

О.В. Моногарова, С.В. Мутинова, Д.Г. Филатова

Аналитическая ХИМИЯ

Задачи и вопросы

Учебное пособие

Под редакцией
профессора Т.Н. Шеховцовой

Министерство образования и науки РФ

Допущено Учебно-методическим объединением по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки ВО 040300 «Химия» (04.03.01) и специальности ВО 040500 «Фундаментальная и прикладная химия» (04.05.01)



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2016

Глава 1

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

1.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И МАССЫ

Теоретическая часть

- Общие представления о растворах. Истинные растворы.
- Концентрации растворов и способы их выражения. Понятия: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр раствора.
- Приготовление растворов заданной концентрации.
- Расчет массы вещества в растворе заданной концентрации.

Решения задач

Задача 1. Какой объем (мл) концентрированной 94%-й серной кислоты с плотностью $1,831 \text{ г/см}^3$ надо взять для приготовления 1 л 0,1000М раствора? Какова молярная концентрация эквивалента приготовленного раствора серной кислоты? Молярная масса $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

Решение. Концентрированная кислота содержит 0,940 г H_2SO_4 в одном грамме раствора, а масса серной кислоты в 1 мл равна 1,831 г.

Рассчитаем массу H_2SO_4 в 1 мл раствора:

$$0,940 \text{ г/г} \cdot 1,831 \text{ г/мл} = 1,721 \text{ г/мл},$$

тогда молярная концентрация исходного раствора равна:

$$1,721 \text{ г/мл} : 98,1 \text{ г/моль} \cdot 1000 \text{ мл} = 17,5 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ в 1 л раствора,} \\ \text{т.е. } 17,5 \text{ моль/л.}$$

Из пропорции следует:

$$0,1000 \text{ моль/л} \cdot 1000 \text{ мл} = 17,5 \text{ моль/л} \cdot x \text{ мл},$$

отсюда $x = 5,71 \text{ мл}$.

По определению, молярная концентрация эквивалента — число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Следовательно,

$$c_{\text{эк}} = c \cdot \frac{1}{f_{\text{экв}}}.$$

Поскольку максимальное число протонов, которое может принимать участие в кислотно-основной реакции, равно 2, то $f_{\text{экв}} = 1/2$, поэтому

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,1000 = 0,2000 \text{ моль/л.}$$

Задача 2. Рассчитайте молярную концентрацию KNO_3 в растворе, полученном при добавлении 20 мл воды к 10 мл 0,3М раствора KNO_3 .

Решение. Суммарный объем полученного раствора равен:

$$10 \text{ мл} + 20 \text{ мл} = 30 \text{ мл},$$

т.е. раствор разбавили в 3 раза, следовательно, $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$.

Задача 3. Вычислите титр 0,1000 моль/л раствора CH_3COOH .

Решение. Титр T показывает массу (г или мг) растворенного вещества в 1 мл раствора, поэтому рассчитаем количество вещества (моль) в 1 мл:

$$n = 0,1000 \text{ моль/л} : 1000 = 0,1000 \text{ моль/л} : 1000 = 0,00001 \text{ моль/мл},$$

тогда в граммах и миллиграммах:

$$m = 0,00001 \text{ моль/мл} \cdot 60 \text{ г/моль} = 0,00060 \text{ г/мл} = 0,6 \text{ мг/мл},$$

т.е. $T = 0,6 \text{ мг/мл}$.

Задача 4. В 750 мл раствора содержится 3,42 г $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте титр этого раствора по $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, если при определении цинка протекает следующая реакция:



$$M(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 422,36, M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 304,723 \text{ г/моль}.$$

Решение. Помимо титра T растворенного вещества, о котором шла речь в задаче 3, в практике химического анализа, особенно серийного, часто используют титр по определяемому веществу $T(\text{B/A})$ или условный титр. Он показывает массу (г) определяемого вещества А, которая соответствует 1 мл рабочего раствора вещества В, реагирующего с определяемым.

Массу определяемого вещества (m_A) рассчитывают по формуле:

$$m_A = T(\text{B/A}) \cdot V(\text{B}).$$

Титр по определяемому веществу связан с титром растворенного вещества по формуле:

$$T(B/A) = T(B) \cdot M_{\text{эк}}(A)/M_{\text{эк}}(B),$$

где $M_{\text{эк}}(A)$ и $M_{\text{эк}}(B)$ — молярные массы эквивалентов определяемого вещества и рабочего раствора (в данном случае $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соответственно).

Рассчитаем титр растворенного $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

$$T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = m/V = 3,42/750 = 0,00456 \text{ г/мл.}$$

Молярная масса эквивалента вещества $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ равна 3/4 молярной массы эквивалента вещества $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в соответствии со стехиометрией реакции:



Тогда

$$T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = (0,00456 \cdot 304,723 \cdot 3) / 4 \cdot 422,36 = 2,47 \text{ мг/мл.}$$

Задача 5. Имеются исходный 0,1000М раствор KMnO_4 и мерные колбы объемом 100,0 мл. Какие объемы исходного раствора необходимо точно отмерить и перенести в колбы, чтобы приготовить растворы KMnO_4 с концентрациями $1,00 \cdot 10^{-3}$; $2,00 \cdot 10^{-3}$; $5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л?

Решение. 100,0 мл $1,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора KMnO_4 содержат $100,0 \text{ мл} \times 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль/мл} = 0,1000 \text{ ммоль } \text{KMnO}_4$.

Объем x исходного раствора, содержащего такое количество вещества KMnO_4 , найдем из соотношения:

$$0,1000 \text{ ммоль/мл} \cdot x \text{ мл} = 0,1000 \text{ ммоль, } x = 1,00 \text{ мл.}$$

Аналогично, для приготовления остальных растворов потребуется взять 2,00 и 5,00 мл исходного раствора и разбавить до 100,0 мл.

1.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Теоретическая часть

- Идеальные и реальные химические системы. Активность. Ионная сила. Коэффициент активности. Равновесная и общая (аналитическая) концентрации, молярная доля.

- Закон действующих масс. Термодинамическая, реальная и условная константы равновесия, способы их выражения.
- Уравнение материального баланса. Условие электронейтральности раствора.

Решение задач

Задача 1. Запишите уравнение материального баланса для атомов серебра и азота в растворе аммиаката серебра (гидролизом пренебречь).

Решение. В растворе аммиаката серебра присутствуют следующие формы: Ag^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, поэтому

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+],$$

$$c_{\text{N}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].$$

Задача 2. Запишите уравнение электронейтральности для 10^{-8} М раствора HCl .

Решение. HCl — сильная кислота, в растворе полностью диссоциирована на H^+ и Cl^- . Так как раствор очень разбавлен ($c < 10^{-4}$ моль/л), пренебречь ионами H_3O^+ из воды нельзя, поэтому $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$.

Задача 3. Рассчитайте ионную силу: а) в 0,01М растворе SrCl_2 и б) в 0,01М растворе SrCl_2 в присутствии 0,01М раствора KCl . Сравните значения коэффициентов активности иона Sr^{2+} в обоих случаях.

Решение. Запишем общую формулу для вычисления ионной силы:

$$I = 1/2 \sum_i [A_i] \cdot z_i^2.$$

а) $I = 1/2(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,03$ моль/л, $\gamma = 0,60$ (см. приложение 1);

б) $I = 1/2(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,04$ моль/л, $\gamma = 0,48$ (см. приложение 1).

Коэффициент активности иона Sr^{2+} в присутствии 0,01М раствора KCl меньше.

Задача 4. Рассчитайте ионную силу 0,01М раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. 1 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2$ моль $\text{Fe}^{3+} + 3$ моль SO_4^{2-} , поэтому

$$I = 1/2(0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,15 \text{ моль/л.}$$

Задача 5. Рассчитайте активность иона CrO_4^{2-} в 0,02 М растворе Na_2CrO_4 .

Решение. Рассчитаем ионную силу 0,02М раствора Na_2CrO_4 :

$$I = 1/2(0,04 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,06 \text{ моль/л.}$$