

А.П. Мусакин

Задачник по количественному анализу

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
A11

A11 **А.П. Мусакин**
Задачник по количественному анализу / А.П. Мусакин – М.: Книга по Требованию, 2021. – 376 с.

ISBN 978-5-458-47077-3

Число задач, с которыми можно встретиться в количественном анализе, очень велико, но для того, чтобы научиться решать эти задачи, необходимо овладеть сравнительно небольшим числом общих приемов своеобразных химических расчетов. При решении каждой задачи надо ясно представлять себе сущность того метода анализа или определения, к которому относится данная задача, уметь написать уравнение и понимать значение каждой величины. Поэтому, прежде чем приступить к решению задач, следует ознакомиться по учебникам с соответствующими разделами количественного анализа. При пользовании задачником надо иметь в виду следующее. Задачи в разделах, по возможности, расположены в порядке возрастания их трудности. Почти все задачи в той или иной степени различаются по методике их решения. Однако нет необходимости решать все задачи подряд. Большее или меньшее число задач данного раздела следует решать в зависимости от того, как усваивается методика решения этих задач. Книга содержит задачи по весовому, объемному, электрохимическим, оптическим, газовому и радиоактивным методам анализа, а также по методам разделения.

ISBN 978-5-458-47077-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изучении количественного анализа, наряду с теорией и практикой, значительная доля времени уделяется изучению разнообразных методов вычислений, относящихся к химическому анализу. Обучение таким вычислениям должно быть почти целиком основано на самостоятельной работе учащихся. Предлагаемый задачник и имеет назначение быть пособием в этой части изучения количественного анализа.

Задачи сгруппированы по тем же отделам, по каким обычно построен курс количественного анализа.

К решению задач даны очень краткие предварительные указания; при этом предполагается, что студент должен быть знаком с соответствующим разделом количественного анализа по учебнику.

Ответы к задачам даны преимущественно в развернутом виде, с краткими методическими указаниями. Это преследует двоякую цель. Во-первых, решающий имеет возможность быстро проверить ход решения задачи, так как развернутый ответ позволяет ограничиться доведением решения только до общего выражения из данных задачи и не делать арифметических вычислений. Во-вторых, в развернутом решении виден его наиболее правильный — кратчайший ход. В объяснениях к ответам указаны характерные особенности и общие методы решения задач данного типа.

При составлении задач были использованы примеры главным образом из государственных общесоюзных стандартов (ГОСТов), а также материал из основных руководств по количественному и техническому анализу и специальных справочников (Справочник химика, т. IV, Изд. «Химия», 1965; Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», 1971).

В третье издание внесены некоторые дополнения.

Раздел электроанализа расширен: добавлены методы потенциометрии, кондуктометрии, кулонометрии, полярографии, амперометрического титрования. В раздел оптических методов анализа, кроме колориметрии, помещены задачи по фотоколориметрии, спектрофотометрии и спектральному анализу. Введены новые разделы радиоактивных методов анализа и физико-химических методов разделения веществ. Несколько расширен раздел растворимости осадков и введен ряд новых задач в раздел объемного анализа.

Участие авторов в задачнике следующее.

Введение, общие задачи, объемный анализ, оптические методы (кроме колориметрии), электрохимические методы (кроме электровесового анализа), радиоактивные методы и методы разделения составил А. П. Мусакин; вычисления в весовом анализе — А. И. Храпковский; электровесовой анализ и колориметрия — С. П. Шайкинд; аналитические весы, растворимость осадков и газовый анализ — С. М. Эфрос.

ВВЕДЕНИЕ

•Число задач, с которыми можно встретиться в количественном анализе, очень велико, но для того, чтобы научиться решать эти задачи, необходимо овладеть сравнительно небольшим числом общих приемов своеобразных химических расчетов.

При решении каждой задачи надо ясно представлять себе сущность того метода анализа или определения, к которому относится данная задача, уметь написать уравнение и понимать значение каждой величины. Поэтому, прежде чем приступить к решению задач, следует ознакомиться по учебникам с соответствующими разделами количественного анализа.

При пользовании задачником надо иметь в виду следующее. Задачи в разделах, по возможности, расположены в порядке возрастания их трудности. Почти все задачи в той или иной степени различаются по методике их решения. Однако нет необходимости решать все задачи подряд. Большее или меньшее число задач данного раздела следует решать в зависимости от того, как усваивается методика решения этих задач.

Можно ограничиться решением задач только в общем виде, т. е. довести решение до общего выражения из данных задачи и, не делая арифметических вычислений, сверить решение с ответом. Не следует, конечно, пользоваться решениями, данными в ответах, до тех пор, пока задача не решена самостоятельно. При решении задач следует избегать механического применения готовых формул без сознательного уяснения их смысла.

В численных выражениях решений задач, в большинстве случаев, молекулярные и атомные веса веществ

обозначены соответствующими формулами, которые даны жирным шрифтом.

При решении задач следует пользоваться таблицей логарифмов и таблицей атомных весов элементов, а также другими данными, приведенными в задачнике. Рекомендуется пользоваться справочниками. В книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии» приведены молекулярные и эквивалентные веса соединений, аналитические и стехиометрические множители, коэффициенты активности, плотности растворов и т. п. Большое количество различных данных можно найти в «Справочнике химика», т. I—VI (Изд. «Химия», 1962—1971 гг.).

I. ОБЩИЕ ЗАДАЧИ

I. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В основе расчета анализов лежат *уравнения реакций*, которые характеризуют как качественную сторону реакций, так и количественные соотношения между реагирующими веществами. Так, в реакции



количественные (весовые) соотношения постоянны и равны соотношению молекулярных весов, обозначенных числами под формулами

Какие бы количества BaCl_2 и H_2SO_4 ни брали для реакции, всегда соотношение между количеством BaCl_2 , вступившим в реакцию, и количеством H_2SO_4 , прореагировавшей с BaCl_2 , останется постоянным. При избытке одного из веществ избыточное количество его остается практически без изменения.

Обычно для вычислений уравнение пишут в молекулярном виде; для подбора же коэффициентов при составлении уравнения удобнее пользоваться ионными и ионно-электронными уравнениями.

Если при анализе проводят *ряд последовательных реакций*, то суммировать уравнения этих реакций (как это делается для стадий одной и той же реакции) нельзя. Однако и в таком ряде реакций стехиометрическим соотношением связаны вещества не только одного уравнения, но и во всей цепи уравнений.

Пусть, например, количество CaCO_3 в веществе при анализе определяли по количеству KMnO_4 , расходуемого

на окисление щавелевой кислоты в следующем ряде реакций:

1. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
2. $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$;
3. $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
4. $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ *

Чтобы рассчитать количество CaCO_3 по количеству KMnO_4 (например, по 0,1000 г), вступившему в реакцию с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, совершенно излишне вычислять сперва количество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, затем количество CaC_2O_4 и, наконец, — количество CaCO_3 по трем пропорциям:

$$\begin{array}{lll} \text{I. } 2\text{KMnO}_4 - 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 & \text{II. } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{CaC}_2\text{O}_4 & \text{III. } \text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{CaCO}_3 \\ 2 \cdot 158,0 - 5 \cdot 90,04 & 90,04 - 128,1 & 128,1 - 100,1 \\ 0,1000 - x_1 & x_1 - x_2 & x_2 - x \end{array}$$

Можно сразу принять, что в этой цепи реакций каждым 2 молекулам KMnO_4 (мол. вес 158,0) соответствуют 5 молекул CaCO_3 (мол. вес 100,1):



Таким образом, выпуская промежуточные звенья цепи, получим пропорцию

$$\begin{array}{ccc} 2 \cdot 158,0 \text{ г } \text{KMnO}_4 & \text{соответствуют} & 5 \cdot 100,1 \text{ г } \text{CaCO}_3 \\ 0,1000 \text{ г } \text{KMnO}_4 & , & x \text{ г } \text{CaCO}_3 \end{array}$$

с помощью которой и следует рассчитать искомое количество CaCO_3 .

Во многих случаях в количественном анализе при расчетах за единицу количества вещества принимают не грамм, а *грамм-молекулу (моль)*. В этом случае количественные соотношения между реагирующими веществами выражаются коэффициентами уравнения реакции. Например в реакции



на 1 г-мол Na_2CO_3 требуются 2 г-мол HCl , а получаются 2 г-мол NaCl , 1 г-мол H_2O и 1 г-мол CO_2 .

* Осадок CaC_2O_4 был отфильтрован и отмыт от избытка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, поэтому KMnO_4 расходовался на окисление $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, полученной только из осадка.

Чаще за единицу количества вещества принимают не грамм-молекулу, а часть ее — *грамм-эквивалент*, т. е. эквивалентный вес, выраженный в граммах.

Для реакций *нейтрализации* эквивалентный вес данного соединения равен его молекулярному весу, деленному на число реагирующих в каждой молекуле ионов H^+ или OH^- ; для реакций *окисления-восстановления* эквивалентный вес находят делением молекулярного веса на число отдаваемых (или получаемых) электронов, соответствующее одной молекуле данного соединения; для реакций *осаждения* молекулярный вес делят на число зарядов иона данной молекулы, участвующего в образовании осадка; для реакций *комплексообразования* молекулярный вес делят на число зарядов данной молекулы, участвующих в образовании комплексного соединения.

*Количество грамм-эквивалентов данного вещества всегда равно количеству грамм-эквивалентов другого вещества, реагирующего с ним (или образующегося из него).** В приведенном выше примере на 1 г-экв Na_2CO_3 требуется 1 г-экв HCl и получается по 1 г-экв NaCl , H_2O и CO_2 .

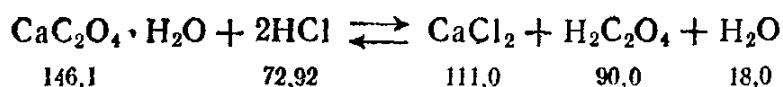
Это равенство сохраняется и для ряда последовательных реакций, выполняемых при анализе. В приведенном выше примере определения CaCO_3 по KMnO_4 количество грамм-эквивалентов KMnO_4 , расходуемого в реакции со щавелевой кислотой, равно количеству грамм-эквивалентов CaCO_3 , взятыму для анализа.

Сказанное выше относится не только к молекулярным весам, но также и атомным или ионным: например, эквивалентный вес CO_3^{2-} равен ионному весу CO_3^{2-} , деленному на 2, и 1 г-экв CO_3^{2-} требует для нейтрализации 1 г-экв HCl .

Следует иметь в виду, что вычислять количество реагирующего или образующегося вещества только на основании количественных соотношений, выражаемых уравнением реакции (т. е. из стехиометрических соотношений), можно лишь для тех реакций, которые практически являются *необратимыми*. Для *обратимых* же реакций применение только стехиометрических соотношений

* «Эквивалентный» в переводе значит *равноценный*.

недостаточно. Например, если по реакции



добавить к 1 г-мол (146,1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 г-мол (72,92 г) HCl , то осадок полностью не растворится, вследствие того что между прямой и обратной реакцией установится подвижное равновесие и наряду с CaCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, образующимися при реакции, в растворе будет HCl и останется часть нерастворившегося осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для полного растворения осадка потребуется большой избыток кислоты. Например, для того, чтобы полностью растворить 0,300 г $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, требуется (при 100 мл раствора) взять около 3,5 г HCl вместо 0,15 г, как это соответствует стехиометрическому отношению.

Для обратимых реакций вычисление производят, используя *константу равновесия* данной реакции (по закону действующих масс).

Химический состав вещества, определяемый при количественном анализе, выражается через процентное содержание компонентов в веществе (весовых частей компонента на 100 вес. ч. вещества). В ряде случаев применяют другие обозначения состава: например, через эквивалент-проценты (стр. 44). Состав растворов выражают через их концентрацию, обозначаемую процентным содержанием, молярностью, нормальностью или титром (стр. 91).

Приемы решения задач по количественному анализу довольно просты; в большинстве случаев они сводятся к составлению и решению пропорций или простых алгебраических уравнений на основании уравнений реакций.

Решение задачи надо вести последовательно — по частям, тогда как *вычисление задачи* удобнее проводить не по частям, а из арифметического выражения, полученного из всех данных задачи после полного ее решения; при этом сокращается время, потребное для вычисления, и к тому же, если выбранный метод решения задачи не является кратчайшим, это обнаруживается сокращением лишних действий и чисел в окончательном выражении.

Чтобы проверить полученное общее выражение, следует определить — соответствуют ли единицы измерения,

в которых получается результат выражения, тем единицам, в которых этот результат требовалось получить.

Для такой проверки числа в выражении следует заменить соответствующими единицами измерений и затем сократить одинаковые единицы. Причем надо соответственно обозначить и отвлеченные единицы:

проценты в виде $\frac{e_{\text{составной части}} \cdot 100}{e_{\text{вещества}}};$

плотность — $\frac{e}{ml};$

молекулярий вес — $\frac{g}{g\text{-мол}}$ (или $\frac{mg}{mg\text{-мол}});$

эквивалентный вес — $\frac{g}{g\text{-экв}}$ (или $\frac{mg}{mg\text{-экв}});$

отношение эквивалентных весов в виде отношения весовых единиц и т. п.

Например, если вес соды 0,2145 г, а эквивалентный вес ее 53,00, то результат деления $0,2145 : 53,00$ получается в $\frac{g}{g\text{-экв}}$, т. е. в грамм-эквивалентах.

Таким же образом проверяют и более сложные выражения. Например, при вычислении концентрации раствора, который был приготовлен разбавлением 15 мл 15,03%-ного раствора H_2SO_4 водой до 250 мл, было получено выражение:

$$x = 15 \cdot 1,105 \cdot \frac{15,03}{100} \cdot \frac{1000}{250} \cdot \frac{1}{49,04} = 0,203 \text{ н.}$$

в котором 1,105 — плотность первоначального раствора, а 49,04 — эквивалентный вес H_2SO_4 .

Для того чтобы проверить получение выражение, следует заменить в нем числа соответствующими единицами измерения их со знаками, указывающими, к чему относятся эти единицы (к первоначальному или к разбавленному раствору, или к растворенной H_2SO_4):

$$x = ml_1 \cdot \frac{\rho_1}{ml_1} \cdot \frac{\rho_{H_2SO_4}}{\rho_1} \cdot \frac{ml_2}{l_2 \cdot ml_2} \cdot \frac{1}{\rho_{H_2SO_4} / g\text{-экв}_{H_2SO_4}} = \frac{g\text{-экв}_{H_2SO_4}}{l_2}$$

где индекс 1 относится к исходной серией кислоте, а 2 к разбавленному раствору; цифра 1000 имеет размерность ml_2/l_2 .

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Способы выражения концентрации растворов, применяемые в химическом анализе, различны:

а) процентное содержание раствора показывает количество граммов растворенного вещества в 100 г

раствора; для перечисления концентрации этого раствора на число граммов растворенного вещества в 100 мл раствора (или в 1 л его) необходимо знать плотность раствора, выражющую число граммов раствора в 1 мл его;

б) молярность раствора показывает количество грамм-молекул вещества, растворенных в 1 л раствора;

в) нормальность раствора показывает количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 л раствора (или реагирующего с 1 л раствора); в некоторых случаях вместо нормальности раствора применяют коэффициент нормальности — стр. 92);

г) титр раствора показывает количество граммов вещества, растворенного в 1 мл раствора или реагирующего с 1 мл раствора.

При приготовлении раствора навеску вещества или измеренный объем концентрированного раствора растворяют в измеренном объеме воды (или другого растворителя) или после растворения разбавляют до определенного объема раствора.

В данном разделе приведены задачи на вычисления, связанные с приготовлением общих растворов определенной концентрации (см. также стр. 100, 116, 127).

3. ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ

Как известно, величина ошибки измерения может быть выражена двояко. Абсолютная ошибка показывает, на сколько найденная величина больше (+) или меньше (—) истинной; отношение этой ошибки к истинной величине дает относительную ошибку (умножением на 100 эту величину выражают в процентах к истинной величине).

Обычно истинное значение измеренной величины неизвестно, но могут быть учтены возможные систематические и случайные ошибки измерений данной величины (в абсолютных или относительных единицах). Если известна ошибка измерений или анализа, то в численный результат можно внести (алгебраически прибавить) поправку. Очевидно поправка должна быть численно равна ошибке измерения, но с обратным знаком. Таким образом поправка показывает, на сколько истинная величина больше или меньше (\pm) найденной.