^3, помещенного в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Оптическую плотность исследуемых растворов определяют относительно раствора сравнения, оптическая плотность которого принимается за нуль. Метод *абсолютной* спектрофотометрии (фотоколориметрии) основан на измерении светопоглощения анализируемого раствора относительно раствора сравнения, в качестве которого может использоваться чистый растворитель или раствор, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества (рис. 15, *а* и 16, график *1*).

Метод *дифференциальной* МАС основан на измерении светопоглощения анализируемого раствора относительно раствора сравнения, содержащего определенное количество стандартного образца испытуемого вещества или его заменителя (рис. 15, *б* и 16, график *2*). Такой прием расширяет область концентраций, в которой соблюдается основной закон светопоглощения, и увеличивает точ-

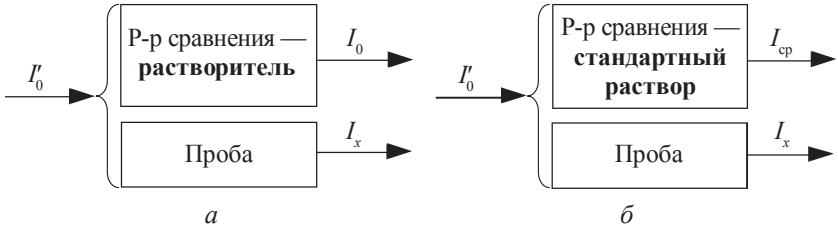


Рис. 15. Прохождение светового потока в абсолютном (*а*) и дифференциальном (*б*) методах МАС

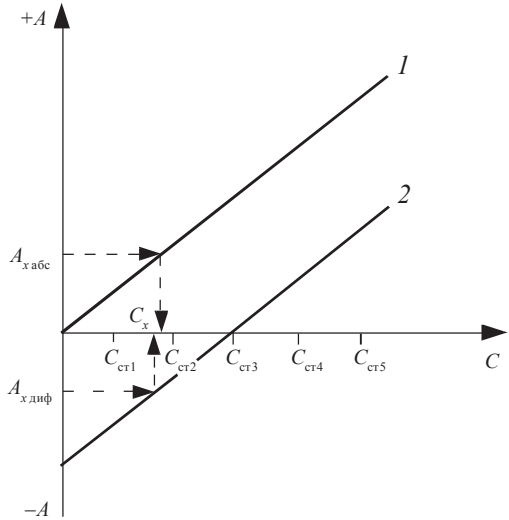


Рис. 16. Градуировочные графики в методах абсолютной (*1*) и дифференциальной (*2*) МАС

ность анализа концентрированных растворов. Относительная оптическая плотность исследуемого раствора A'_x равна:

$$A'_x = A_x - A_{ст} = \varepsilon \cdot l \cdot C_x - \varepsilon \cdot l \cdot C_{ст} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_{ст}) = \varepsilon \cdot l \cdot \Delta C.$$

Измерив A'_x, вычисляют ΔC: $\dfrac{A'_x}{\varepsilon \cdot \ell}$,

а затем C_x: $C_x = C_{ст} + \Delta C$.

Закон Бугера — Ламберта — Бера применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих свет компонентов, при условии, что между ними нет взаимодействия. В данном случае выполняется *правило аддитивности оптических плотностей*, согласно которому поглощение раствора равно сумме оптических плотностей компонентов раствора, поглощающих свет при выбранной длине волны λ:

$$A_{\text{р-ра}} = \sum A_i = A_1 + A_2 + \ldots + A_n.$$

Для определения состава двухкомпонентного раствора составляют систему из двух уравнений, выражающих суммарную оптическую плотность раствора при двух длинах волн λ_1 и λ_2:

$$\begin{cases} A_{\lambda_1\text{р-ра}} = \varepsilon_{\lambda_1 1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{\lambda_1 2} \cdot C_2 \cdot l \\ A_{\lambda_2\text{р-ра}} = \varepsilon_{\lambda_2 1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{\lambda_2 2} \cdot C_2 \cdot l \end{cases}$$

Для количественного определения в МАС используются общие методы для любых ФХМА, описанные в разд. 3 (с. 100—102): метод градуировочного графика, метод сравнения со стандартом, метод добавок и «свой» метод молярного коэффициента.

Метод молярного коэффициента. Готовят серию из 3—5 стандартных растворов, измеряют их оптические плотности ($A_{i\ \text{ст}}$) при выбранной длине волны излучения. Для каждого стандартного раствора рассчитывают молярный коэффициент поглощения: $\varepsilon_{\text{ст}} = \dfrac{A_{\text{ст}}}{l \cdot C_{\text{ст}}}$. Находят среднее $\varepsilon_{\text{ср}}$ (ε не зависит от концентрации), по которому рассчитывают концентрацию исследуемого раствора C_x, измерив предварительно его оптическую плотность:

$$C_x = \frac{A_x}{l \cdot \varepsilon_{\text{ср}}}.$$

3.2.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

ААС — спектральный метод количественного анализа, основанный на избирательном поглощении излучения *свободными невозбужденными атомами* вещества, способными поглощать

излучение тех же частот, которые сами способны испускать. Атом при поглощении кванта света переходит в более высокое энергетическое состояние. В возбужденном состоянии атом находится в течение непродолжительного времени (10^{-8} с), затем он возвращается в основное состояние с выделением энергии в виде излучения или тепла. Обычно это бывают переходы с основного невозбужденного уровня на один из более высоких возбужденных уровней, чаще на 1-й. Таким переходам соответствуют так называемые *резонансные линии* в спектрах поглощения данного элемента с частотой

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

где E_2 и E_1 — энергии возбужденного и основного уровней соответственно, эВ; h — постоянная Планка.

Спектры используют как для качественного (по наличию в спектре характерных линий поглощения атомов), так и для количественного анализа (по зависимости параметра спектральной линии от концентрации элемента в образце или поглощающем слое его атомных паров).

При ААС анализируемую пробу предварительно переводят в парообразное состояние. Через слой атомного пара пропускают монохроматическое излучение определенной длины волны (в диапазоне 190—850 нм). Интенсивность излучения, прошедшего через атомный слой, уменьшается в зависимости от концентрации поглощающих атомов. Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера мерой концентрации элемента служит оптическая плотность:

$$A = \lg\frac{I_0}{I} = k \cdot l \cdot C,$$

где I_0 и I — интенсивности излучения соответственно до и после прохождения через поглощающий слой атомов; l — толщина поглощающего слоя, см; C — концентрация определяемого элемента в пробе, моль/дм^3; k — коэффициент поглощения, учитывающий поглощение света свободными атомами и долю частиц, переведенных в атомарное состояние, и зависящий от длины волны падаю-

щего излучения, характеристик прибора и условий анализа (k обычно находят опытным путем по стандартным образцам).

В ААС используют прецизионные высокоавтоматизированные приборы — *атомно-абсорбционные спектрофотометры*, основными узлами которых являются (рис. 17): источник излучения, атомизатор, монохроматор и устройство для детекции и регистрации аналитического сигнала.

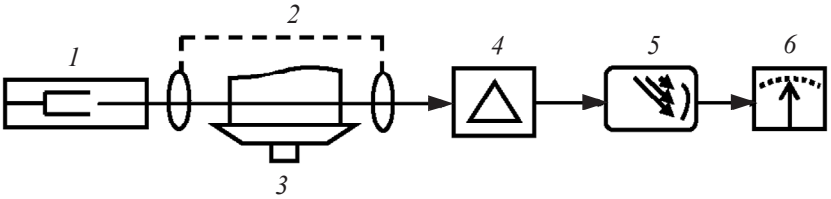


Рис. 17. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 – источник излучения; *2* – оптическая система; *3* – атомизатор; *4* – монохроматор; *5* – детектор; *6* – блок обработки сигнала

Чаще всего источниками излучения служат *газоразрядные лампы с полым катодом*, изготовленным из металла, ионы которого определяют в пробе. Катод обеспечивает высокую степень монохроматичности излучения, обусловленную узкополосной природой атомных спектров испускания, благодаря чему метод ААС высоко селективен. Недостаток газоразрядных ламп в том, что они годны для определения только одного элемента.

Перевод анализируемой пробы в атомизированное состояние осуществляют в *пламенных* или *электротермических атомизаторах* при температуре до 3000 °С. Первый способ подходит для атомизации и определения большого числа элементов при коротком времени анализа и относительно низких затратах. Во втором случае — выше эффективность атомизации и чувствительность определения, есть возможность применения индивидуального программированного температурного режима для отдельных соединений и проведения измерений в вакуумной УФ-области спектра (< 186 нм).

Для выделения излучения только с определенной длиной волны и передачи его на детектор используют *монохроматоры*: при-

змы или дифракционные решетки. *Детектор* измеряет интенсивность поступающего излучения.

Способы количественного определения в ААС аналогичны таковым в МАС (см. разд. 3, с. 100—102): по градуировочному графику, сравнением со стандартным образцом или методом добавок.

В ААС наблюдаются различные нарушения работы измерительной системы, искажающие результаты анализа. К *спектральным помехам* относят: излучение и поглощение фона, наложение линий излучения атомизатора и источника света, частичное рассеяние и поглощение света молекулами. Спектральные помехи учитывают, используя модуляторы (для импульсной подачи излучения с частотой, на которую настраивают приемно-регистрирующее устройство), дейтериевые лампы (в качестве источника непрерывного спектра), двухлучевую оптическую схему или поляризацию света. К *физико-химическим помехам* относят неполноту атомизации. Более полной атомизации добиваются, используя ступенчатый нагрев в графитовой кювете. *Химическими проблемами* могут быть: образование термически стабильных соединений (при пламенной атомизации) или труднолетучих карбидов металлов (при электротермической атомизации), снижающих интенсивность сигналов поглощения излучения атомами.

Примеры решения задач

Пример 1. Молярный коэффициент поглощения ионов Ag^+ в комплексе с дитизоном в растворе при 462 нм равен $\varepsilon_\lambda = 3{,}05 \cdot 10^{-4}$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$. Рассчитайте минимальную концентрацию (моль/дм^3) комплекса серебра с дитизоном, которую можно определить фотометрическим методом. Толщина поглощающего слоя $l = 1{,}0$ см.

Решение. Минимальная концентрация C_{min} рассчитывается, исходя из минимально возможного значения измеряемой оптической плотности $A_{min} = 0{,}01$. Из закона Бугера — Ламберта — Бера

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C,$$

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{l \cdot \varepsilon_\lambda} = \frac{0,01}{1 \cdot 3,05 \cdot 10^4} = 3,28 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Ответ: $C_{\min} = 3,28 \cdot 10^{-7}$ моль/дм^3.

Пример 2. Оптическая плотность 25,0 см^3 раствора окрашенного комплекса *о*-фенантролина с ионами железа (Fe^{2+}), полученного из упаренных 100,0 см^3 промышленной воды, при толщине слоя 1,0 см оказалась равной 0,46. Определите содержание железа в промышленной воде (мг/см^3), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения при 510 нм равен $1,1 \cdot 10^3$.

Решение. Закон Бугера — Ламберта — Бера:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C.$$

Молярная концентрация Fe^{2+} в 25,0 см^3 раствора, полученного после упаривания:

$$C_{25} = \frac{A}{l \cdot \varepsilon} = \frac{0,46}{1 \cdot 1100} = 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Молярная концентрация Fe^{2+} в 100 см^3 промышленной воды (до упаривания) будет в 100 : 25 = 4 раза меньше, т. е.

$$C_{100} = \frac{4,18 \cdot 10^{-4}}{4} = 1,045 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Массовая концентрация железа в этом растворе:

$$C_{\text{мас}} = C \cdot M_{Fe} = 1,045 \cdot 10^{-4} \cdot 55,85 = 58,3633 \text{ г/дм}^3 =$$
$$= 58,3633 \text{ мг/см}^3.$$

Ответ: $C(Fe) = 58,3633$ мг/см^3.

Пример 3. При определении кремния в виде кремниймолибденового комплекса для построения градуировочного графика по чистой двуокиси кремния были получены следующие данные:

Содержание SiO_2, мг/см^3	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
A	0,15	0,29	0,43	0,59	0,74	0,90

Навеску образца 0,2530 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100,0 см^3 окрашенного раствора кремниймолибденовой кислоты, оптическая плотность которого равна 0,56. Определите содержание кремния в образце (%).

Решение. По данным измерения оптической плотности стандартных растворов в зависимости от их концентрации строят градуировочный график (рис. 18).

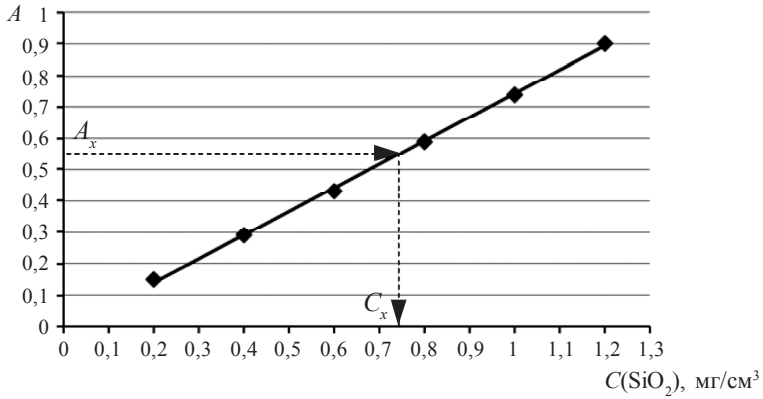


Рис. 18. Градуировочный график к примеру 3

По градуировочному графику находят концентрацию SiO_2 (C_x), соответствующую оптической плотности исследуемого раствора, равной $A_x = 0{,}56$: $C_x = 0{,}74$ мг/см^3.

Масса SiO_2: $m = C_x \cdot V = 0{,}74 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0{,}074$ г.

Из соотношения $\frac{m_{SiO_2}}{m_{Si}} = \frac{M_{SiO_2}}{M_{Si}}$ рассчитывают массу кремния:

$$m_{Si} = \frac{m_{SiO_2} \cdot M_{Si}}{M_{SiO_2}} = \frac{0{,}074 \cdot 28{,}09}{60{,}09} = 0{,}0346 \text{ г.}$$

Массовая доля кремния в образце:

$$\omega_{Si} = \frac{m_{Si}}{m_{обр}} \cdot 100\,\% = \frac{0{,}0346}{0{,}2530} \cdot 100 = 13{,}67\,\%.$$

Ответ: ω(Si) = 13,67 %.

Пример 4. Пробу почвы массой 0,4250 г обработали соответствующим образом, отфильтровали, фильтрат разбавили до 50,0 см^3. Из аликвотной части 25,0 см^3 удалили мешающие примеси, добавили реактив и воду до объема 50,0 см^3. При фотометрировании в кювете с l = 1,0 см были получены следующие результаты: при λ = 510 нм — A = 0,446; ε_λ(Co) = 36400 и ε_λ(Ni) = 5520; при λ = 656 нм — A = 0,326; ε_λ(Co) = 1240 и ε_λ(Ni) = 17500. Рассчитайте содержание кобальта и никеля в почве.

Решение. Это задача на свойство аддитивности оптической плотности, в соответствии с которым оптическая плотность раствора при данной длине волны является суммой оптических плотностей растворов отдельных компонентов при этой длине волны. В растворе содержатся два поглощающих излучение компонента, поэтому составляют два уравнения с двумя неизвестными при двух длинах волн.

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1 \mathrm{Co}} \cdot C_{\mathrm{Co}} \cdot l + \varepsilon_{\lambda_1 \mathrm{Ni}} \cdot C_{\mathrm{Ni}} \cdot l \\ A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2 \mathrm{Co}} \cdot C_{\mathrm{Co}} \cdot l + \varepsilon_{\lambda_2 \mathrm{Ni}} \cdot C_{\mathrm{Ni}} \cdot l \end{cases}$$

При λ_1 = 510 нм: $A = 1 \cdot (C_{\mathrm{Co}} \cdot 36400 + C_{\mathrm{Ni}} \cdot 5520) = 0{,}446$,
при λ_2 = 656 нм: $A = 1 \cdot (C_{\mathrm{Co}} \cdot 1240 + C_{\mathrm{Ni}} \cdot 17500) = 0{,}326$.

Решают систему уравнений. Из первого уравнения:

$$C_{\mathrm{Co}} = \frac{0{,}446 - 5520 \cdot C_{\mathrm{Ni}}}{36400}.$$

Выражение для C_{Co} подставляют во второе уравнение:

$$\frac{1240 \cdot (0{,}446 - 5520 \cdot C_{\mathrm{Ni}})}{36400} + 17500 \cdot C_{\mathrm{Ni}} = 0{,}326,$$

$$17311{,}96 \cdot C_{\mathrm{Ni}} = 0{,}311,$$

$$C_{\mathrm{Ni}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$$C_{\mathrm{Co}} = \frac{0{,}446 - 5520 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{36400} = 9{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Массы компонентов вычисляют по формуле

$$m = C \cdot V_{р} \cdot M \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{общ}}{V_{ал}},$$

где $V_{р}$ — объем фотометрируемого раствора, см^3; $V_{общ}$ — общий объем раствора пробы, см^3; $V_{ал}$ — объем аликвоты, см^3.

$$m_{Ni} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 50 \cdot 58{,}71 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{50}{25} = 1{,}0568 \cdot 10^{-4} \text{ г},$$

$$m_{Co} = 9{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 58{,}93 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{50}{25} = 5{,}5984 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$$

Массовые доли вычисляют по формуле: $\omega = \frac{m_{вещ}}{m_{нав}} \cdot 100\,\%$.

$$\omega_{Ni} = \frac{1{,}0568 \cdot 10^{-4}}{0{,}4250} \cdot 100 = 2{,}5 \cdot 10^{-2} = 0{,}025\,\%,$$

$$\omega_{Co} = \frac{5{,}5984 \cdot 10^{-5}}{0{,}4250} \cdot 100 = 1{,}3 \cdot 10^{-2} = 0{,}013\,\%.$$

Ответ: в почве 0,025 % Ni и 0,013 % Co.

Пример 5. При ААС-определении кобальта в производственном растворе применили метод добавок. В мерные колбы вместимостью 50,0 см^3 ввели аликвоты анализируемого и стандартного ($C_{ст}$ = 8 мкг/см^3) растворов кобальта, разбавили до метки водой, получили атомный пар и измерили оптические плотности при 283,1 нм. Определите концентрацию кобальта в анализируемом растворе (мкг/см^3) по данным фотометрирования:

Объемы растворов, см^3		Оптическая плотность
Анализируемого	Стандартного	
10,0	0,0	0,185
10,0	15,0	0,266
10,0	30,0	0,346

Решение. При вычислениях по методу добавок используют соотношение: $\frac{A_x}{A_{x+доб}} = \frac{C'_x}{C'_x + C_{доб}}$, где $C_{доб}$ — концентрация добавки стандарта в колбе на 50,0 см^3, $C_{доб} = \frac{C_{ст}V_{ст}}{V_к}$; C'_x — концентрация анализируемого раствора в колбе на 50,0 см^3, $C'_x = \frac{C_x V_x}{V_к}$; V_x и $V_{ст}$ — объемы анализируемого и стандартного растворов соответственно; $V_к$ — объем колбы для фотометрируемого раствора; $C_{ст}$ — концентрация стандартного раствора.

После подстановки выражений для $C_{доб}$ и C'_x концентрацию исследуемого раствора (C_x) определяют по формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot A_x}{V_x \cdot (A_{x+доб} - A_x)}.$$

По условию: $A_x = 0{,}185$; $A_{x+1доб} = 0{,}266$; $A_{x+2доб} = 0{,}346$; $V_x = 10{,}0$ см^3; $V_{1ст} = 15{,}0$ см^3; $V_{2ст} = 30{,}0$ см^3; $C_{ст} = 8$ мкг/см^3.

Концентрация кобальта по 1-й добавке:

$$C_x = \frac{8 \cdot 15 \cdot 0{,}185}{10 \cdot (0{,}266 - 0{,}185)} = 27{,}4074 \text{ мкг/см}^3.$$

Концентрация кобальта по 2-й добавке:

$$C_x = \frac{8 \cdot 30 \cdot 0{,}185}{10 \cdot (0{,}346 - 0{,}185)} = 27{,}5776 \text{ мкг/см}^3.$$

Средняя концентрация кобальта:

$$C_{Co} = (27{,}4074 + 27{,}5776) : 2 = 27{,}4925 \text{ мкг/см}^3.$$

Ответ: $C_{Co} = 27{,}4925$ мкг/см^3.

Задачи для самостоятельной работы

3.84. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения раствора $KMnO_4$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 при $\lambda = 520$ нм, если пропускание раствора, измеренное в кювете с $l = 1{,}0$ см, оказалось равным 0,309.

3.85. При прохождении через раствор толщиной 1,0 см интенсивность излучения ослабляется на 10 %. Какова будет интенсивность излучения при прохождении его через этот же раствор толщиной 10,0 см?

3.86. Найдите оптимальную толщину слоя (толщину кюветы) для фотометрирования комплекса железа с $\varepsilon_\lambda = 4 \cdot 10^3$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$ в растворах, содержащих: а) 2,00 мг железа в 50,0 см^3; б) 0,05 мг железа в 50,0 см^3. Оптимальное значение оптической плотности $A = 0{,}43$.

3.87. Молярный коэффициент поглощения висмута в виде его тиомочевинного комплекса равен $9{,}3 \cdot 10^3$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$ при $\lambda =$ $= 470$ нм. Определите оптическую плотность и пропускание (%) раствора, содержащего 0,010 г/дм^3 Bi^{3+}, измеренные в кювете с $l = 1{,}0$ см.

3.88. Для определения титана в стали ее навеску 0,2500 г растворили и разбавили до 100,0 см^3. К 25,0 см^3 полученного раствора добавили реактив (H_2O_2) и довели объем до 50,0 см^3. Ко второй порции 25,0 см^3 добавили 0,20 мг титана, реактив и довели объем до 50,0 см^3. Фотометрировали в кювете с $l = 1{,}0$ см. Оптическая плотность первого раствора оказалась равной 0,22, а второго — 0,50. Каково процентное содержание титана в стали?

3.89. При $\lambda = 620$ нм оптическая плотность раствора, содержащего $8{,}55 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 компонента А, составила 0,362, а оптическая плотность раствора компонента В концентрации $2{,}37 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 составила 0,055 при этой же длине волны. Рассчитайте оптическую плотность раствора, содержащего $1{,}61 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 компонента А и $7{,}35 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 компонента В при $\lambda = 620$ нм. Во всех случаях измерения в кювете с $l = 1{,}0$ см.

3.90. Для α-фурилдиоксимата никеля в хлороформе $\varepsilon_\lambda =$ $= 1{,}9 \cdot 10^4$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$. Какое минимальное содержание Ni (%) в чистом алюминии может быть определено этим реактивом, если мас-

са навески равна 1,000 г, объем экстракта 10,0 см^3, кювета с l = 5,0 см? Оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10 %, равна 0,02.

3.91. Вычислите содержание хрома и марганца (моль/дм^3) в растворе по следующим данным фотометрирования в кювете с l = 2,0 см: при λ = 550 нм оптическая плотность раствора равна 0,230, $\varepsilon_\lambda(K_2Cr_2O_7) = 0$ и $\varepsilon_\lambda(KMnO_4) = 2100$; при λ = 430 нм оптическая плотность раствора равна 0,400, $\varepsilon_\lambda(K_2Cr_2O_7) = 220$ и $\varepsilon_\lambda(KMnO_4) = 500$.

3.92. Титан в стали определяли фотометрически методом добавок. Навеску 0,150 г растворили, довели объем до 100,0 см^3. К 25,0 см^3 полученного раствора добавили реактив и воду до 50,0 см^3. Ко второй порции 25,0 см^3 добавили 5,0 см^3 стандартного раствора титана с концентрацией 0,040 мг/см^3, реактив и воду до 50,0 см^3. В кювете с l = 1,0 см оптическая плотность первого раствора оказалась равной 0,33, а второго — 0,64. Каково процентное содержание титана в стали?

3.93. Рассчитайте концентрацию окрашенного вещества в растворе сравнения, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная по отношению к воде, уменьшилась с 2,0 до 0,8.

3.94. Две таблетки витамина общей массой 6,080 г подвергли мокрому озолению, затем раствор разбавили до 1,0 дм^3. Рассчитайте среднюю массу железа в каждой таблетке, руководствуясь следующей информацией:

Объем разбавленной пробы, см^3	Объем компонентов, см^3			Оптическая плотность
	Fe^{3+}, 1 мкг/см^3	Реагент	H_2O	
10,0	0,0	25,0	15,0	0,492
10,0	15,0	25,0	0,0	0,571

3.95. Коэффициенты поглощения компонентов А и В в растворе при λ = 540 нм равны $\varepsilon_\lambda(A) = 574$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$, $\varepsilon_\lambda(B) = 428$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$. Оптическая плотность раствора, содержащего оба эти компонента, оказалась равной 0,36. Какова концентрация компонента В в этом растворе, если $C(A) = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 и толщина кюветы l = 1,0 см.

3.96. При определении марганца в стали навеску ее 0,200 г растворили, марганец окислили до MnO_4^-, раствор разбавили до 200,0 см^3. Фотометрирование проводили дифференциальным методом со стандартным раствором марганца C(Mn) = 20 мг/дм^3 и нулевым раствором $KMnO_4$ с концентрацией $C_{1/z} = 0,0005$ моль/дм^3. Оптические плотности исследуемого и стандартного растворов по отношению к нулевому составили соответственно $A'_{ст} = 0,28$ и $A'_x = 0,15$.

3.97. Рассчитайте концентрацию урана (IV) и урана (VI) в фосфорной кислоте по следующим данным (толщина кюветы l = 1,0 см):

Длина волны поглощаемого излучения, нм	Молярные коэффициенты поглощения, дм^3 · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$		Оптическая плотность
	U(IV)	U(VI)	
λ_1 = 410	2,0	11,0	0,55
λ_2 = 630	330,0	0,0	0,87

3.98. Содержание хрома и марганца определяли фотометрически из одного раствора в кювете с l = 1,0 см при λ_1= 550 нм и λ_2= = 430 нм. Молярные коэффициенты поглощения соответственно равны: для $K_2Cr_2O_7$ $\varepsilon_{\lambda 1}$ = 0,0 и $\varepsilon_{\lambda 2}$= 220; для $KMnO_4$ $\varepsilon_{\lambda 1}$ = 2100 и $\varepsilon_{\lambda 2}$= = 500. Пропускание раствора (T) равно, соответственно: при λ_1 — 41 %, при λ_2 — 26 %. Вычислите молярную концентрацию хрома и марганца в растворе.

3.99. Рассчитайте концентрацию кобальта и никеля в растворе по следующим данным (l =1,0 см):

Длина волны поглощаемого излучения, нм	Молярные коэффициенты поглощения, дм^3 · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$		Оптическая плотность
	Co	Ni	
λ_1 = 365	3529	3228	0,724
λ_2 = 700	428,9	0,0	0,071

3.100. В образце легированной стали массой 1,00 г содержится марганец. После окисления марганца до марганцевой кислоты

и разбавления раствора до 500,0 см^3 поглощение при λ = 540 нм в кювете с l = 2,0 см оказалось равным 0,68. Каково процентное содержание марганца, если ε_λ(Mn) = 3000 дм^3 · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$?

3.101. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,96 в кювете с l = 3,0 см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий 4,7 мкг/см^3 этого же вещества, имеет оптическую плотность A = 0,57 при измерении в кювете с l = 2,0 см?

3.102. Формазанатные комплексы меди и никеля при λ = 450 нм имеют молярные коэффициенты поглощения, соответственно: ε_λ(Cu) = 1,8 · 10^3 и ε_λ(Ni) = 1,2 · 10^3 дм^3 · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$, а при λ = 620 нм — ε_λ(Cu) = 5,6 · 10^3 и ε_λ(Ni) = 3,55 · 10^3 дм^3 · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$. Вычислите концентрации меди и никеля в растворе, оптическая плотность которого при λ = 450 нм равна 0,33, а при λ = 620 нм — 1,01. Толщина слоя раствора в кювете 1,0 см.

3.103. Вычислите процентное содержание никеля в стали, навеску которой 0,100 г растворили и довели объем раствора до 100,0 см^3. Для анализа отобрали 5,0 см^3 пробы, поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3, добавили реактивы и воду до метки. Применили дифференциальный метод с построением градуировочного графика по данным таблицы:

$V_{ст}$(Ni), см^3	1,0	3,0	4,0	5,0	7,0
Относительная оптическая плотность	–0,25	–0,08	0,00	0,10	0,28

Концентрация стандартного раствора никеля 0,10 мг/см^3.

Относительная оптическая плотность исследуемого раствора оказалась равной 0,20.

3.104. Рассчитайте процентное содержание алюминия в техническом продукте при его фотометрическом определении методом добавок (по данным таблицы) в составе комплекса с натриевой солью 2-хинализаринсульфоновой кислоты в следующих условиях: масса навески 4,9700 г, объем мерной колбы 500,0 см^3, объем окрашенного раствора 50,0 см^3, кювета с l = 1,0 см.

Объем разбавленной пробы, см^3	Объем компонентов, см^3			Оптическая плотность
	Al^{3+}, 3,0 мкг/см^3	Реагент	H_2O	
25,0	0,0	20,0	5,0	0,389
25,0	5,0	20,0	0,0	0,514

3.105. Известно, что образец стали содержит около 0,5 % Si. Какую навеску стали следует растворить в 100,0 см^3, чтобы, отбирая 25,0 см^3 этого раствора в колбу на 50,0 см^3, получить окраску, соответствующую по интенсивности окраске раствора, содержащего 0,25 мг Si в 50,0 см^3?

3.106. Для определения титана в стали методом добавок навеску ее 0,200 г растворили в растворе объемом 100,0 см^3. К 25,0 см^3 полученного раствора добавили реактивы и довели объем до 50,0 см^3. Ко второй порции 25,0 см^3 добавили 5,0 см^3 стандартного раствора титана концентрации 0,050 мг/см^3, реактивы и довели объем до 50,0 см^3. Кювета с l = 1,0 см. Оптическая плотность первого раствора оказалась равной 0,32, а второго — 0,56. Каково процентное содержание титана в стали?

3.107. Значение молярного коэффициента светопоглощения раствора моносульфосалицилата железа равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитайте, каково должно быть содержание железа (мг/см^3) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах вместимостью 100,0 см^3, чтобы оптические плотности при измерении в кюветах с l = 1,0 см укладывались в интервал значений от 0,1 до 1,5.

3.108. Определите содержание кобальта в нефти (по данным таблицы), если 5,0 г ее подвергли мокрому озолению и раствор разбавили до 500,0 см^3. Анализ проводили методом добавок в кювете с l = 1,0 см.

Объем разбавленной пробы, см^3	Объем компонентов, см^3			Оптическая плотность
	Co^{2+}, 3,0 мкг/см^3	Реагент	H_2O	
25,0	0,0	20,0	5,0	0,398
25,0	5,0	20,0	0,0	0,510

3.109. Содержание меди в полупроводниковых материалах $1 \cdot 10^{-6}$ %. Каким минимальным молярным коэффициентом поглощения должно обладать комплексное соединение меди при ее фотометрическом определении, если навеска образца не превышает 1,0 г, объем измеряемого раствора 5,0 см^3, кювета с l = 5,0 см, минимальная оптическая плотность A = 0,020?

3.110. Требуется определить вместимость резервуара для воды. С этой целью в резервуар, наполненный водой, ввели 1,0 кг красителя. В 0,100 г раствора добавили воду и объем довели до 500,0 см^3 (р-р А). Порцию раствора А разбавили равным объемом воды (р-р Б). Двухлучевой фотометр со светофильтрами, установленными на нулевое поглощение с кюветой, содержащей раствор Б, показал поглощение для воды из резервуара 0,863 и для раствора А — 0,750. Рассчитайте вместимость резервуара (м^3).

3.111. Навеску урановой руды массой 1,00 г растворяют в кислоте и разбавляют в мерной колбе до 250,0 см^3. К аликвотной части этого раствора 10,0 см^3 прибавляют реактив арсеназо и после развития окраски раствор разбавляют до 100,0 см^3 в мерной колбе. Пропускание полученного раствора, измеренное в кювете с l = 1,0 см при λ = 595 нм, оказалось равным 40 %. Молярный коэффициент $\varepsilon_\lambda = 1{,}43 \cdot 10^4$ дм$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$. Определите процентное содержание урана в урановой руде.

3.112. При определении марганца в образце навеску массой 0,500 г растворили и разбавили раствор до 200,0 см^3. Отобрали четыре одинаковых объема приготовленного из навески раствора и в каждый добавили равные объемы стандартных растворов марганца концентраций 0,0; 2,0; 4,0; 6,0 мкг/см^3. На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность анализируемых растворов при λ = 279,48 нм, распыляя растворы в пламени ацетилен — воздух, получили соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислите массовую долю (%) марганца в образце (с построением графика по методу добавок).

3.113. Биологический образец массой 0,150 г сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили до 5,0 см^3. К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили такие же объемы стандартных растворов кальция с концентрациями 0,0; 2,0; 4,0; 8,0 мкг/см^3 и измерили оптическую плотность растворов

при λ = 422,67 нм. Вычислите концентрацию кальция (мг/кг) в образце, используя построение графика по методу добавок, если атомное поглощение измеренных растворов составило соответственно: 0,050; 0,116; 0,185; 0,320.

3.114. При определении Pd, Pt, Rh, Ir навеску образца массой 1,000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,0 см^3. Аликвоты по 0,1 см^3 полученного раствора распылили в атомизаторе и записали сигнал поглощения в виде пика высотой h: h_x(Pd) = 28,0 мм, h_x(Pt) = 31,0 мм, h_x(Rh) = 79,0 мм, h_x(Ir) = 21,0 мм. Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 0,1 см^3 стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины h (мм) пиков:

	Металл			
	Pd	Pt	Rh	Ir
$C_{ст}$, мкг/см^3	0,01	0,04	0,01	0,10
h, мм	8,5	17,0	12,0	12,0

Вычислите концентрацию (г/т) палладия, платины, родия и иридия в образце.

3.115. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетоном и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность стандартного образца с содержанием ванадия 0,01 % составила 0,74, а образца с неизвестным содержанием ванадия — 0,520. Вычислите массовую долю (%) ванадия в образце.

3.116. Результаты эксперимента показали, что оптическая плотность раствора с массовой концентрацией β-бензойной кислоты, равной 1,5 мг/100 см^3, составляет 0,245. Какой молярный коэффициент поглощения при измеряемой длине волны имеет бензойная кислота, молярная масса которой равна 122,1 г/моль?

3.117. Рассчитайте возможное значение энергии электромагнитного излучения при значении волнового числа ν' = 1500 см$^{-1}$.

3.118. Значение волнового числа электромагнитного излучения ИК-диапазона составляет ν' = 2000 см$^{-1}$. Рассчитайте значение длины волны излучения (мм).

3.2.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

АЭС — метод определения элементного состава вещества по оптическому спектру, испускаемому его возбужденными атомами.

Проба вводится в атомизатор, в котором при повышенной температуре часть атомов переходит в возбужденное состояние за счет перескоков валентных электронов с основного уровня на более высокие энергетические уровни. Через очень небольшой промежуток времени (10^{-8} с) электроны возвращаются на свои основные уровни, испуская излишек энергии в виде квантов электромагнитного излучения с частотой ν, равной

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

где h — постоянная Планка; E_2 и E_1 — энергии возбужденного и основного уровней электрона, эВ.

Оптический эмиссионный спектр атома представляет собой ряд дискретных излучений различной частоты и интенсивности. Количество энергетических переходов связано со строением атома и, главным образом, с количеством и положением валентных электронов. *Резонансные линии* обусловлены переходами электронов с возбужденного уровня на основные (1-й или 2-й) уровни. По своим резонансным переходам элементы делятся на легко-, средне- и трудновозбудимые.

Для разделения излучения в спектр применяют *диспергаторы* (стеклянные или кварцевые призмы, дифракционные решетки, интерференционные устройства), от выбора которых зависят основные характеристики спектрального прибора: дисперсия и разрешающая способность. *Дисперсия D*, равная $\Delta\lambda/l$ (нм/мм или Å/мм), определяет значение интервала длин волн, приходящегося на 1 мм длины спектра. Величина l — линейное расстояние между двумя линиями с близкими длинами волн λ_1 и λ_2, $\Delta\lambda$ — разность между ними ($\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$).

Разрешающая способность (R) — способность прибора раздельно фиксировать две спектральные линии с близкими длинами волн, определяемая из выражения

$$R = \frac{\lambda_{\text{средн}}}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн ближайших линий, которые наблюдаются раздельно, $\lambda_{\text{средн}} = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$ — средняя между ними длина волны.

Качественный АЭС-анализ основан на том, что каждый химический элемент излучает характерный линейчатый спектр с большим числом линий. Для качественного обнаружения элементов устанавливают наличие или отсутствие в спектре только так называемых *аналитических* (*последних*) *линий*, при уменьшении концентрации элемента в пробе они исчезают в последнюю очередь. Чаще всего последние линии — резонансные, для всех элементов они изучены, их длины волн (λ, нм или Å) и интенсивности приведены в спектральных таблицах и атласах.

Расшифровывают спектр пробы с определяемым элементом, используя спектры элементов сравнения с известными длинами волн линий, например, со спектром железа. Над спектром элемента сравнения фотографируют спектр пробы, выбирают спектральную линию и определяют ее длину волны (λ_x) по ближайшим линиям спектра Fe (λ_1 и λ_2), между которыми попадает линия пробы. В узкой области спектра дисперсия спектрального прибора постоянна, и соблюдается равенство

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_x}{a_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_2}{a_2},$$

где a_1 и a_2 — расстояния выбранной линии в спектре пробы до линий 1 и 2 в спектре Fe.

Откуда $\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1)\dfrac{a_1}{a_1 + a_2}$.

Расстояния a_1 и a_2 измеряют с помощью микроскопа, спектропроектора или компаратора. Качественным АЭС-анализом определяют более 80 элементов. Предел обнаружения составляет 10^{-2}–10^{-5} %.

Количественный АЭС-анализ основан на зависимости интенсивности излучения (или спектральных линий) от концентрации определяемых элементов в пробе. Интенсивность излучения оценивают по силе тока регистратора или визуально, интенсивность спектральных линий — по почернению фотопластинки.

Интенсивность излучения связана с числом возбужденных атомов в плазме и вероятностью переходов электронов с возбужденных уровней на основные. По *закону Больцмана* для распределения атомов по степеням возбуждения интенсивность излучения определяется формулой

$$I_{in} = A_{in} \cdot N^* \cdot h \cdot \nu_{in} = A_{in} \cdot N_0 \cdot \frac{g^*}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_i}{k \cdot T}} \cdot h \cdot \nu_{in} \cdot (1 - x),$$

где I_{in} — интенсивность спектральной линии при переходе электрона с i-го на более низкий n-й уровень; A_{in} — вероятность перехода электрона с возбужденного i-го на n-й уровень; N^* — число атомов в возбужденном состоянии; h — постоянная Планка; ν_{in} — частота перехода с i-го на n-й уровень; N_0 — число атомов в атомизированной плазме; g^*/g_0 — отношение статистических весов возбужденного и нормального состояний; E_i — энергия возбуждения i-го уровня; k — постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; множитель $(1 - x)$ учитывает вероятность ионизации части атомов.

Если атому дать энергию, достаточную для вылета электрона с орбиты, то эта энергия называется *энергией ионизации*. Такой электрон на свое место не возвращается и не испускает излучение.

Интенсивность излучения пропорциональна концентрации возбужденных атомов в плазме, которая, в свою очередь, напрямую связана с исходной концентацией элемента в пробе (C_x). Получается, что $I = \alpha \cdot C_x$, где коэффициент α зависит от параметров разряда, условий поступления вещества в плазму и констант, характеризующих возбуждение и последующие электронные переходы.

К сожалению, такое соотношение на практике не всегда выполняется.

Существует эмпирическое *уравнение Ломакина — Шайбе*, связывающее интенсивность излучения и концентрацию элемента в пробе:

$$I = a \cdot C_x^b,$$

где a — коэффициент, зависящий от свойств источника возбуждения и скорости поступления пробы в плазму; b — коэффициент, учитывающий самопоглощение и самообращение излучения (b растет с ростом концентрации).

Благодаря пространственному расширению возбужденной плазмы и наличию в ней градиента температуры (в центре она самая высокая), происходит вторичное поглощение излучения по краям плазмы (*самопоглощение*). Предельный случай самопоглощения называется *самообращение*, оно происходит при больших концентрациях и на резонансных линиях.

При логарифмировании уравнения Ломакина — Шайбе получается линейная зависимость $\lg I$ от $\lg C$:

$$\lg I = \lg a + b \lg C,$$

которую можно использовать для построения градуировочного графика по стандартным образцам и определения содержания элементов в анализируемых пробах.

Чаще определяют не интенсивность отдельной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам (определяемому элементу и элементу сравнения), которое также пропорционально концентрации определяемого компонента в пробе

$$\frac{I_x}{I_{\text{ср}}} = \frac{a}{I_{\text{ср}}} \cdot C_x^b.$$

На практике подбирают две линии, называемые *гомологической парой линий*, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- концентрация элемента сравнения должна быть постоянной величиной;
- небольшая разница энергий возбуждения линий определяемого элемента и элемента сравнения, т. е. $\Delta E < 1$ эВ;

• небольшое различие интенсивностей линий для большей точности измерений, т. е. $I_x/I_{ср}$ в интервале 0,1—10;

• сравниваемые линии должны находиться в одном участке спектра, т. е. $\Delta\lambda = \lambda_{ср} - \lambda_x \leq 10$ нм, где сохраняется постоянной дисперсия прибора.

Уравнение гомологической пары получают логарифмированием выражения, представленного выше:

$$\lg\frac{I_x}{I_{ср}} = \lg\frac{a}{I_{ср}} + b \cdot \lg C_x = A + b \cdot \lg C_x,$$

где A — const.

Это *основное уравнение количественного АЭС-анализа*.

Основными расчетными методами количественного АЭС-анализа являются метод трех эталонов и метод добавок с построением графика. Метод трех эталонов имеет два варианта: а) переменного графика; б) постоянного графика. Двух эталонов для построения прямой обычно достаточно, но реально бывают отклонения от линейной зависимости, поэтому третий эталон используют для большей надежности.

Метод переменного графика

При фотографической регистрации спектра интенсивность оценивается по *почернению* (S) спектральной линии на фотопластинке. Для каждой фотопластинки можно построить *характеристическую кривую* (рис. 19) — график зависимости почернения от $\lg H$ (H — экспозиция).

Каждая фотопластинка имеет свой коэффициент контрастности γ, который можно определить из характеристической кривой фотопластинки по тангенсу угла наклона линейного участка ВС:

$$\gamma = \mathrm{tg}\alpha = \frac{S}{\lg H - \lg H_i},$$

откуда $S = \gamma \cdot \lg H - \gamma \cdot \lg H_i$.

При сравнении почернений линий определяемого элемента (S_x) и элемента сравнения ($S_{ср}$) находят относительное почернение ΔS, равное разности $S_x - S_{ср}$. Относительное почернение также линейно

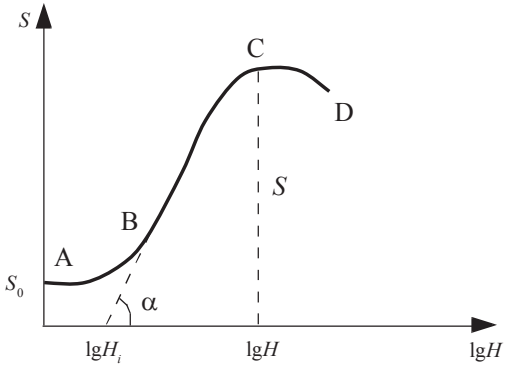


Рис. 19. Характеристическая кривая фотопластинки:

АВ — область недодержек; CD — область передержек; ВС — область нормальных почернений (область линейной зависимости S от $\lg H$); S_0 — вуаль фотопластинки; $\lg H_i$ — инерция фотопластинки

зависит от $\lg C_x$ в облаке разряда: $\Delta S = \gamma \cdot \lg A + \gamma \cdot b \cdot \lg C_x$. Это основное уравнение количественного АЭС-анализа методом переменного графика.

Для определения относительного почернения линий на фотопластинку наряду со спектром пробы впечатывают спектр трех стандартных образцов. Для анализа массовых проб (стали, сплавов) применяют специальные наборы эталонов, близких по составу к анализируемой пробе. Спектры пробы и стандартов фотографируют трижды. Измеряют интенсивность почернения гомологической пары линий в спектрах пробы и стандартных образцов (S_x и $S_{ср}$). Заполняют табл. 3.

По табличным значениям ΔS и $\lg C$ для стандартных образцов строят градуировочный график, который может располагаться в любом квадранте и иметь разный угол наклона (линии *1* и *2* на рис. 20).

На оси ординат откладывают значение ΔS_x, по графику определяют $\lg C_x$ и далее концентрацию элемента в анализируемом образце. Содержание: $C_x = 10^{\lg C_x}$ (%).

Недостатками метода переменного графика являются длительность и необходимость построения своего градуировочного графика для каждой фотопластинки.

Таблица 3

Результаты измерения почернения гомологической пары линий стандартных образцов и пробы

№ образца	C, %	$\lg C$	S_x	$S_{ср}$	$\Delta S = S_x - S_{ср}$
Стандарт 1	$C_{ст1}$	$\lg C_{ст1}$	S_{x1}	$S_{ср1}$	ΔS_1
Стандарт 2	$C_{ст2}$	$\lg C_{ст2}$	S_{x2}	$S_{ср2}$	ΔS_2
Стандарт 3	$C_{ст3}$	$\lg C_{ст3}$	S_{x3}	$S_{ср3}$	ΔS_3
Проба X	C_x – ?	–	S_x	$S_{ср}$	ΔS_x

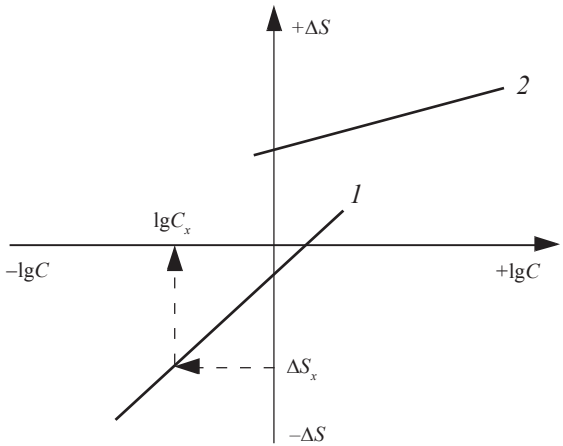


Рис. 20. Градуировочные зависимости, построенные по методу переменного графика

Метод постоянного графика

Данный метод исключает зависимость от свойств фотопластинок. Если уравнение из предыдущего подраздела

$$\Delta S = \gamma \cdot \lg A + \gamma \cdot b \cdot \lg C_x$$

разделить на коэффициент контрастности фотопластинки γ, получится $\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg A + b \cdot \lg C_x$.

Строят график линейной зависимости $\frac{\Delta S}{\gamma} - C_x$, называемый постоянным графиком, он подходит для любых пластинок, у которых можно определить контрастность.

Величину γ определяют по характеристической кривой фотопластинки по тангенсу угла наклона линейного участка (рис. 19) или, используя ступенчатый ослабитель:

$$\gamma = \frac{\Delta S_{1,2}}{\lg \frac{a_1}{a_2}},$$

где a_1 и a_2 — пропускание по 1-й и 2-й ступеням соответственно (величина логарифма пропускания $\lg(a_1/a_2)$ прописывается в паспорте ослабителя), а $\Delta S_{1,2}$ — это разность почернений 2 ступенек с разным ослаблением, измеренная экспериментально.

Градуировочные зависимости, построенные по методу постоянного графика, имеют одинаковый угол наклона (линии *1* и *2* на рис. 21).

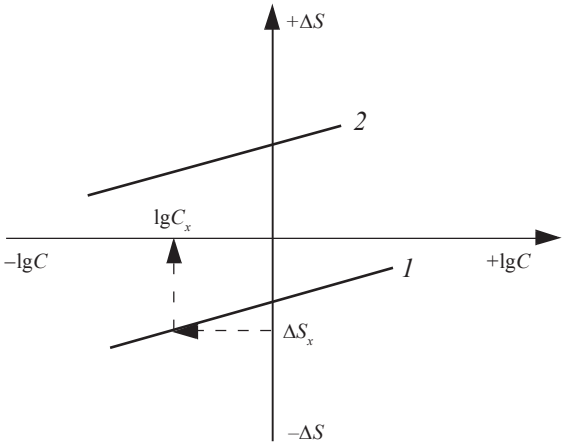


Рис. 21. Градуировочные зависимости, построенные по методу постоянного графика

Метод добавок с построением графика

Пробу переводят в раствор, который делят на несколько частей (аликвот). В каждую аликвоту добавляют разное, но точно известное количество определяемого элемента (добавки стандарта должны быть в форме, в которой элемент находится в пробе). Далее снимают спектры и определяют интенсивность спектральных линий элемента в каждом растворе, строят график зависимости $\lg(I_x/I_{ср}) - \lg C$ (или при малых концентрациях $I_x/I_{ср} - C$). Построение графика и определение концентрации в исследуемом растворе методом добавок описано в разд. 3 (рис. 6, стр. 103).

Примеры решения задач

Пример 1. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1 = 3042{,}66$ Å и $\lambda_2 = 3045{,}08$ Å имеется одна линия. Вычислите длину волны этой линии λ_x, если на экране спектропроектора она удалена от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй – на 2,5 мм.

Решение. Задача относится к качественному АЭС-анализу. Длину волны анализируемой линии находят по выражению

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1)\frac{a_1}{a_1 + a_2},$$

где длины волн линий железа $\lambda_1 = 3042{,}66$ Å и $\lambda_2 = 3045{,}08$ Å, а расстояния a_1 и a_2 равны соответственно 1,5 и 2,5 мм.

$$\lambda_x = 3042{,}66 + (3045{,}08 - 3042{,}66)\frac{1{,}5}{1{,}5 + 2{,}5} = 3043{,}57 \text{ Å}.$$

Ответ: $\lambda_x = 3043{,}57$ Å.

Пример 2. Определите содержание серебра в медных отливках по измеренным почернениям аналитических линий в спектрах пробы и стандартных образцах:

Образец	C_{Ag}, %	S_{Ag}	S_{Cu}	$\Delta S_{Ag–Cu}$
Стандарт 1	0,18	0,41	0,64	
Стандарт 2	0,28	0,48	0,60	
Стандарт 3	0,40	0,55	0,65	
Проба	X			–0,18

Решение. Содержание серебра определяют методом трех эталонов. Для построения графика рассчитывают $\lg C_{Ag}$ и $\Delta S_{Ag–Cu}$:

Образец	C_{Ag}, %	$\lg C_{Ag}$	S_{Ag}	S_{Cu}	$\Delta S = S_{Ag} - S_{Cu}$
Стандарт 1	0,18	**–0,74**	0,41	0,64	**–0,23**
Стандарт 2	0,23	**–0,64**	0,46	0,66	**–0,20**
Стандарт 3	0,40	**–0,40**	0,55	0,65	**–0,10**
Проба	X				**–0,18**

По значениям ΔS и $\lg C_{Ag}$ для стандартных образцов строят градуировочный график (рис. 22).

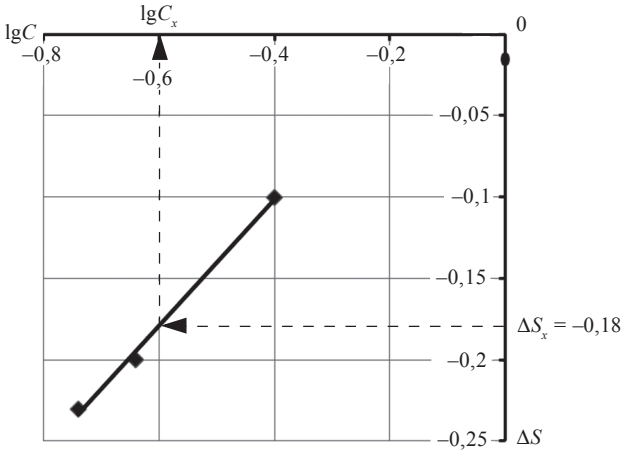


Рис. 22. График зависимости ΔS – $\lg C$ по методу трех эталонов

На оси ординат откладывают значение $\Delta S_x = -0{,}18$ и по графику находят, что $\lg C_x = -0{,}6$. Далее рассчитывают концентрацию элемента в анализируемом образце: $C_x = 10^{-0{,}6} = 0{,}25$ %.

Ответ: $C_{Ag} = 0{,}25$ %.

Пример 3. При переходе электрона с 4s-возбужденного уровня на 3p-уровень основного состояния алюминия возникает линия с $\lambda = 306{,}27$ нм. Определите потенциал возбуждения данной линии в эВ.

Решение. Частота излучения равна: $\nu = \dfrac{E_2 - E_1}{h}$, где h — постоянная Планка, равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; E_1 и E_2 — энергии 4s- и 3p-уровней электрона соответственно. Длина волны излучения связана с частотой и скоростью света соотношением

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{E_2 - E_1} \qquad (c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}).$$

$$\lambda = 306{,}27 \text{ нм} = 306{,}27 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Потенциал возбуждения линии — это разница энергий:

$$\Delta E = \frac{c \cdot h}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34}}{306{,}27 \cdot 10^{-9}} = 0{,}0649 \cdot 10^{-35} \text{ Дж} =$$

$$= 0{,}4051 \cdot 10^{-17} \text{ эВ},$$

так как 1 Дж = $6{,}2414 \cdot 10^{18}$ эВ.

Ответ: $E_{возб} = \Delta E = 0{,}4051 \cdot 10^{-17}$ эВ.

Задачи для самостоятельной работы

3.119. Потенциал ионизации калия равен 4,32 эВ. Рассчитайте, имеются ли в атомно-эмиссионном спектре калия линии с длиной волны меньше 300 нм. Объясните свой ответ.

3.120. Определите содержание (%) марганца и хрома в образце феррованадия методом трех эталонов по следующим данным:

Образец	C_{Mn}, %	C_{Cr}, %	ΔS_{Mn-Fe}	ΔS_{Cr-Fe}
Стандарт 1	1,26	1,00	+0,46	–0,10
Стандарт 2	1,06	0,68	+0,34	–0,25
Стандарт 3	1,16	1,29	+0,39	–0,04
Проба	X	X	+0,42	–0,01

3.121. Определите массовую долю хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие данные:

Параметр	Эталоны			Анализируемый образец
	1	2	3	
C, % (Cr)	0,50	1,86	6,30	X
S(Cr)	0,20	0,62	0,96	0,73
S(Fe)	0,60	0,62	0,59	0,61

3.122. Определите содержание (%) кобальта в стали, если при АЭС-анализе по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Образец	C_{Co}, %	S_{Co}	S_{Fe}
Эталон 1	0,50	0,17	0,27
Эталон 2	1,23	0,29	0,15
Эталон 3	4,17	0,86	0,27
Проба	X	0,73	0,33

3.123. Определите содержание (%) серебра в медных отливках по измеренным почернениям аналитических линий в спектрах пробы и стандартных образцов:

Образец	C_{Co}, %	S_{Ag}	S_{Cu}
Эталон 1	0,18	0,41	0,64
Эталон 2	0,23	0,45	0,66
Эталон 3	0,40	0,55	0,65
Проба	X	0,47	0,63

3.124. Определите процентное содержание никеля в стали по следующим данным:

Параметр	Эталоны			Анализируемый образец
	1	2	3	
C, % (Ni)	0,60	0,74	1,32	X
S(Ni)	0,89	1,08	1,42	1,15
S(Fe)	0,76	0,77	0,76	0,73

3.125. Рассчитайте содержание Mn (%) в стали по данным таблицы. Аналитические линии Mn — при λ = 2939,1 Å и Fe — при λ = 2944,4 Å.

Параметр	Эталоны			Анализируемый образец
	1	2	3	
C, % (Mn)	0,59	0,74	1,43	X
S(Mn)	0,90	1,02	1,35	1,105
S(Fe)	0,76	0,75	0,77	0,760

3.126. Определите содержание (%) цинка в латуни по следующим данным:

Параметр	Эталоны			Анализируемый образец
	1	2	3	
C, % (Zn)	1,10	1,32	1,49	X
S(Zn)	0,90	1,12	1,32	1,02
S(Cu)	0,85	0,87	0,86	0,85

3.127. Определите область нормальных почернений и контрастность фотопластинки по следующим данным:

lg*H*	0,5	0,75	1,0	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25
S	0,12	0,30	0,60	0,93	1,30	1,65	1,93	2,05

3.128. Потенциал возбуждения для $6p^4$-уровня Sb равен 5,99 эВ. Определите длину волны спектральной линии, соответствующей переходу с $6p^4$-уровня на $5s^0$-уровень основного состояния атома сурьмы.

3.129. Потенциал возбуждения спектральной линии палладия при переходе $5d \rightarrow 4s$ равен 5,0 эВ. Определите длину волны излучения, соответствующую этому переходу.

3.130. Определите потенциалы возбуждения (эВ) спектральных линий алюминия, соответствующих переходам λ_1 ($3d^2 \rightarrow 3p$) = = 309,27 нм и λ_2 ($4s \rightarrow 3p$) = 396,15 нм.

3.131. В возбужденном пламенем атоме лития возможны два перехода $3p \rightarrow 2s$ ($3{,}85 \rightarrow 0{,}0$ эВ) и $4d \rightarrow 2p$ ($4{,}6 \rightarrow 1{,}9$ эВ). Рассчитайте длины волн излучений (нм), соответствующих этим переходам.

3.132. Потенциал возбуждения для 4p-уровня атома Ca равен 2,95 эВ. Определите длину волны спектральной линии, соответствующей переходу с 4p-уровня на 4s-уровень основного состояния.

3.133. Расстояние между двумя спектральными линиями железа 3075,7 Å и 3083,7 Å равно 10,5 мм на экране спектропроектора (×20). Расстояние от первой линии до линии определяемого

элемента (в сторону второй линии) равно 8,4 мм. Рассчитайте длину волны этого элемента и дисперсию при данной длине волны.

3.134. Для определения длины волны неизвестной линии спектра были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн λ_1 = 3737,1 Å и λ_2 = 3745,6 Å. Отсчеты по измерительной шкале микроскопа для этих линий равны соответственно 5,18 и 6,24 мм. Определите длину волны неизвестной линии, если отсчет по шкале микроскопа для нее равен 5,62 мм.

3.135. При определении содержания марганца в стали по методу трех эталонов были измерены почернения линий гомологической пары линий λ_{Fe} = 2936,90 Å и λ_{Mn} = 2933,06 Å:

C_{Mn}, %	0,33	0,89	3,03	X
S_{Fe}	1,33	1,24	1,14	1,08
S_{Mn}	0,95	1,06	1,20	0,96

Определите массовую долю марганца в стали.

3.136. Для построения градуировочного графика при определении олова в бронзе были получены следующие результаты:

C_{Sn}, %	6,23	8,02	9,34	11,63
ΔS	0,690	0,772	0,831	0,910

Фотометрирование спектра, снятого через 3-ступенчатый ослабитель, показало, что для двух ступеней линии Sn получено $\Delta S_{ступ}$ = = 1,055. При фотометрировании образца бронзы, сфотографированного на другой пластинке, для двух ступеней той же линии Sn получено $\Delta S'_{ступ}$ (см. таблицу), а для гомологической пары Sn — Cu в спектре образца на той же пластинке получено $\Delta S'_x$ (см. таблицу). Определите массовую долю олова в образцах:

№ образца	1	2	3	4	5
$\Delta S'_{ступ}$	0,930	0,920	0,890	0,900	0,910
$\Delta S'_x$	0,635	0,663	0,746	0,725	0,694

3.137. В сплаве могут присутствовать только элементы, указанные в таблице. При анализе спектров на спектрографе были обнаружены следующие последние линии. Укажите, на присутствие каких элементов в каждом сплаве указывают результаты анализа (с помощью табл. 10 прил.).

№ сплава	Возможно присутствие следующих элементов	Длины волн (Å) обнаруженных последних линий (в скобках указана интенсивность линий по 10-балльной системе)
1	Fe, Ni, Mo	2382,04 (1); 3719,94 (7); 3864,11 (5)
2	Fe, W, Cr	4302,12 (1); 3719,94 (7)
3	Al, Cr, Co	3944,03 (8); 4274,80 (8); 3405,12 (1,5)
4	Al, Mn, Fe	3961,53 (10); 3719,94 (7); 3944,03 (8)
5	Al, Cu, Zn	4722,16 (4); 39,44,03 (8); 2961,17 (3)
6	Mg, Al, Zn	2852,13 (10); 2795,50 (10); 3345,02 (3)
7	Cu, Zn, Pb	3683,47 (3); 2961,17 (4); 2824,37 (3)
8	Cu, Pb, Sn	3247,54 (10); 2839,99 (3); 3034,12 (1,5)
9	Sn, Cu, Sb	2863,32 (3); 3262,33 (3); 2528,54 (2)
10	Sn, Cu, Pb	2203,51 (10); 2833,07 (5); 3683,47 (0,5)

3.138. Рассчитайте концентрацию элемента в растворе по следующим данным:

C, %	X	X + 0,05	X + 0,10
$I_{ср}/I_x$	1,00	1,62	2,22

3.139. При АЭС-определении натрия в растворе были получены следующие данные:

C_{Na}, мкг/см^3	X	X + 10	X + 20
Интенсивность линии, I	20,5	30,0	39,5

Рассчитайте концентрацию Na в исследуемом растворе.

3.140. Определите контрастность фотопластинки, если при уменьшении освещенности в 2 раза (например, с применением ступенчатого ослабителя с коэффициентом пропускания 50 %) почернение линии изменилось с 1,0 до 0,6.

3.141. При АЭС-определении калия в растворе методом добавок были получены следующие данные:

$C_к$, мкг/см^3	0 (фон)	X	X + 10	X + 20
Интенсивность линии, I	1,5	17,0	26,0	35,0

Определите концентрацию калия в растворе.

3.2.4. Рентгеноспектральный анализ

Рентгеновское излучение получают при возбуждении атомов твердого тела заряженными частицами (электронами), обладающими высокой энергией. Для генерирования рентгеновского излучения используют рентгеновскую трубку, принцип действия которой основан на том, что при наложении высокого напряжения от нагретого катода к аноду с большой кинетической энергией устремляются электроны. Они бомбардируют анод и выбивают электроны из внутренних оболочек атомов вещества, из которого изготовлен анод. При столкновении с поверхностью анода происходит резкое торможение электронов, возникает *тормозное* (*фоновое*) *излучение* непрерывного спектра (рис. 23, участок 1), связанное с превращением кинетической энергии электронов в энергию излучения. Интенсивность его зависит от величины ускоряющего напряжения и порядкового номера атомов в составе анода. Коротковолновую границу тормозного спектра определяют по *формуле Дьюана — Гента*:

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{U \cdot q_e} = \frac{1,240}{U},$$

где h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; c — скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с; U — ускоряющее напряжение, В; q_e — заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Длинноволновая граница тормозного спектра соответствует $\lambda_{max} = 1,5 \cdot \lambda_{min}$.

При увеличении напряжения в определенный момент на тормозном спектре появляются резкие линии *характеристического* (*первичного рентгеновского*) *излучения* (рис. 23, участок *2*), возникающего при переходе электронов в атоме с более высокого уровня на свободные нижние уровни (*K*, *L*), с которых были выбиты электроны при бомбардировке атомов твердого вещества быстролетящими заряженными частицами. Потенциал, при котором возникает характеристический спектр, называется *потенциалом возбуждения*, он является индивидуальной характеристикой элементов.

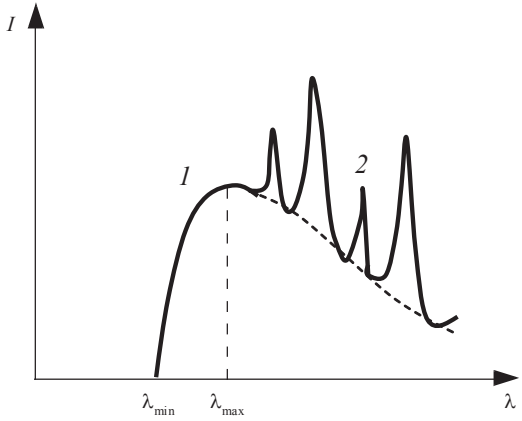


Рис. 23. Тормозной (*1*) и характеристический (*2*) рентгеновские спектры

Наиболее интенсивное излучение получается при переходе электрона на *K*-уровень с соседнего *L*-уровня (линия K_α).

В рентгеноспектральном анализе чаще используют *вторичное* (флюоресцентное) излучение, свободное от тормозного спектра. *Флюоресцентное излучение* возникает при облучении поверхности твердого образца не электронами, а электромагнитным излучением из рентгеновской трубки большой энергии, достаточной для выбивания электронов с нижних уровней атомов. Встречаясь с электронами атома анализируемого образца, энергия кванта излучения (фотона) передается им, электроны могут покинуть свои уровни и вылететь из атома. На вакантные места устремляются электроны

с вышерасположенных уровней, эти *радиационные переходы* сопровождаются выделением флюоресцентного излучения. Возможны безызлучательные переходы электронов с более высоких уровней на нижние (*нерадиационные переходы*), их энергия тратится на выбивание других электронов с внешнего уровня, которые вылетают из атома (это *Оже-электроны*). Существует метод РСА с использованием *Оже-эффекта*.

Качественный РСА сводится к расшифровке рентгеновского спектра, имеющего небольшой набор линий. В основе качественного РСА лежит *закон Мозли*, связывающий частоту линий характеристического спектра (ν) с атомным номером элемента:

$$\nu = R \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где R — постоянная Ридберга (своя для каждого уровня); Z — заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов; σ — «поправка экранирования» (повышается с увеличением уровня); $(Z - \sigma)$ — эффективный заряд ядра; n_1 и n_2 — главные квантовые числа, характеризующие энергетические электронные уровни атома.

В качестве диспергирующего элемента (для разделения пучка рентгеновского излучения на отдельные линии) в рентгеноспектральных приборах используют, главным образом, природные кристаллы (кварц, слюду, топаз и др.), они являются своеобразными нанодифракционными решетками с малыми межплоскостными расстояниями. Длина волны отраженного кристалл-анализатором излучения связана с углом падения на него пучка рентгеновского излучения *уравнением Вульфа — Брегга*, являющимся основным уравнением качественного РСА:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

где n — порядок дифракционного максимума (обычно рассматривают спектры 1-го порядка); λ — длина волны отраженного излучения; d — межплоскостное расстояние в кристалле; θ — угол падения пучка рентгеновских лучей на плоскость кристалла (угол сколь-

жения или «брэгговский» угол). Меняя угол скольжения поворотом кристалл-анализатора, добиваются отражения лучей с разной длиной волны, удовлетворяющей соотношению. По значениям λ отраженного излучения определяют элемент, присутствующий в образце.

При полном качественном анализе сначала получают рентгеновский спектр в интервале углов скольжения (5—75°). В процессе сканирования на спектр наносят реперные линии, соответствующие определенным значениям длин волн (рис. 24).

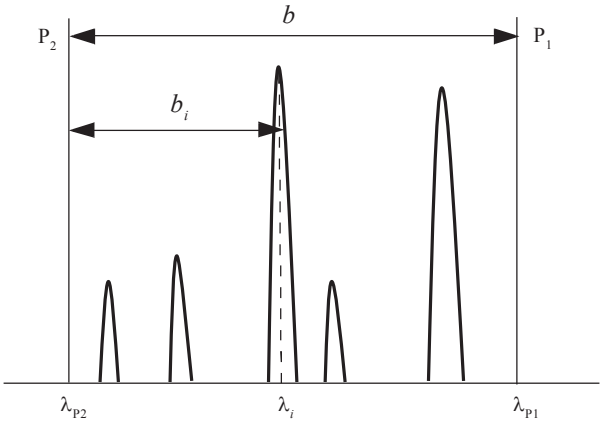


Рис. 24. Расположение реперных (P_1 и P_2) и характеристических линий в рентгеновском спектре

С помощью реперных линий вычисляют дисперсию прибора:

$$D = \Delta\lambda / b,$$

где Δλ — разность значений длин волн λ_{P1} и λ_{P2}, соответствующих положению реперных линий P_1 и P_2; b — расстояние между ними, мм. Измеряя расстояние отдельных спектральных линий относительно реперных (b_i), с помощью дисперсии находят их длины волн в нм, ангстремах (1 Å = 0,1 нм) или единицах X (1 X = 1,00206 · 10^{-13} м):

$$\lambda_i = \lambda_P \pm D \cdot b_i.$$

Для идентификации отдельных элементов в первую очередь находят наиболее интенсивные линии, соответствующие K_α- или L_α-переходам обнаруживаемого элемента (прил., табл. 11). Затем находят другие линии этих элементов (K_β, L_β) с меньшей длиной волны и соответствующие меньшей интенсивности. По полученным результатам делают вывод о качественном составе образца.

Для проведения *количественного РСА* используют как первичное, так и вторичное рентгеновское излучение. Количественный РСА основан на зависимости интенсивности линий характеристического рентгеновского излучения от концентрации анализируемого элемента в пробе. Интенсивность линий зависит от условий возбуждения, толщины слоя образца и от состава пробы. Посторонние компоненты пробы могут как увеличивать, так и уменьшать интенсивность излучения анализируемого компонента. При прочих равных условиях интенсивность линий рентгеновского спектра максимальна, когда максимальная интенсивность источника возбуждения соответствует энергии возбуждения данной линии. Интенсивность линии характеризуют *числом импульсов* в единицу времени (N). Для измерения импульсов используют счетно-регистрирующие устройства.

При выполнении количественного РСА на кристалл-дисперсионных установках используют *метод внутреннего стандарта*, когда в образец вводят в качестве эталона элемент, близкий по атомному номеру к анализируемому. Сравнивают число импульсов от определяемого вещества и от стандарта (эталона). Определяют отношение

$$\frac{N_{\text{ов}}}{N_{\text{ст}}} = k\frac{C_{\text{ов}}}{C_{\text{ст}}},$$

где $N_{\text{ов}}$ и $N_{\text{ст}}$ — число импульсов от определяемого элемента и элемента, используемого в качестве внутреннего стандарта; $C_{\text{ов}}$ и $C_{\text{ст}}$ — их концентрации; k — коэффициент, определяемый эмпирически по стандартным образцам. Это соотношение также является основой *метода градуировочного графика*, который строят в координатах $N_{\text{ов}}/N_{\text{ст}}$ — $C_{\text{ов}}$ и используют для определения концентрации определяемого элемента.

Более удобен *метод внешнего стандарта*, когда в качестве образца сравнения используют один из стандартных образцов, содержащий определяемый элемент в максимальной концентрации. Строят градуировочный график в координатах $N_{ов}/N_{внешн.ст}$ — $C_{ов}$ по 3—4 стандартным образцам, близким по составу к анализируемой пробе. Излучения от стандартных образцов, внешнего стандарта и пробы измеряют в течении одного и того же времени. В этом случае отношение интенсивностей линий соответствует отношению числа импульсов от анализируемого элемента к числу импульсов от элемента сравнения.

По аналогии с методами молекулярной и атомной абсорбционной спектроскопии существует *метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии* (РАС). Поглощение рентгеновского излучения подчиняется уравнению, сходному с уравнением Бугера — Ламберта — Бера (в МАС и ААС):

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot l},$$

где I и I_0 — интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения; e — основание натурального логарифма, равное 2,72; μ — массовый коэффициент поглощения, см^2/г (справочная величина, зависящая от атомного номера элемента и длины волны); l — толщина поглощающего слоя, см; ρ — плотность вещества, г/см^3.

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте толщину золотой фольги, если при прохождении через нее интенсивность излучения уменьшилась в 5 раз. Коэффициент поглощения составляет 111,3 см^2/г (линия K_α), плотность золота равна 19,28 г/см^3.

Решение. Толщина фольги — это длина оптического пути (l, см) рентгеновского излучения. При прохождении его через фольгу интенсивность излучения уменьшилась в 5 раз из-за поглощения его золотом. Интенсивность прошедшего через фольгу излучения связана с I_0 выражением

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot l},$$

$$I_0/I = e^{\mu \cdot \rho \cdot l} = 5,$$

$$e^{\mu \cdot \rho \cdot l} = e^{1,61},$$

$$\mu \cdot \rho \cdot l = 1,61,$$

$$l = \frac{1,61}{\mu \cdot \rho} = \frac{1,61}{111,3 \cdot 19,28} = 0,00075 \text{ см} = 7,5 \text{ мкм}.$$

Ответ: толщина фольги 7,5 мкм.

Пример 2. Как известно, тормозное ускорение рентгеновской трубки возникает в результате непрерывной потери энергии электронами, предварительно ускоренными электростатическим полем, при их взаимодействии с атомами материала анода. Используя закон сохранения энергии, рассчитайте значение коротковолновой границы эмиссионного спектра рентгеновской трубки, если рабочее напряжение равно 40 кВ.

Решение. Если излучение возникает за счет энергии, теряемой электроном при торможении, то величина кванта $h\nu$ не может превысить энергию электрона Uq_e, т. е. $h\nu \leq Uq_e$.

Отсюда $\nu_{max} = Uq_e/h$ и $\lambda_{min} = \dfrac{c}{\nu_{max}} = \dfrac{h \cdot c}{U \cdot q_e}$.

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; $q_e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Это *формула Дьюана — Гента* для определения коротковолновой границы тормозного спектра:

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{U \cdot q_e} = \frac{1,240}{U} = \frac{1,24}{40 \cdot 10^3} = 0,031 \cdot 10^{-3} \text{ мкм} = 0,031 \text{ нм}.$$

Ответ: $\lambda_{min} = 0,031$ нм.

Пример 3. При проведении количественного анализа образца, содержащего хром, методом внешнего стандарта для построения градуировочного графика в координатах $N_{ов}/N_{внешн.ст}$ — C_{Cr} исполь-

зовали четыре стандартных образца. Для получения достоверных данных каждый стандартный образец и пробу измеряли 3 раза. Данные измерений приведены в таблице:

Образец	C_{Cr}, %	N_1(Cr)	N_2(Cr)	N_3(Cr)
1-й стандарт	0,80	136615	136902	137462
2-й стандарт	1,40	256440	238310	255500
3-й стандарт	2,10	372666	372600	371938
4-й стандарт	2,50	437480	441130	438470
Проба	X	200302	199880	200960
Внешний стандарт		249987	252073	250518

Определите концентрацию хрома в пробе.

Решение. По данным таблицы рассчитывают соотношение импульсов от стандартных образцов и внешнего стандарта. Так, для 1-го стандарта:

$$N_{1ст1}/N_{1внеш.\,ст.} = 136615/249987 = 0{,}54565,$$

$$N_{2ст1}/N_{2внеш.\,ст.} = 136902/252073 = 0{,}5431,$$

$$N_{3ст1}/N_{3внеш.\,ст.} = 137462/250518 = 0{,}5487.$$

Среднее значение отношения числа импульсов от 1-го стандарта и внешнего стандарта составляет

$$(0{,}5465 + 0{,}5431 + 0{,}5487)/3 = 0{,}5461.$$

Аналогично рассчитывают отношение импульсов для 2—4-го стандартов. Заполняют таблицу.

По стандартам строят градуировочный график в координатах среднее $N_{ов}/N_{внеш.\ ст}$ – C_{Cr} (рис. 25).

Образец	$N_{1ов}/N_{1внеш.\ ст.}$	$N_{2ов}/N_{2внеш.\ ст.}$	$N_{3ов}/N_{3внеш.\ ст.}$	Среднее $N_{ов}/N_{внеш.\ ст.}$
1-й стандарт	0,5465	0,5431	0,5487	0,5461
2-й стандарт	1,0258	0,9454	1,0199	0,9970
3-й стандарт	1,4907	1,4781	1,4847	1,4845
4-й стандарт	1,7500	1,7500	1,7503	1,7501

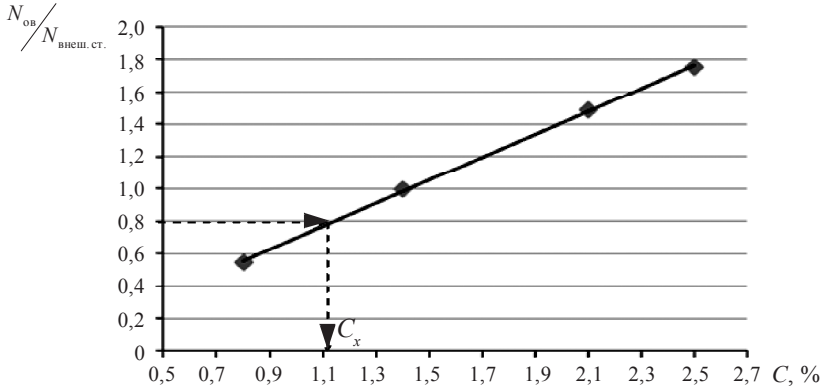


Рис. 25. Градуировочный график зависимости $N_{ов}/N_{внеш.\ ст.}$ – C, %

Рассчитывают отношение импульсов от пробы и внешнего стандарта:

	$N_{1x}/N_{1внеш.\ ст.}$	$N_{2x}/N_{2внеш.\ ст.}$	$N_{3x}/N_{3внеш.\ ст.}$	Среднее $N_x/N_{внеш.\ ст.}$
Проба	0,8012	0,7929	0,8022	0,7988

На ось ординат градуировочного графика наносят значение 0,7988 и определяют соответствующую ему концентрацию хрома в пробе: C_x = 1,12 %.

Ответ: C_{Cr} = 1,12 %.

Задачи для самостоятельной работы

3.142. Определите энергию кванта рентгеновского излучения $L_{\alpha 1}$- и $L_{\beta 1}$-линий гафния (Hf), если их длины волн соответственно равны: $\lambda(L_{\alpha 1})$ = 0,1569 нм и $\lambda(L_{\beta 1})$ = 0,1374 нм.

3.143. Для селена (Se) $K_{\alpha 1,\alpha 2}$ = 0,3000 нм оказалась линия с λ = = 0,6 нм. Это означает, что линии первого и второго порядков не разрешаются отдельно. Будет ли эта линия зарегистрирована на спектрометре, если кристалл-анализатор (слюда) имеет межплоскостное расстояние d = 0,994 нм?

3.144. Определите длину волны максимальной интенсивности тормозного излучения при напряжении на рентгеновской трубке 70 кВ.

3.145. Определите энергии квантов рентгеновского излучения $K_{\alpha 1}$- и $K_{\beta 1}$-линий кальция (Ca), если их длины волн соответственно равны: $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 0,3358 нм и $\lambda(K_{\beta 1})$ = 0,3089 нм.

3.146. Найдено, что максимальная интенсивность тормозного излучения рентгеновской трубки соответствует частоте $1{,}5 \cdot 10^{19}$ Гц. Определите, при каком напряжении работает рентгеновская трубка.

3.147. Для рения (Re) $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 0,0203 нм, $\lambda(K_{\alpha 2})$ = 0,0208 нм, $\lambda(K_{\beta 1})$ = 0,0179 нм, $\lambda(K_{\beta 2})$ = 0,0180 нм. Какое напряжение должно быть приложено к рентгеновской трубке, чтобы вызвать характеристическое излучение рениевого анода? Какова будет коротковолновая граница тормозного излучения при этом напряжении?

3.148. Какое напряжение должно быть приложено к рентгеновской трубке, чтобы вызвать характеристическое излучение хромового анода? Для Cr $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 0,2289 нм и $\lambda(K_{\beta 1})$ = 0,2085 нм.

3.149. Какой элемент присутствует в пробе, если при использовании кристалл-анализатора кальцита с d = 0,3029 нм и рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом наблюдается сильная линия при угле $2\theta = 34^{\circ}23'$ (спектр первого порядка).

3.150. Какое напряжение должно быть приложено к рентгеновской трубке, чтобы вызвать характеристическое излучение вольфрамового анода? Для W $\lambda(K_{\alpha 1})$ = 0,0209 нм.

3.151. На рентгенограмме между двумя реперными линиями находятся 6 спектральных линий элементов. Длины волн реперных линий 600 и 1005 Х соответственно. Расстояние между реперными отметками 66 мм. Определите качественный состав образца по данным измерения расстояний между первой отметкой и вершинами спектральных линий:

№ линии	1	2	3	4	5	6
b_i, мм	5,0	18,0	22,5	29,5	37,5	45,0

3.152. На рентгенограмме между двумя реперными линиями находятся 6 спектральных линий элементов. Длины волн реперных линий 900 и 1502 Х соответственно. Расстояние между реперными отметками 98 мм. Определите качественный состав образца по данным измерения расстояний между первой отметкой и вершинами спектральных линий:

№ линии	1	2	3	4	5	6
b_i, мм	9,0	13,0	39,0	44,5	56,0	93,0

3.153. На рентгенограмме между двумя реперными линиями находятся 8 спектральных линий элементов. Длины волн реперных линий 1260 и 1690 Х соответственно. Расстояние между реперными отметками 70 мм. Определите качественный состав образца по данным измерения расстояний между первой отметкой и вершинами спектральных линий:

№ линии	1	2	3	4	5	6	7	8
b_i, мм	5,0	17,5	21,0	25,0	28,0	35,0	45,5	66,5

3.154. На рентгенограмме между двумя реперными линиями находятся 8 спектральных линий элементов. Длины волн репер-

ных линий 650 и 1202 Х соответственно. Расстояние между реперными отметками 90 мм. Определите качественный состав образца по данным измерения расстояний между первой отметкой и вершинами спектральных линий:

№ линии	1	2	3	4	5	6	7	8
b_i, мм	8,0	22,0	29,0	45,0	46,0	55,5	63,5	74,0

3.155. На рентгенограмме между двумя реперными линиями находятся 8 спектральных линий элементов. Длины волн реперных линий 1450 и 2003 Х соответственно. Расстояние между реперными отметками 90 мм. Определите качественный состав образца по данным измерения расстояний между первой отметкой и вершинами спектральных линий:

№ линии	1	2	3	4	5	6	7	8
b_i, мм	8,0	10,0	27,0	33,0	49,0	54,0	55,0	79,0

3.156. При проведении количественного анализа образца, содержащего медь, методом внешнего стандарта для построения градуировочного графика в координатах $N_{ов}/N_{внеш.\,ст} - C_{Cu}$ использовали четыре стандартных образца. Для получения достоверных данных каждый стандартный образец и пробу измеряли 3 раза. Данные измерений приведены в таблице:

Образец	C_{Cu}, %	N_1(Cu)	N_2(Cu)	N_3(Cu)
1-й стандарт	1,40	8028	8192	7881
2-й стандарт	3,50	19588	19766	19524
3-й стандарт	4,30	26215	25586	26002
4-й стандарт	5,50	32190	32292	32139
Проба	X	10350	10400	10410
Внешний стандарт		45874	45525	45889

Определите концентрацию меди в пробе.

3.157. При проведении количественного анализа образца, содержащего цинк, методом внешнего стандарта для построения градуировочного графика в координатах $N_{ов}/N_{внеш.\,ст} - C_{Zn}$ использовали четыре стандартных образца. Для получения достоверных данных каждый стандартный образец и пробу измеряли 3 раза. Данные измерений приведены в таблице:

Образец	C, %	N_1(Zn)	N_2(Zn)	N_3(Zn)
1-й стандарт	0,95	65315	63501	65318
2-й стандарт	2,50	167867	168939	169135
3-й стандарт	5,10	365994	366554	367991
4-й стандарт	6,00	453511	452632	453608
Проба	X	150729	150560	150691
Внешний стандарт		181433	180998	181224

Определите концентрацию цинка в пробе.

3.158. При проведении количественного анализа образца, содержащего железо, методом внешнего стандарта для построения градуировочного графика в координатах $N_{ов}/N_{внеш.\,ст} - C_{Fe}$ использовали четыре стандартных образца. Для получения достоверных данных каждый стандартный образец и пробу измеряли 3 раза. Данные измерений приведены в таблице:

Образец	C, %	N_1(Fe)	N_2(Fe)	N_3(Fe)
1-й стандарт	1,00	34895	34670	35082
2-й стандарт	2,50	64335	63931	64666
3-й стандарт	5,25	137561	138510	137389

Окончание таблицы

Образец	C, %	N_1(Fe)	N_2(Fe)	N_3(Fe)
4-й стандарт	7,00	180840	181421	182322
Проба	X	132478	132714	132376
Внешний стандарт		251575	251193	251595

Определите концентрацию железа в пробе.

3.159. При проведении количественного анализа образца, содержащего никель, методом внешнего стандарта для построения градуировочного графика в координатах $N_{ов}/N_{внеш.\,ст} - C_{Ni}$ использовали четыре стандартных образца. Для получения достоверных данных каждый стандартный образец и пробу измеряли 3 раза. Данные измерений приведены в таблице:

Образец	C, %	N_1(Ni)	N_2(Ni)	N_3(Ni)
1-й стандарт	0,80	23700	23520	23350
2-й стандарт	1,20	34943	35155	35695
3-й стандарт	1,45	40840	40886	40990
4-й стандарт	2,40	68200	69801	69776
Проба	X	38007	39750	38810
Внешний стандарт		46954	47038	46684

Определите концентрацию никеля в пробе.

3.160. При проведении количественного анализа образца, содержащего кобальт, методом внешнего стандарта для построения градуировочного графика в координатах $N_{ов}/N_{внеш.\,ст} - C_{Co}$ использовали четыре стандартных образца. Для получения достоверных

данных каждый стандартный образец и пробу измеряли 3 раза. Данные измерений приведены в таблице:

Образец	C, %	N_1(Co)	N_2(Co)	N_3(Co)
1-й стандарт	0,90	89450	89540	89855
2-й стандарт	1,40	137920	137760	137462
3-й стандарт	1,70	163490	163196	163243
4-й стандарт	2,40	242380	248560	238670
Проба	X	128033	129185	129178
Внешний стандарт		178854	179064	179709

Определите концентрацию кобальта в пробе.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Произведения растворимости (ПР) труднорастворимых веществ в водных растворах при 25 °С

Формула	ПР	Формула	ПР
$AgBr$	$5{,}2 \cdot 10^{-13}$	$CuBr$	$5{,}2 \cdot 10^{-9}$
$AgCl$	$1{,}82 \cdot 10^{-10}$	$CuCl$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	CuI	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
Ag_2S	$6{,}3 \cdot 10^{-50}$	$Cu(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-19}$
$Al(OH)_3$	$3{,}2 \cdot 10^{-34}$	CuS	$6{,}3 \cdot 10^{-36}$
$BaCO_3$	$5{,}1 \cdot 10^{-9}$	$CuSCN$	$4{,}8 \cdot 10^{-15}$
$BaCrO_4$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	$Fe(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-16}$
$BaSO_4$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$6{,}4 \cdot 10^{-38}$
CdS	$1{,}6 \cdot 10^{-28}$	FeS	$5{,}0 \cdot 10^{-18}$
$CaCO_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	Hg_2Cl_2	$1{,}3 \cdot 10^{-18}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
CaF_2	$4{,}9 \cdot 10^{-11}$	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
$CaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$4{,}5 \cdot 10^{-24}$

Таблица 2

Константы диссоциации важнейших кислот в водном растворе при 25 °С

Кислота	Формула		K_a	pK_a
Азотистая	HNO_2		$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Азотисто-водородная	HN_3		$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	4,72
Бензойная	C_6H_5COOH		$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная (орто)	H_3BO_3	K_1	$7{,}1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		K_2	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		K_3	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Винная	$[CH(OH)COOH]_2$	K_1	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,04
		K_2	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$		$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Йодная	HIO_4; H_5IO_6	K_1	$2{,}45 \cdot 10^{-2}$	1,61
		K_2	$4{,}3 \cdot 10^{-9}$	8,33
		K_3	$1 \cdot 10^{-15}$	15,00
Йодноватая	HIO_3		$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Муравьиная	$HCOOH$		$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	K_1	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,97
		K_2	$2{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,59
Серная	H_2SO_4	K_2	$1{,}15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H_2SO_3	K_1	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		K_2	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Трихлоруксусная	CCl_3COOH		$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	H_2CO_3	K_1	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		K_2	$4{,}8 \cdot 10^{-11}$	10,32

Окончание табл. 2

Кислота	Формула		K_a	pK_a
Уксусная	CH_3COOH		$1{,}74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH		$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	K_1	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		K_2	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		K_3	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	K_1	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	(HOOCCOOH)	K_2	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Этилендиамин-тетрауксусная (ЭДТУ)	$H_4C_{10}N_2H_{12}O_8$	K_1	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,00
		K_2	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,67
		K_3	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$	6,16
		K_4	$5{,}5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Янтарная	$H_2C_4H_4O_4$	K_1	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,21
	($HOOCCH_2CH_2COOH$)	K_2	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	5,63

Таблица 3

Константы диссоциации важнейших оснований

Основание	Формула	K_b	pK_b
Аммиака раствор	$NH_3 + H_2O$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бария гидроксид	$Ba(OH)_2$ K_2	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гидразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	NH_2OH	$8{,}9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Глицин	H_2NCH_2COOH	$2{,}2 \cdot 10^{-12}$	11,66
Метиламин	CH_3NH_2	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,34
Пиридин	C_5H_5N	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Этилендиамин	$NH_2C_2H_4NH_2$ K_1	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	3,92
	K_2	$9{,}8 \cdot 10^{-8}$	7,01

Таблица 4

Кислотно-основные индикаторы

Название	Интервал перехода окраски, ΔpH	Цвет		Показатель титрования, pT
		Кислой формы	Щелочной формы	
Тимоловый синий	1-й: 1,2—2,8 2-й: 8,0—9,6	Красный Желтый	Желтый Синий	2,0 9,0
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красный	Оранжевый	4,0
Метиловый красный	4,2—6,3	Красный	Желтый	5,2
Лакмус	5,0—8,0	Красный	Синий	7,0
Бромтимоловый синий	6,2—7,6	Желтый	Синий	7,0
Фенолфталеин	8,2—10,0	Б/цв.	Малиновый	9,0
Тимолфталеин	9,3—10,6	Б/цв.	Синий	10,0

Таблица 5

Стандартные и формальные (реальные) электродные потенциалы

Элемент	Полуреакция	E^0, В
Ag	$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+2,00
	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	+0,80
	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightarrow Ag^0 + 2S_2O_3^{2-}$	+0,01
	$AgCl$ (тв) $+ e^- \rightarrow Ag^0 + Cl^-$	+0,22
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$	–1,66
As	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O$	+0,56
Au	$Au^{3+} + 2e^- \rightarrow Au^+$	+1,41
	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au^0$	+1,50
	$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au^0 + 4Cl^-$	+1,00
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba^0$	–2,91
Br	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow Br_2\uparrow + 6H_2O$	+1,52
	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,09
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca^0$	–2,79
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	–0,40
Ce	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,77
Cl	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
	$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2H_2O$	+1,63
Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0$	–0,29
	$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,95
Cr	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	–0,41
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Cu	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu^0$	+0,53

Элемент	Полуреакция	E^0, В
	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightarrow CuI$	+0,86
	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,16
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	+0,35
F	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,77
Fe	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	–0,47
H	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$	0,00
Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$	+0,27
I	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2\uparrow + 6H_2O$	+1,19
	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54
K	$K^+ + e^- \rightarrow K^0$	–2,92
Li	$Li^+ + e^- \rightarrow Li^0$	–3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^0$	–2,37
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn^0$	–1,17
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+1,69
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
N	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO\uparrow + H_2O$	+0,98
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$	–2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	–0,23
O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,77
P	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 3OH^-$	–1,12

Окончание табл. 5

Элемент	Полуреакция	E^0, В
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	–0,13
Pd	$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd^0$	+0,92
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt^0$	+1,20
Ru	$Ru^{3+} + e^- \rightarrow Ru^{2+}$	+0,25
S	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01
Sb	$Sb^{2+} + 3e^- \rightarrow Sb^0$	+0,20
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$	–0,14
	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr^0$	–2,89
V	$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$	+1,00
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	–0,76

Таблица 6

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Окраска		$E^0_{ок/вос}$, В
	Окисленной формы	Восстановленной формы	
Нитро-*о*-фенантролин	Бледно-голубая	Красная	+1,25
Эриоглюцин А	Красная	Желто-зеленая	+0,98
Дифениламиносульфо-кислота	Красно-фиолетовая	Б/цв.	+0,85
Дифениламин	Фиолетовая	Б/цв.	+0,76
Тионин	Фиолетовая	Б/цв.	+0,56
Метиленовый синий	Синяя	Б/цв.	+0,53
Индиготетрасульфонат	Синяя	Б/цв.	+0,36
Нейтральный красный	Красная	Б/цв.	+0,24

Таблица 7

Константы устойчивости комплексонатов металлов с ЭДТА (MeY) при pH = 12

Ион металла	β_{MeY}	$\lg\beta_{MeY}$	Ион металла	β_{MeY}	$\lg\beta_{MeY}$
Ba^{2+}	$5{,}8 \cdot 10^{7}$	7,76	Hg^{2+}	$1{,}4 \cdot 10^{22}$	22,15
Ca^{2+}	$3{,}9 \cdot 10^{10}$	10,59	Mg^{2+}	$4{,}9 \cdot 10^{8}$	8,69
Cd^{2+}	$3{,}0 \cdot 10^{16}$	16,48	Mn^{2+}	$3{,}0 \cdot 10^{13}$	13,47
Co^{2+}	$1{,}6 \cdot 10^{16}$	16,21	Ni^{2+}	$4{,}2 \cdot 10^{18}$	18,62
Cu^{2+}	$7{,}2 \cdot 10^{18}$	18,86	Pb^{2+}	$1{,}6 \cdot 10^{18}$	18,20
Fe^{2+}	$1{,}6 \cdot 10^{14}$	14,20	Sr^{2+}	$4{,}3 \cdot 10^{8}$	8,63
Fe^{3+}	$1{,}7 \cdot 10^{24}$	24,23	Zn^{2+}	$1{,}8 \cdot 10^{16}$	16,26

Таблица 8

Зависимость величины α_Y от pH водного раствора

pH	α_Y	$p\alpha_Y$	pH	α_Y	$p\alpha_Y$
1	–	–	7	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,32
2	$3{,}7 \cdot 10^{-14}$	13,43	8	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,27
3	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	10,60	9	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,28
4	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$	8,44	10	$3{,}5 \cdot 10^{-1}$	0,46
5	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,46	11	$8{,}5 \cdot 10^{-1}$	0,07
6	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	4,66	12	$9{,}8 \cdot 10^{-1}$	0,01

Таблица 9

Коэффициенты диффузии некоторых ионов

№ п/п	Ион	$D \cdot 10^5$, см^2/с	№ п/п	Ион	$D \cdot 10^5$, см^2/с
1	H^+	9,34	7	Zn^{2+}	0,72
2	Tl^+	2,00	8	Cd^{2+}	0,72
3	K^+	1,98	9	Cu^{2+}	0,71
4	Na^+	1,35	10	Ni^{2+}	0,69
5	Li^+	1,04	11	OH^-	5,23
6	Pb^{2+}	0,98	12	Cl^-	2,03

Таблица 10

Длины волн последних линий элементов в АЭС

Элемент	λ, Å	Элемент	λ, Å
Te	2385,76	Cr	3014,92
Se	2413,52	Fe	3020,64
B	2497,72	Ni	3050,82
P	2535,65	Bi	3067,71
Sb	2598,06	Al	3082,16 3092,72
Ge	2651,18	Mo	3170,33
Pt	2659,45	Ca	3158,90 3179,30
Au	2675,95	V	3183,98
Ta	2685,11	Cu	3247,54
Mn	2801,08	Ag	3280,68
Pb	2833,07	Zn	3345,02
Sn	2839,99	Ti	3349,04
Mg	2852,12	Zr	3391,96
Si	2881,60	Co	3453,51
W	2946,98		

Таблица 11

Длины волн аналитических линий элементов в РСА

(в ед. X, 1 X = 1,00206 · 10^{-13} м)

Порядковый номер элемента	Элемент	*K*-серия			
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	
45	Rh	612,0	616,4	544,5	545,1
44	Ru	641,7	646,1	571,3	571,9
43	Tc	673,6	667,9	600,2	600,2
42	Mo	707,8	712,1	630,9	631,5
41	Nb	744,6	748,8	664,4	664,9
40	Zr	784,3	788,5	700,3	700,8
39	Y	827,1	831,3	739,2	739,7
38	Sr	873,4	877,6	781,3	781,8
37	Rb	923,6	927,7	826,9	827,5
36	Kr	978,1	982,1	876,7	877,2
35	Br	1037,6	1041,6	930,8	931,3
34	Se	1102,5	1106,5	990,1	990,6
33	As	1173,4	1177,4	1055,1	1055,6
32	Ge	1251,5	1255,4	1126,6	1127,0
31	Ga	1337,3	1341,2	1205,4	1205,8
30	Zn	1432,2	1436,0	1292,5	
29	Cu	1537,4	1541,2	1389,4	1389,7
28	Ni	1654,5	1658,3	1497,0	
27	Co	1785,3	1789,2	1317,5	
26	Fe	1932,0	1936,0	1752,9	
25	Mn	2097,5	2101,5	1906,2	

Окончание табл. 11

Порядковый номер элемента	Элемент	*L*-серия		
		$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 1}$	$K_{\alpha 2}$
92	U	908,7	753,0	920,6
91	Pa	930,9	772,1	942,7
90	Th	954,0	791,9	965,8
83	Bi	1141,5	953,2	1153,0
82	Pb	1172,6	980,8	1184,0
81	Tl	1204,9	1008,2	1216,3
80	Hg	1238,6	1249,5	1244,5
79	Au	1273,7	1068,0	1285,0
78	Pt	1310,3	1099,7	1321,5
74	W	1473,4	1242,1	1484,4
73	Ta	1518,8	1281,9	1529,8
72	Hf	1566,0	1323,5	1577,0
71	Lu	1615,5	1367,2	1626,4
70	Yb	1667,8	1412,8	1678,9
69	Tm	1722,8	1460,2	1733,9
68	Er	1780,4	1510,6	1791,4
67	Ho	1841,0	1563,7	1852,1

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Харитонов Ю. А. Аналитическая химия : в 2 кн. / Ю. А. Харитонов. М. : Высш. шк., 2010.

Вершинин В. Аналитическая химия / В. Вершинин, И. Власова, И. Никифорова. М. : Академия, 2011 (Сер. Высшее профессиональное образование).

Кристиан Г. Аналитическая химия : в 2 кн. / Г. Кристиан ; пер. А. Гармаша, Н. Колычевой и др. М. : Бином ; Лаборатория знаний, 2013.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Толстоусов В. Н. Задачник по количественному анализу : учеб. пособие для вузов / В. Н. Толстоусов, С. М. Эфрос. Л. : Химия, 1986.

Сборник вопросов и задач по аналитической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. В. П. Васильева. М. : Высш. шк., 1976.

Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г. А. Лайтинен ; пер. с англ. М. : Химия, 1966.

Скуг Д. Основы аналитической химии : в 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст ; пер. с англ. М. : Мир, 1979.

Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк ; пер. с англ. М. : Мир, 1978.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. / Ю. Ю. Лурье. М. : Химия, 1989.

Учебное издание

Кочеров Вениамин Иванович
Сараева Светлана Юрьевна
Алямовская Ирина Станиславовна
Дариенко Наталья Евгеньевна
Герасимова Елена Леонидовна
Малышева Наталья Николаевна

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Сборник задач

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

План изданий 2016 г. Подписано в печать 25.11.16.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 10,5. Усл. печ. л. 12,09. Тираж 150 экз. Заказ 320.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru