

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПО ТЕМАМ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

В разделе даются теоретические представления, примеры решения типовых задач по четырем темам: «Равновесие в системе “осадок–раствор”». Произведение растворимости», «Гравиметрический анализ», «Расчет pH растворов кислот, оснований, солей и буферных растворов», «Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование».

Тема 1

Равновесие в системе «осадок–раствор». Произведение растворимости

В аналитической химии существует ряд гетерогенных процессов, которые сопровождаются выпадением или растворением осадков. Знание закономерностей установления и смещения равновесия в системе “осадок–раствор” позволяет управлять процессами разделения, растворения и определения веществ.

Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии малорастворимого, но сильного электролита $BaSO_4$ с водой. Под действием диполей воды ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} будут переходить из кристаллической решетки в жидкую фазу. Одновременно с этим процессом под влиянием электростатического поля кристаллической решетки часть ионов бария и сульфат-ионов вновь будет осаждаться. При определенной температуре в гетерогенной системе установится равновесие: *скорость растворения будет равна скорости осаждения*. Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, называется **насыщенным** относительно малорастворимого соединения.

Насыщенный раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему (состоящую из нескольких фаз с реальной границей раздела), которая характеризуется константой химического равновесия:

$$K_p = \frac{a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})}{a(BaSO_4)} = a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-}) = K_s^0.$$

(Активность твердого вещества сульфата бария равна 1.)

Таким образом, **в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение равновесных активностей его ионов есть величина постоянная при данной температуре.**

В разбавленных растворах термодинамическая константа равновесия (или **произведение растворимости**) превращается в концентрационную (учитывая, что коэффициенты активности в данном случае приблизительно равны 1):

$$K_s^c = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$$

Величиной K_S^c пользуются в отношении электролитов, растворимость которых в воде **менее 0,01 моль/л**.

Количественно растворимость разных веществ выражается концентрацией насыщенных растворов.

Растворимость вещества равна его молярной концентрации в насыщенном растворе и обозначается S (моль/л). Связь между K_S^0 и растворимостью (S) зависит от числа ионов, на которые распадается малорастворимый электролит в растворе.

Если записать равновесие малорастворимого соединения M_pX_q с его насыщенным раствором, в котором он диссоциирует, то получим $M_pX_q = pM + qX$. Константа данного равновесия является произведением растворимости (K_S^0). Если γ_M и γ_X приблизительно равны 1 (в разбавленных растворах), то $K_S^c = [M]^p \cdot [X]^q$ – концентрационное произведение растворимости будет связано с растворимостью вещества S . Пусть концентрация ионов в растворе будет равна $[M] = pS$; $[X] = qS$. Если подставить это в выражение K_S^c , то получим

$$K_S = [pS]^p \cdot [qS]^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q}, \text{ следовательно } S = \sqrt[p+q]{\frac{K_S}{p^p \cdot q^q}}.$$

Таким образом, чем выше заряд ионов, образующих малорастворимое соединение, тем больше ПР.

Существует **правило произведения растворимости**: если концентрация одного из ионов, входящих в K_S , увеличивается, то концентрация другого иона уменьшается.

Зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление гетерогенного процесса. **Условие выпадения осадка**: если произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, будет больше табличного значения произведения растворимости, то осадок выпадет.

Образование осадков связано с процессом укрупнения частиц, образованием кристаллической решетки вещества. Образование осадка проходит в 3 стадии, которые идут с различной скоростью:

- возникновение зародышей кристаллизации;
- рост кристаллов из зародышей;
- агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка.

На процесс образования осадка влияют 4 фактора:

- *концентрация исходных растворов* (кристаллические осадки получают из разбавленных растворов, аморфные – из концентрированных);
- *растворимость соединений, образующих осадок* (чем меньше растворимо соединение, тем более полно осаждается ион);
- *одноименный ион* (понижение растворимости малорастворимого соединения);

▪ *температура* (увеличение температуры увеличивает растворимость соли и произведение растворимости).

Растворимость осадка увеличивается в присутствии посторонних электролитов, не имеющих одноименных ионов в составе осадка. Например, если к $AgCl$ прибавить $NaNO_3$, то ионы серебра и хлора окружаются оболочками из нитрат-ионов и ионов натрия, что мешает взаимодействию серебра и хлор-ионов и осаждению $AgCl$ из раствора. В результате уменьшается произведение растворимости, наблюдается растворение осадка (солевой эффект).

Примеры решения задач по теме 1

1. Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра, если молярная концентрация его насыщенного водного раствора (S) равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Решение. Так как растворимость хлорида серебра в чистой воде очень мала, то коэффициенты активности ионов серебра и хлора можно приближенно принять равными единице: $f(Ag^+) \approx 1$; $f(Cl^-) \approx 1$. Запишем через концентрации ионов выражение для произведения растворимости:

$$K_s^0(AgCl) = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) = f(Ag^+)[Ag^+] \cdot f(Cl^-)[Cl^-] = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

При электролитической диссоциации хлорида серебра из одной частицы $AgCl$ образуется один катион Ag^+ и один анион Cl^- , т. е. $S(AgCl) = [Ag^+] = [Cl^-] = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, $K_s^0(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

2. Рассчитайте молярную концентрацию катионов свинца и иодид-ионов в насыщенном водном растворе иодида свинца PbI_2 , если произведение растворимости данной соли равно $1,1 \cdot 10^{-9}$.

Решение. Иодид свинца в водном растворе диссоциирует следующим образом: $PbI_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2I^-$. Полагая, что коэффициенты активности ионов свинца и иодида равны единице: $f(Pb^{2+}) \approx 1$; $f(I^-) \approx 1$, запишем через концентрации ионов выражение для произведения растворимости: $K_s^0(PbI_2) = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$.

При электролитической диссоциации хлорида серебра из одной частицы PbI_2 образуется один катион Pb^{2+} и два аниона I^- . Обозначив концентрацию иодида свинца через S , получим $[Pb^{2+}] = S$; $[I^-] = 2S$.

Тогда $K_s(PbI_2) = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$. Выразим отсюда S :

$$S = [Pb^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_s(PbI_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-9}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, $[I^-] = 2S = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 13 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

3. Как изменится молярная концентрация иодида серебра, если к его насыщенному раствору прибавить иодид калия до концентрации $c(KI) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, если произведение растворимости иодида серебра равно $8,3 \cdot 10^{-17}$.

Решение. Солевой эффект учитывать не будем. Полагая, что коэффициенты активности ионов серебра и иодида равны единице, запишем через концентрации ионов выражение для произведения растворимости иодида серебра: $K_s^0(AgI) = [Ag^+] \cdot [I^-] = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Рассчитаем растворимость иодида серебра в чистой воде. Обозначив $[Ag^+] = [I^-] = S(AgI)$, получим $K_s^0(AgI) = [Ag^+] \cdot [I^-] = S^2$. Следовательно, растворимость AgI в чистой воде будет равна $S = \sqrt{K_s^0(AgI)} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Теперь рассчитаем растворимость иодида серебра (S_I) в присутствии одноименного иона – иодид-иона, исходя из произведения растворимости:

$$S_I = [Ag^+] = K_s(AgI) / [I^-] = 8,3 \cdot 10^{-17} / 1,0 \cdot 10^{-4} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, при введении в раствор иодида серебра добавок иодида калия растворимость иодида серебра уменьшается в $S/S_I = 9,1 \cdot 10^{-9} / 8,3 \cdot 10^{-13} = 1,1 \cdot 10^5$ раз за счет влияния одноименного иодид-иона.

Тема 2

Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ заключается в выделении элемента или вещества в виде отдельной фазы и определении ее массы взвешиванием на аналитических весах. Достоинством гравиметрического анализа является высокая точность ($s_r = 0,0001$). Ошибка метода составляет 0,01 %.

Наиболее часто в гравиметрии применяется метод осаждения, который состоит из ряда этапов: отбор пробы для анализа, растворение пробы, осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения, фильтрование, промывание осадка, высушивание или прокаливание до получения постоянной массы и взвешивание. Реже применяют метод отгонки, который заключается в выделении определяемого компонента в виде какого-либо летучего соединения. Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают, называется **осаждаемой формой**. К ней предъявляют ряд требований:

- осадок должен быть малорастворимым и иметь концентрацию определяемого компонента в насыщенном растворе за пределами точности аналитических весов;
- полученный осадок должен быть чистым и выделяться в форме, удобной для его определения;

- осадок должен образовывать крупные кристаллы, что будет способствовать быстрому фильтрованию (не забиваются поры фильтра) и незначительному загрязнению поверхности кристаллов по сравнению с мелкокристаллическими и аморфными осадками.

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называется **гравиметрической формой**. Требования к гравиметрической форме:

- гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава;
- должна быть устойчива;
- желательно, чтобы у нее была большая относительная молекулярная масса и содержание анализируемого элемента в ней было возможно меньшим.

В таблице приведены осаждающие реактивы, осаждаемая и гравиметрическая формы осадков для гравиметрического анализа некоторых ионов.

Определяемый ион	Осаждающий реактив (осадитель)	Форма осадка	
		осаждаемая	гравиметрическая
Ag^+	HCl	AgCl	AgCl
Ba^{2+}	H_2SO_4	BaSO_4	BaSO_4
SO_4^{2-}	BaCl_2	BaSO_4	BaSO_4
Fe^{3+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3
Al^{3+}	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaO

Иногда осадок при прокаливании не изменяет своего химического состава, тогда осаждаемая и гравиметрическая форма совпадают. Например, SO_4^{2-} – ион осаждают из раствора действием BaCl_2 в виде осадка BaSO_4 . При прокаливании осадка его химический состав остается также в форме BaSO_4 . Очень часто при прокаливании осадки изменяют свой химический состав. При определении содержания катионов Al^{3+} их осаждают раствором гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$, который при прокаливании разлагается и превращается в оксид алюминия Al_2O_3 .

Гравиметрически можно определить содержание одного или нескольких компонентов в анализируемом образце, а также провести полный элементный анализ химического соединения.

Содержание определяемого компонента (массовая доля) в анализируемом образце рассчитывается по формуле

$$\omega, \% = \frac{m \cdot F}{m_0} \cdot 100,$$

где m – масса гравиметрической формы, г; m_0 – масса навески, г; F – гравиметрический фактор, который *отражает содержание определяемого компонента в гравиметрической форме* и представляет отношение моляр-

ной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$F = \frac{a \cdot M_{\text{определяемого компонента}}}{b \cdot M_{\text{гравиметрической формы}}},$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно или, другими словами, a и b – целые числа, на которые нужно умножить молярные массы, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым.

Например, при определении содержания катионов железа в его соединениях гравиметрическая форма имеет состав Fe_2O_3 , следовательно, гравиметрический фактор будет равен

$$F_{\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,69} = 0,6994.$$

Если навеска растворяется в колбе вместимостью V_K и на одно определение берется пипеткой аликвота раствора V_{Π} , то массовая доля компонента в образце рассчитывается по следующей формуле:

$$\omega, \% = \frac{m \cdot F}{m_0} \cdot 100 \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi}}.$$

Если два компонента в анализируемой смеси образуют малорастворимые соединения с осадителем, то процентное содержание каждого из компонентов можно рассчитать, зная навеску данной смеси и массу осадка. Обозначив компоненты смеси X и Y , а соответствующие гравиметрические формы ΓX и ΓY , составляем систему уравнений:

$$m_X + m_Y = m_1,$$

$$m_{\Gamma X} + m_{\Gamma Y} = m_2.$$

Выразив массы гравиметрических форм через массы компонентов и соответствующие гравиметрические факторы, подставив найденные выражения в уравнение для m_2 , получим

$$m_X \cdot \frac{M_{(\Gamma X)}}{M_{(X)}} + m_Y \cdot \frac{M_{(\Gamma Y)}}{M_{(Y)}} = m_2 \quad \text{или} \quad \frac{m_{(X)}}{F_{(X)}} + \frac{m_{(Y)}}{F_{(Y)}} = m_2.$$

Решая полученное уравнение совместно с первым, получаем значения m_X и m_Y , затем, используя уравнение $\omega, \% = \frac{m \cdot F}{m_0} \cdot 100$, определяем процентное содержание каждого из компонентов.

Расчет величины навески

Величина навески анализируемого вещества зависит от мольной доли определяемого компонента, массы осаждаемой и гравиметрической

форм, чувствительности весов и содержания определяемого компонента в гравиметрической форме. Расчет величины навески (г) для выполнения одного определения проводят, воспользовавшись формулой

$$m_0 = \frac{m \cdot F}{\omega} \cdot 100,$$

где m_0 – масса навески, г; m – масса гравиметрической формы, г; ω – массовая доля определяемого компонента в образце, %; F – гравиметрический фактор.

Таким образом, произведение массы гравиметрической формы и гравиметрического фактора есть масса определяемого компонента.

Масса гравиметрической формы определяется погрешностью весов и оптимальной массой осаждаемой формы. Погрешность аналитических весов составляет $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г.

В зависимости от структуры осадка оптимальная масса осаждаемой формы может колебаться в следующих интервалах:

аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	0,07–0,10 г
кристаллический, легкий (CaCO_3)	0,10–0,15 г
кристаллический, тяжелый (BaSO_4)	0,20–0,40 г
кристаллический, очень тяжелый (PbSO_4 , AgCl)	до 0,50 г

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадка оказывают:

- *концентрация осадителя,*
- *температура,*
- *концентрация посторонних солей.*

Количественным критерием полноты осаждения является молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком ($\approx 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Избыток осадителя (его концентрация) должен быть в 1,5 раза больше, чем по уравнению реакции. Однако чрезмерно большой избыток осадителя тоже нежелателен, т. к. это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования, кроме того, избыток осадителя увеличивает загрязнение осадка.

Благоприятным условием образования осадка является *низкая температура.*

Для достижения полноты осаждения *нежелательны посторонние электролиты*, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка.

Осадки бывают кристаллические и аморфные.

Условия образования кристаллических осадков

- осаждение ведут из разбавленных растворов разбавленным раствором осадителя;

- раствор нагревают до кипения;
- осадитель прибавляют по каплям;
- в раствор добавляют кислоту (повышая растворимость осадка);
- осадок оставляют на время с основным раствором.

Условия образования аморфных осадков

- осаждение ведут из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя;
- раствор нагревают не до кипения, 50–60 °С ;
- осадитель прибавляют быстро;
- в раствор добавляют электролит, интенсивно перемешивая раствор;
- осадок не оставляют на время с основным раствором, сразу фильтруют.

Примеры решения задач по теме 2

1. Каково содержание оксида кальция в известняке (%), если при определении кальция из навески 0,4000 г получено 0,4340 г сульфата кальция?

Решение. Находим гравиметрический фактор, отражающий содержание определяемого компонента CaO в гравиметрической форме CaSO₄:

$$F = \frac{M_{(\text{CaO})}}{M_{(\text{CaSO}_4)}} = \frac{56.08}{136.14} = 0.4149.$$

Рассчитываем теперь массовую долю CaO в известняке:

$$\omega_{(\text{CaO})} = \frac{m_{(\text{CaSO}_4)} \cdot F}{m_{\text{образца}}} \cdot 100 = \frac{0,4340 \cdot 0,4119}{0,4000} \cdot 100 = 44,69\%.$$

2. Навеску алюминиевого сплава массой 0,1425 г растворили в колбе вместимостью 200,00 мл. Из 20,00 мл этого раствора получили осадок оксихинолината алюминия $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ массой 0,2012 г. Вычислить массовую долю (%) алюминия в сплаве.

Решение. Для расчета используем уравнение

$$\omega, \% = \frac{m \cdot F}{m_0} \cdot 100 \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

которое с учетом условий задачи принимает вид

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3} \cdot \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3}}}{m_{\text{сплава}}} \cdot 100 \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}.$$

Подставляя числовые значения, находим массовую долю алюминия в сплаве:

$$\omega_{\text{Al}} = \frac{0.2012 \cdot \frac{26.9815}{459.44}}{0.1425} \cdot 100 \cdot \frac{200.00}{20.00} = 82.91\%$$

3. Сколько миллилитров 5%-го раствора нитрата серебра необходимо для осаждения хлорида серебра из 200,00 мл 0,01 М раствора соляной кислоты?

Решение. Вычисляем стехиометрическое количество нитрата серебра по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$. Рассчитаем массу 200,00 мл 0,01 М соляной кислоты по следующей формуле: $m = M \cdot V \cdot C = 36,5 \text{ (г/моль)} \cdot 0,20 \text{ (л)} \cdot 0,01 \text{ (моль/л)} = 0,0730 \text{ г}$. Вычислим массу нитрата

та серебра: $m_{(\text{AgNO}_3)} = \frac{M_{(\text{AgNO}_3)}}{M_{(\text{HCl})}} \cdot m_{(\text{HCl})} = \frac{170}{36.5} \cdot 0.073 = 0.3400$. Учитывая при-

ближенный характер расчетов, принимаем плотность 5%-го раствора нитрата серебра равной единице и находим по пропорции $V_{(\text{AgNO}_3)}$:

В 100 г (мл) раствора содержится	5,0 г AgNO_3
В x г (мл) —	0,3400 г AgNO_3

Таким образом, $V_{(\text{AgNO}_3)} = \frac{0.3400}{5} \cdot 100 = 6.80 \text{ мл}$.

4. При добавлении нитрата серебра к навеске 0,2000 г смеси этилхлорида и этилбромиды получено 0,4023 г осадка. Вычислить процентное содержание обоих соединений в смеси.

Решение. При добавлении AgNO_3 к смеси этилхлорида и этилбромиды выпадает смесь хлорида и бромиды серебра. Составим систему уравнений, обозначив этилхлорид через X , а этилбромид — через Y :

$$\begin{aligned} m_X + m_Y &= 0,2000, \\ m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgBr}} &= 0,4023. \end{aligned}$$

Выразим массы хлорида и бромиды серебра через массы X и Y и соответствующие гравиметрические факторы

$$m_X \cdot \frac{M_{(\text{AgCl})}}{M_{(X)}} + m_Y \cdot \frac{M_{(\text{AgBr})}}{M_{(Y)}} = m_2 \quad \text{или} \quad m_X \cdot 2.2215 + m_Y \cdot 1.7232 = 0.4023.$$

Выразим m_Y из уравнения $m_X + m_Y = 0,2000$:

$$m_Y = 0,2000 - m_X.$$

Подставим его в уравнение $m_X \cdot 2.2215 + m_Y \cdot 1.7232 = 0.4023$, получаем

$$m_X \cdot 2.2215 + (0.2000 - m_X) \cdot 1.7232 = 0.4023.$$

Преобразуя, получаем

$$0,4983 \cdot m_X + 0,3425 = 0,4023; \quad m_X = 0,1200 \text{ г}.$$

Отсюда

$$\omega_X = 0,1200 \cdot 100 / 0,2000 = \mathbf{60,00 \%}.$$

Учитывая, что $m_Y = 0,2000 - 0,1200 = 0,0800 \text{ г}$, получаем

$$\omega_Y = 0,0800 \cdot 100 / 0,2000 = \mathbf{40,00 \%}.$$

Тема 3

Расчет pH растворов кислот, оснований, солей и буферных растворов

Кислотно-основные реакции – частный случай равновесия в гомогенной системе, поэтому расчеты равновесных концентраций компонентов реакции основаны на использовании закона действующих масс и условиях материального баланса. Кислотность раствора является главным фактором, влияющим на протекание химических реакций. Характеризует кислотность водородный показатель (pH) – отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода ($pH = -\lg a_{H^+}$). В приближенных расчетах коэффициенты активности принимаются равными единице, тогда: $pH = -\lg [H^+]$, где p – символ отрицательного десятичного логарифма ($pX = -\lg X$).

Если прологарифмировать ионное произведение воды $K_w = [H^+][OH^-]$, то получается $pK_w = pH + pOH$. Это уравнение справедливо для процессов, происходящих при комнатной температуре.

Таким образом, для расчета pH в исследуемом растворе нужно определить концентрацию ионов водорода $[H^+]$.

Известно, что кислоты и основания бывают сильные (диссоциированы в растворе практически нацело) и слабые (диссоциированы незначительно).

$[H^+]$ в растворе **сильной кислоты** равна концентрации этой сильной кислоты. Следовательно, $pH = -\lg C_K$.

В растворе **сильного основания** вычисляют концентрацию OH^- -ионов.

$[OH^-]$ в растворе сильного основания равна концентрации этого сильного основания. Следовательно, $pOH = -\lg C_{осн.}$, $pH = 14 - pOH$.

Для расчета pH растворов **слабых кислот** следует учитывать степень

диссоциации слабой кислоты $h = \sqrt{\frac{K_{HA}^a}{C_{HA}}} \cdot 100 (\%)$, где K_{HA}^a – константа диссоциации слабой кислоты; C_{HA} – концентрация слабой кислоты.

Если степень диссоциации кислоты мала ($h < 5 \%$), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации. Тогда $[H^+] = \sqrt{K_{HA}^a \cdot C_{HA}}$.

В разбавленных растворах кислот ($C < 10^{-4} M$) следует учитывать диссоциацию растворителя, поэтому расчет концентрации ионов водорода ведут по формуле $[H^+] = \sqrt{K_{HA}^a \cdot C_{HA} + K_w}$.

Если степень диссоциации кислоты $h > 5 \%$, то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты не равна ее общей концентрации. Тогда $[H^+] = \frac{-K_{HA}^a + \sqrt{(K_{HA}^a)^2 + 4K_{HA}^a \cdot C_{HA}}}{2}$.

Для расчета pH растворов **слабых оснований** следует учитывать степень диссоциации слабого основания ($h = \sqrt{\frac{K_B^b}{C_B}} \cdot 100$ (%), где K_B^b – константа диссоциации слабой кислоты; C_B – концентрация слабой кислоты).

Если степень диссоциации основания мала ($h < 5$ %), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна его общей концентрации. Тогда $[OH^-] = \sqrt{K_B^b \cdot C_B}$. Далее идет расчет $pOH = -\lg[OH^-]$ и $pH = 14 - pOH$.

Если степень диссоциации основания $h > 5$ %, то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания не равна его общей концентрации. Тогда

$$[OH^-] = \frac{-K_B^b + \sqrt{(K_B^b)^2 + 4K_B^b \cdot C_B}}{2}.$$

Далее идет расчет $pOH = -\lg[OH^-]$ и $pH = 14 - pOH$.

Водородный показатель раствора также можно рассчитать, используя ионное произведение воды, подставляя найденную концентрацию OH^- -ионов:

$$[H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]}, \quad pH = -\lg[H^+].$$

Расчет pH раствора **соли**, образованной *сильным основанием* и *слабой кислотой*, следует вести по формуле $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{соли}}{K_{HA}^a}}$; где K_W – ионное произведение воды ($K_W = 10^{-14}$ при 25 °C). Далее рассчитывают $pOH = -\lg[OH^-]$ и $pH = 14 - pOH$.

Расчет pH раствора **соли**, образованной *сильной кислотой* и *слабым основанием*, ведут по формуле $[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{соли}}{K_B^b}}$; где K_W – ионное произведение воды ($K_W = 10^{-14}$ при 25 °C). $pH = -\lg[H^+]$.

Расчет pH раствора **соли**, образованной *слабой кислотой* и *слабым основанием*, следует вести по формуле $[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{HA}^a}{K_B^b}}$; где K_W – ионное произведение воды ($K_W = 10^{-14}$ при 25 °C). $pH = -\lg[H^+]$.

Расчет pH раствора **соли**, образованной *сильным основанием* и *слабой двухосновной кислотой*, следует вести по формуле $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{соли}}{K_{HA(2)}^a}}$; где K_W – ионное произведение воды ($K_W = 10^{-14}$ при 25 °C); $K_{HA(2)}^a$ – константа

диссоциации слабой кислоты по второй ступени, если $K_{HA(2)}^a \ll K_{HA(1)}^a$. Далее рассчитывают $pOH = -\lg[OH^-]$ и $pH = 14 - pOH$.

Для поддержания постоянного значения рН используют **буферный раствор**. Он состоит из смеси слабой кислоты HA и сопряженного основания A^- . В буферном растворе сосуществуют равновесия $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$ и $A^- + H_2O = HA + OH^-$, подавляющие друг друга при достаточно высоких концентрациях C_{HA} и C_{A^-} , поэтому можно считать, что $[HA] = C_{HA}$ и $[A^-] = C_{A^-}$. Используя выражение для K_{HA}^a и пренебрегая вкладом $[H_3O^+]$ за счет диссоциации воды, получаем для расчета концентрации ионов водорода в буферном растворе:

$$[H^+] = K_{HA}^a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}.$$

Для буферного раствора, состоящего из слабого основания и сопряженной ему кислоты, концентрацию ионов водорода вычисляют по формуле $[H^+] = \frac{K_w \cdot C_{HB^+}}{K_b \cdot C_B}$, где C_B и C_{HB^+} – концентрации слабого основания и его соли соответственно.

Важной характеристикой буферного раствора является буферная емкость. Добавление сильного основания (кислоты) к буферному раствору его рН может изменяться при изменении концентрации кислоты и сопряженного основания. Уравнение материального баланса для смеси одноосновной кислоты HA и сопряженного основания A^- выглядит следующим образом: $[HA] + [A^-] = C_{буф}$.

Если к буферному раствору добавляется сильное основание, то буферную емкость представляют в виде $\pi = \frac{dC_{осн}}{dpH}$; если к буферному раствору добавляется сильная кислота, то буферную емкость представляют в виде $\pi = -\frac{dC_{кисл}}{dpH}$. Зная концентрации слабой кислоты и ее соли, буферную

емкость можно рассчитать следующим образом: $\pi = 2,303 \frac{C_{HA} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} + C_{A^-}}$.

Примеры решения задач по теме 3

1. *Рассчитайте pH 0,10 М раствора уксусной кислоты.*

Решение. Рассчитываем степень диссоциации 0,10 М уксусной кислоты, предварительно найдя в справочнике константу диссоциации данной слабой кислоты:

$$h = \sqrt{\frac{K_{HA}^a}{c_{HA}}} \cdot 100, \%; \quad h = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} \cdot 100 = 1,32\%.$$

Так как рассчитанная степень диссоциации кислоты меньше 5 %, то расчет концентрации ионов водорода ведем по следующей формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}^a \cdot c_{HA}}; \quad [H^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

Далее считаем $pH = -\lg[H^+]$.

pH 0,1 М раствора уксусной кислоты равно $-\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,32 = 2,88$.

2. *Рассчитайте pH 0,10 М раствора аммиака.*

Решение. Рассчитываем степень диссоциации 0,10 М раствора аммиака:

$$h = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} \cdot 100 = 1,32\%.$$

Так как вычисленная степень диссоциации водного раствора аммиака меньше 5 %, то расчет концентрации OH^- -ионов ведем по следующей формуле $[OH^-] = \sqrt{K_B^b \cdot c_B}$; $[OH^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Далее считаем $pOH = -\lg[OH^-]$. $pOH = -\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,32 = 2,88$. Отсюда $pH = 14 - pOH = 14 - 2,88 = 11,12$.

3. *Рассчитайте pH 0,1 М раствора ацетата натрия*

Решение. Рассчитываем pH соли, образованной слабой уксусной кислотой и сильным основанием NaOH по формуле $[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{соли}}{K_{HA}^a}}$.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \quad pOH = -\lg[OH^-] = 5 - (-0,12) = 5,12.$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 5,12 = 8,88.$$

4. *Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия.*

Решение. Концентрацию ионов водорода в ацетатном буферном растворе рассчитываем по формуле

$$[H^+] = K_{HA}^a \cdot \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}.$$

Получаем $[H^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,10}{0,10} = 1,75 \cdot 10^{-5} M$. $pH = -\lg[H^+] = 5 - \lg 1,75 = 4,76$.

5. Рассчитайте буферную емкость раствора, состоящего из 0,05 М водного раствора аммиака и 0,10 М хлорида аммония.

Решение. Буферную емкость данного раствора вычисляем по формуле

$$\pi = 2,303 \frac{C_B \cdot C_{BH^+}}{C_B + C_{BH^+}}.$$

Таким образом,

$$\pi = 2,303 \frac{0,05 \cdot 0,10}{0,05 + 0,10} = 0,077.$$

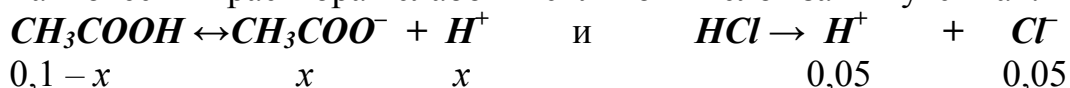
6. Вычислить pH раствора, полученного при смешении 100 мл 0,20 М раствора уксусной кислоты и 100 мл 0,10 М раствора соляной кислоты.

Решение. После смешения растворов концентрации соляной и уксусной кислоты можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$C_{(CH_3COOH)} = \frac{C_{исх(CH_3COOH)} \cdot V_{(CH_3COOH)}}{V_{смеси}} = 0,2 \cdot 100 / 200 = 0,10 \text{ моль/л};$$

$$C_{(HCl)} = \frac{C_{исх(HCl)} \cdot V_{(HCl)}}{V_{смеси}} = 0,1 \cdot 100 / 200 = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Равновесия в растворах слабой и сильной кислот запишутся так:



Равновесие уравнения $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ характеризуется константой диссоциации, равной

$$K_{HA}^a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Равновесная концентрация ионов водорода в растворе, содержащем смесь сильной и слабой кислот, складывается из суммы $(0,05 + x)$.

Подставляя равновесные концентрации в выражение константы, получаем

$$K_{HA}^a = \frac{x \cdot (0,05 + x)}{0,1 - x} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Можно полагать, что $x \ll 0,05$, тогда $0,05 + x \approx 0,05$ и $0,1 - x \approx 0,1$. Упрощаем последнее уравнение:

$$K_{HA}^a = \frac{0,05 \cdot x}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

следовательно, $x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{H}^+] = x + 0,05 = 3,48 \cdot 10^{-5} + 0,05 \approx 0,05$ моль/л. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,05 = 1,30$.

Тема 4

Титриметрические методы анализа.

Кислотно-основное титрование

Титриметрия – метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реактива известной концентрации (титранта), затраченного на химическую реакцию с определяемым веществом. Процесс постепенного приливания раствора титранта к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*. По способу приготовления различают *первичные* и *вторичные стандартные растворы (титранты)*. Первичный стандартный раствор готовят либо растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя, либо с помощью фиксаналов – точно отвешенных масс твердых веществ или точно отмеренных объемов их растворов, помещенных в запаянные стеклянные ампулы. Вторичный стандартный раствор получают следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к требуемой, и определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

При титровании расходуется количество реагента, химически эквивалентное определяемому веществу, т. е. точно отвечающее стехиометрии реакции. Конец реакции называют точкой стехиометричности или точкой эквивалентности (ТЭ). Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка называется конечной точкой титрования (КТТ).

По способу выполнения различают *прямое, обратное титрование и титрование заместителя*. При прямом титровании титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. В случае обратного титрования к определяемому веществу добавляют заведомый избыток титранта, реагирующего с исследуемым веществом в стехиометрическом количестве, проводят реакцию до конца, а затем количество непрореагировавшего титранта оттитровывают другим стандартным раствором. Этот способ используют, если скорость прямой реакции мала или не удастся подобрать индикатор.

Если реакция нестехиометрична или протекает очень медленно, применяют способ титрования заместителя. К анализируемому раствору добавляют вспомогательный реагент, с которым определяемый компонент

реагирует стехиометрически, а получающийся в эквивалентном количестве продукт реакции (заместитель) оттитровывают подходящим титрантом.

В аналитической химии применяют самые разнообразные способы выражения концентраций, но чаще имеют дело с количеством вещества в определенном объеме. *Молярная концентрация* – отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора (моль/дм³ или моль/л). Однако для расчетов рациональнее выражать концентрацию титранта и титруемого вещества в молях эквивалентов вещества в одном кубическом дециметре (дм³) или в одном литре (л) раствора (*нормальная концентрация*) (моль-экв/л). Молярную концентрацию эквивалента обозначают буквой «С» с указанием эквивалента. Например, $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}$ или $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$.

Эквивалентом называют условную частицу вещества, равноценную одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Например, в реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, которую можно записать в виде $A + b/aB \rightleftharpoons c/aC + d/aD$, условная частица $b/a B$, равноценная одной частице A , называется эквивалентом вещества B в данной реакции. Множитель b/a называют *фактором эквивалентности* вещества B в данной реакции и обозначают $f_{\text{экв}}(B)$. Так как эквивалент вещества зависит от типа реакций, то при использовании молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации) необходимо указывать фактор эквивалентности. *Молярная масса эквивалента* равна молярной массе вещества, умноженной на фактор эквивалентности. Молярная масса вещества численно равна сумме молярных относительных масс атомов, входящих в его состав.

Использование титра (T) является одним из способов выражений концентраций в титриметрическом анализе. Выделяют титр по рабочему веществу A (T_A) и титр вещества A по определяемому веществу B ($T_{A/B}$). Титр по веществу показывает количество граммов вещества, содержащееся в 1 мл рабочего раствора, титр по определяемому веществу – количество граммов определяемого вещества, соответствующее 1 мл рабочего раствора, вычисляются данные титры по формулам

$$T_{(A)} = \frac{C_{(A)} \cdot M_{(A)}}{1000} \text{ (г/мл)} \quad \text{и} \quad T_{(A/B)} = \frac{C_{(A)} \cdot M_{(B)}}{1000} \text{ (г/мл)},$$

где $C(A)$ – концентрация вещества A , моль/л; $M(A, B)$ – молярные массы вещества A и B . Если используются нормальные концентрации, то нужно учитывать молярную массу эквивалента.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1 = n_2$). *Этот закон кратных отношений Дальтона (закон эквивалентов)* служит основой всех количественных расчетов в титриметрии. Так как $n = C \cdot V$, то для любых реагирующих веществ по закону эквивалентов $n_1 = n_2$ или $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$.

Следовательно, если известны концентрация, объем титранта (C_T, V_T) и объем раствора определяемого вещества (V_x), можно найти неизвестную концентрацию определяемого вещества:

$$C_x = \frac{C_T \cdot V_T}{V_x}.$$

Массу вещества в титриметрии рассчитывают, используя формулу

$$m_{(A)} = n_{(A)} \cdot M_{(A)} \quad \text{или} \quad m_{(A)} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)} \cdot M_{(A)}}{1000} \quad (\text{если объем раствора (V) подставляется в мл}).$$

В основе метода **кислотно-основного титрования в водных растворах** лежит протолитическая реакция: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Метод применим для определения концентрации кислот (алкалиметрия), оснований (ацидиметрия), амфолитов. Первичными стандартными растворами для определения концентрации кислот служат растворы декагидрата тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и карбоната натрия (Na_2CO_3); для определения концентрации оснований – щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В качестве вторичных стандартных растворов применяются чаще всего растворы HCl и NaOH .

Примеры решения задач по теме 4

1. Навеску соляной кислоты массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,00 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовано 18,34 мл NaOH . Определить молярную концентрацию раствора NaOH , его титр и титр этого раствора по HCl .

Решение. В соответствии с принципом эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого компонента: $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$. По уравнению реакции $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 1 моль соляной кислоты содержит 1 ион водорода, вступающего в

реакцию со щелочью ($f_3 = 1$). Из уравнения $m_{(A)} = \frac{C_{(A)} \cdot V_{(A)} \cdot M_{(A)}}{1000}$ выража-

ем молярную концентрацию вещества А – соляной кислоты:

$$C_{(\text{HCl})} = \frac{m_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_A \cdot M_A} = \frac{0,6 \cdot 1000}{100 \cdot 36,5} = 0,164 \quad \text{моль/л.} \quad \text{По закону эквивалентов}$$

$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$ находим концентрацию щелочи

$$C_{(\text{NaOH})} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}} = \frac{0,164 \cdot 20,00}{18,34} = 0,179 \quad \text{моль/л.}$$

Титр раствора щелочи и его титр по соляной кислоте рассчитываем по формулам

$$T_{(NaOH)} = \frac{C_{(NaOH)} \cdot M_{(NaOH)}}{1000} = \frac{0,179 \cdot 40,00}{1000} = 0,00716 \text{ г/мл},$$

$$T_{(NaOH/HCl)} = \frac{C_{(NaOH)} \cdot M_{(HCl)}}{1000} = \frac{0,179 \cdot 36,5}{1000} = 0,00653 \text{ г/мл}.$$

2. В 500,00 мл раствора содержится 2,6578 г Na_2CO_3 . Вычислить титр соды и его титр по HCl.

Решение. Согласно уравнению титрования соды $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$ одному молю водорода соответствует условная частица 1/2 (Na_2CO_3), т. е. фактор эквивалентности соды $f_{(Na_2CO_3)} = 1/2$. Из уравнения

$$m_{(A)} = \frac{n_{(A)} \cdot V_{(A)} \cdot M_{\text{Э}(A)}}{1000}$$

выражаем концентрацию соды в моль-экв/л, используя молярную массу эквивалента, равную 1/2 молярной массы соды:

$$n_{(Na_2CO_3)} = \frac{m_{(Na_2CO_3)} \cdot 1000}{V_{(p-pa)} \cdot M_{\text{Э}(Na_2CO_3)}} = \frac{2,6578 \cdot 1000}{500 \cdot 53} = 0,1003 \text{ моль-экв/л}.$$

Титр раствора карбоната натрия и его титр по соляной кислоте рассчитываем по формулам

$$T_{(Na_2CO_3)} = \frac{n_{(Na_2CO_3)} \cdot M_{\text{Э}(Na_2CO_3)}}{1000} = \frac{0,1003 \cdot 53}{1000} = 0,005316 \text{ г/мл},$$

$$T_{(Na_2CO_3/HCl)} = \frac{n_{(Na_2CO_3)} \cdot M_{(HCl)}}{1000} = \frac{0,1003 \cdot 36,5}{1000} = 0,003661 \text{ г/мл}.$$

3. Для определения содержания формальдегида навеску препарата массой 3,017 г обработали 50,00 мл 1,0 М раствора NaOH в присутствии пероксида водорода. При нагревании произошла реакция $HCHO + OH^- + H_2O_2 = HCOO^- + 2H_2O$. При охлаждении избыток щелочи оттитровали 20,12 мл раствора HCl с титром равным 0,03798. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.

Решение. Сущность обратного титрования отражает формула

$$n_{(HCHO)} = n_{(NaOH)} - n_{(HCl)}.$$

С учетом условий задачи выражаем число молей реагирующих веществ:

$$n_{(HCHO)} = \frac{m \cdot \omega_x}{M_{(HCHO)} \cdot 100}; \quad n_{(NaOH)} = \frac{C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{1000}; \quad n_{(HCl)} = \frac{T_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}}{M_{(HCl)}}.$$

Составляем расчетное уравнение:

$$\frac{m \cdot \omega_x}{M_{(HCHO)} \cdot 100} = \frac{C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{1000} - \frac{T_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}}{M_{(HCl)}}.$$

Подставляя числовые значения, получаем

$$\frac{3,017 \cdot \omega_x}{30 \cdot 100} = \frac{1,0 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,03798 \cdot 20,12}{36,5}.$$

Отсюда массовая доля формальдегида $\omega_X = 20,86 \%$.

4. На реакцию смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия, массой 0,4000 г израсходовали 22,00 мл 0,30 М раствора HCl. Вычислить массовую долю (%) карбонатов натрия и калия в смеси.

Решение. Согласно уравнению титрования соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ одному молю водорода соответствует условная частица $\frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{CO}_3)$, т. е. фактор эквивалентности соды $f_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 1/2$. В

точке эквивалентности $n_{(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} + n_{(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)} = n_{(\text{HCl})}$, где

$n_{(\text{HCl})} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{1000}$ – число молей раствора HCl, затраченное на титрова-

ние. Обозначим через ω_X массовую долю Na_2CO_3 в смеси, число молей эквивалентов карбонатов калия и натрия в навеске равно

$$n_{(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{m_{\text{CM}} \cdot \omega_x}{M_{(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot 100} \text{ и } n_{(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)} = \frac{m_{\text{CM}} \cdot \omega_x}{M_{(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)} \cdot 100}.$$

Сочетание этих соотношений дает

$$\frac{m_{\text{CM}} \cdot \omega_x}{M_{(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot 100} + \frac{m_{\text{CM}} \cdot (100 - \omega_x)}{M_{(1/2\text{K}_2\text{CO}_3)} \cdot 100} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{1000}.$$

Подставив числовые значения, получаем

$$\frac{0,4000 \cdot \omega_x}{53 \cdot 100} + \frac{0,4000 \cdot (100 - \omega_x)}{69 \cdot 100} = \frac{0,3000 \cdot 22,00}{1000}.$$

Отсюда массовая доля карбоната натрия 46,12 %, массовая доля карбоната калия равна $100 - 46,12 = 53,88 \%$.