

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
Лектионова
« » 2017 г.



РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия» «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2017

УДК 543.242:543.2446

Составитель: Н. А. Борщ

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Фундаментальная химия и химическая технология»

С.Д. Пожидаева

Равновесия в растворах комплексных соединений и окислительно-восстановительных системах: методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н. А. Борщ, Курск, 2017. 25 с.

Методические указания соответствуют требованиям программы по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА».

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 10.11.2017 г. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1.09 Уч.-изд. л. 0.96 Тираж 30 экз.

Заказ 1807 Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень знаний, академическая и социальная мобильность, профессионализм специалистов, готовность к самообразованию и самосовершенствованию – требование сегодняшнего дня. В связи с этим меняются подходы к планированию, организации учебно-воспитательной работы, в том числе и самостоятельной работы студентов.

Прежде всего, это касается изменения характера и содержания учебного процесса, переноса акцента на самостоятельный вид деятельности, который является не просто самоцелью, а средством достижения глубоких и прочных знаний, инструментом формирования у студентов активности и самостоятельности.

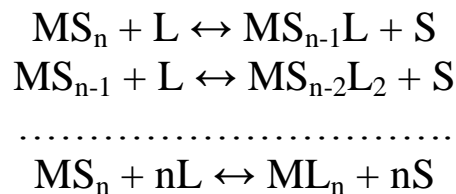
Цель методических рекомендаций - повышение эффективности учебного процесса, в том числе практической самостоятельной работы, в которой студент становится активным субъектом обучения, что означает:

- способность занимать в обучении активную позицию;
- готовность мобилизовать интеллектуальные и волевые усилия для достижения учебных целей;
- умение проектировать, планировать и прогнозировать учебную деятельность;
- привычку инициировать свою познавательную деятельность на основе внутренней положительной мотивации;
- осознание своих потенциальных учебных возможностей и психологическую готовность составить программу действий по саморазвитию.

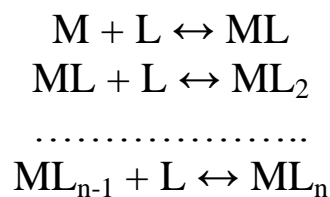
Данные методические указания по выполнению практической и самостоятельной работы студентов предназначены для углубленного изучения дисциплины «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» в аудиторное и внеаудиторное время.

1 РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ионы металлов в растворе всегда сольватированы, поэтому образование комплексов следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя (воды) (S) во внутренней координационной сфере сольватного (гидратного) комплекса и молекулы или иона лиганда (L):



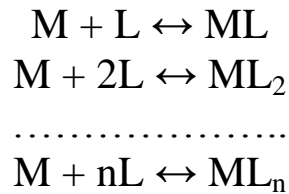
В разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, не всегда известно число молекул растворителя, сольватирующего ион, поэтому реакции комплексообразования обычно записывают в следующем виде:



Такие равновесия образования комплексов называют ступенчатыми и характеризуют термодинамическими ступенчатыми константами устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned} K_1^0 &= a_{ML} / a_M a_L \\ K_2^0 &= a_{ML_2} / a_M a_L \\ &\dots\dots\dots \\ K_n^0 &= a_{ML_{n-1}} / a_{ML_{n-1}} a_L \end{aligned}$$

Реакции комплексообразования можно описать также суммарными равновесиями:



и охарактеризовать соответствующими суммарными (общими) константами устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned}
 \beta_1^0 &= K_1^0 = a_{ML} / a_M a_L \\
 \beta_2^0 &= K_1^0 K_2^0 = a_{ML_2} / a_M a_L^2 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \beta_n^0 &= K_1^0 K_2^0 \dots K_n^0 = a_{ML_n} / a_M a_L^n
 \end{aligned}$$

Если ионная сила раствора отлична от нуля, используют соответствующие реальные константы устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned}
 K_i &= [ML_i] / [ML_{i-1}][L] = K_i^0 f_{ML_{i-1}} f_L / f_{ML_i} \\
 \beta_i &= [ML_i] / [M][L]^i = \beta_i^0 f_M f_L^i / f_{ML_i}
 \end{aligned}$$

Зная константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно в общем виде рассчитать молярную долю (*степень образования*) иона металла и любого комплексного соединения в растворе:

$$\alpha = [ML_i] / C_M = \beta_i [L]^i / \sum_{i=0}^n \beta_i [L]^i$$

Используя уравнение материального баланса, а также степень образования, можно рассчитать равновесные концентрации любых частиц в растворах комплексных соединений. Для упрощения расчетов принимают ряд допущений.

1. Равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации, если лиганд находится в большом избытке по отношению к иону металла.
2. При избыточной концентрации иона металла можно считать, что доминирующим является монолигандный комплекс.
3. В разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений при отсутствии больших концентраций лиганда маловероятно присоединение более чем одного или двух лигандов.

При протекании конкурирующих реакций с участием иона металла или лиганда устойчивость комплекса характеризуют *условными* константами устойчивости (в этих случаях обычно используют общие константы):

$$\beta_i^{\circ} = \frac{[ML_i]}{c_M^{\circ}(c_L^{\circ})^i} = \beta_i a_M (a_L)^i = \beta_i^{\circ} a_M a_L^i \frac{\gamma_{M} \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}},$$

где c_M° и c_L° — общие концентрации всех форм металла и лиганда, несвязанных в комплексе ML_i .

Наиболее распространенные конкурирующие реакции, в которых может участвовать лиганд, — кислотно-основные (протонизация); ион металла может участвовать в реакциях образования комплексов с другими лигандами (X), присутствующими в системе. Следовательно, условные константы устойчивости комплексов зависят от pH и состава раствора. В тех случаях, когда в условиях задач не приведены данные для расчета ионной силы раствора, принимают, что $\beta^{\circ} \approx \beta$ и рассчитывают только молярные доли. Молярные доли (α -коэффициенты) вычисляют как:

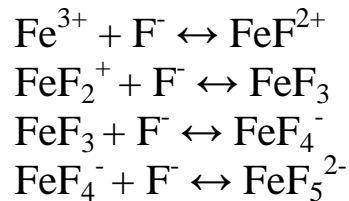
$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M^{\circ}} = \frac{1}{\sum_0^q \beta_q [X]^q},$$

$$\alpha_L = \frac{[L]}{c_L^{\circ}} =$$

$$= \frac{K_{\alpha,1} K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{\alpha,1} + \dots + [H^+] K_{\alpha,1} K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n-1} + K_{\alpha,1} K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n}}$$

Решения типовых задач

Пример 1. Рассчитайте степень образования комплекса FeF_3 , если известно, что равновесная концентрация фторид-иона в растворе равна 0.0100 М. В результате взаимодействия Fe^{3+} и F^- в растворе образуются следующие комплексные соединения:



В справочнике [1] приведены значения констант устойчивости фторидных комплексов железа: $\beta_1 = 1.10 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 5.50 \cdot 10^{10}$; $\beta_3 = 5.50 \cdot 10^{13}$; $\beta_4 = 5.50 \cdot 10^{15}$; $\beta_5 = 1.26 \cdot 10^{16}$.

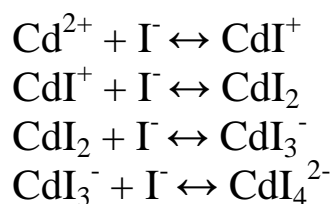
Решение. Степень образования комплекса FeF_3 равна:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{FeF}_3]}{C_{\text{Fe}}} = \frac{\beta_3 [\text{F}^-]^3}{\sum_{i=0}^5 \beta_i [\text{F}^-]^i} =$$

$$\begin{aligned}& \frac{\beta_3 [\text{F}^-]^3}{(1 + \beta_1 [\text{F}^-] + \beta_2 [\text{F}^-]^2 + \beta_3 [\text{F}^-]^3 + \beta_4 [\text{F}^-]^4 + \beta_5 [\text{F}^-]^5)} = \\ & \frac{5.50 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3}{(1 + 1.10 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 5.50 \cdot 10^{10} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2 + \\ & 5.50 \cdot 10^{13} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^3 + 5.50 \cdot 10^{15} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^4 + 1.26 \cdot 10^{16} \cdot (1 \cdot 10^{-2})^5)} = 0.47\end{aligned}$$

Пример 2. Какой комплекс преобладает в растворе, содержащем 0.0500 М кадмия (II) и 2.0 М йодида калия? Константы устойчивости йодидных комплексов кадмия равны: $\beta_1 = 1.91 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 2.69 \cdot 10^3$; $\beta_3 = 3.09 \cdot 10^4$; $\beta_4 = 2.57 \cdot 10^5$.

Решение. В растворе, содержащем нон кадмия и йодид-ион, устанавливаются следующие равновесия:



Рассчитаем молярные доли всех частиц, присутствующих в растворе, принимая, что $[\text{I}] = C_{\text{I}} = 2 \text{ М}$, так как $C_{\text{I}} \gg C_{\text{Cd}}$:

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= [\text{Cd}]/C_{\text{Cd}} = 1/(1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4) = \\ &= 1/(1 + 1.91 \cdot 10^2 \cdot 2 + 2.69 \cdot 10^3 \cdot 2^2 + 3.09 \cdot 10^4 \cdot 2^3 + 2.57 \cdot 10^5 \cdot 2^4) = 2.3 \cdot 10^{-7} \\ \alpha_1 &= [\text{CdI}]/C_{\text{Cd}} = \beta_1[\text{I}^-]\alpha_0 = 1.91 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 8.8 \cdot 10^{-5} \\ \alpha_2 &= [\text{CdI}_2]/C_{\text{Cd}} = \beta_2[\text{I}^-]^2\alpha_0 = 2.69 \cdot 10^3 \cdot 2^2 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 2.5 \cdot 10^{-3} \\ \alpha_3 &= [\text{CdI}_3]/C_{\text{Cd}} = \beta_3[\text{I}^-]^3\alpha_0 = 3.09 \cdot 10^4 \cdot 2^3 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 5.7 \cdot 10^{-2} \\ \alpha_4 &= [\text{CdI}_4]/C_{\text{Cd}} = \beta_4[\text{I}^-]^4\alpha_0 = 2.57 \cdot 10^5 \cdot 2^4 \cdot 2.3 \cdot 10^{-7} = 94.6 \cdot 10^{-2}.\end{aligned}$$

Таким образом, в растворе преобладает комплекс $[\text{CdI}_4^{2-}]$.

Пример 3. Рассчитайте равновесную концентрацию комплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ в 0.0200 М растворе нитрата свинца в присутствии 1.00 М NaOH $\beta_1 = 7.94 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 6.31 \cdot 10^{10}$; $\beta_3 = 2.00 \cdot 10^{11}$.

Решение. Уравнение материального баланса для раствора, содержащего ионы Pb^{2+} и OH^- имеет вид:

$$C_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-].$$

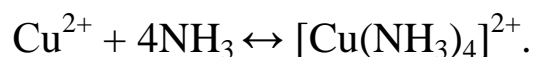
Преобразуем это уравнение таким образом, чтобы уравнение таким образом, чтобы в нем неизвестной осталась величина $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$. Для этого выразим концентрации всех других частиц, используя константы устойчивости $\beta_1, \beta_2, \beta_3$:

$$\begin{aligned}C_{\text{Pb}} &= \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{\beta_2[\text{OH}^-]^2} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]\beta_1}{\beta_2[\text{OH}^-]} + [\text{Pb}(\text{OH})_2] \\ &+ \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]\beta_3}{\beta_2} \\ &= [\text{Pb}(\text{OH})_2] \left(\frac{1}{\beta_2[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[\text{OH}^-]} + 1 + \frac{[\text{OH}^-]\beta_3}{\beta_2} \right);\end{aligned}$$

$$[\text{Pb}(\text{OH})_2] = \frac{0.0200}{\frac{1}{6.31 \cdot 10^{10}} + \frac{7.94 \cdot 10^6}{6.31 \cdot 10^{10}} + 1 + \frac{2.0 \cdot 10^{11}}{6.31 \cdot 10^{10}}} = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Пример 4. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в растворе, 1 л которого содержит 0.1000 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 2.0 моль аммиака.

Решение. При столь значительном избытке лиганда – аммиака – все ионы меди связываются в комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Равновесие образования этого комплекса, которое можно описать суммарным уравнением:



характеризуется константой устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 1.1 \cdot 10^{12}$$

В указанных условиях можно принять, что $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = C_{Cu} = 0.1000$ М. $[NH_3] = C_{NH_3} - 4C_{Cu} = 2.0 - 4 \cdot 0.1000 = 1.60$ М. Равновесную концентрацию ионов меди рассчитывают по формуле:

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{\beta_4(C_{NH_3} - 4C_{Cu})^4} = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ М}$$

Пример 5. Сколько молей NH_4SCN необходимо ввести в 1 л $5.0 \cdot 10^{-5}$ $Hg(NO_3)_2$, чтобы снизить концентрацию ионов ртути (II) до $1.0 \cdot 10^{-11}$ М счет образования комплексных ионов $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ ($\beta_4 = 5.90 \cdot 10^{19}$).

Решение. Реакция образования комплекса $Hg^{2+} + 4SCN^- \leftrightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}$ характеризуется константой его устойчивости:

$$\beta_4 = \frac{[Hg(SCN)_4]^{2-}}{[Hg^{2+}][SCN^-]^4} = 5.9 \cdot 10^{19}$$

$$[SCN^-] = \sqrt[4]{\frac{[Hg(SCN)_4]^{2-}}{[Hg^{2+}]\beta_4}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5.9 \cdot 10^{19}}} \\ = 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$C_{SCN} = [SCN^-] + 4[Hg(SCN)_4]^{2-} = 5.4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \\ = 7.4 \cdot 10^{-4} = \text{моль.}$$

Пример 6. Рассчитайте максимальное значение рН, при котором в 0.0200 М растворе $Cd(NO_3)_2$ 99.0% кадмия находится в составе аквакомплекса, а 1 % – в составе гидроксокомплекса $[Cd(OH)]^+$ ($\lg \beta_1 = 4.3$).

Решение. Составим уравнение материального баланса:

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(OH)]^+$$

Из условия задачи известно, что $[Cd^{2+}] = 2.0 \cdot 10^{-2} \cdot 0.99 = 1.98 \cdot 10^{-2}$ М, а $[Cd(OH)]^+ = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М.

Константа устойчивости присутствующего в растворе гидроксокомплекса кадмия:

$$\beta_4 = \frac{[Cd(OH)]^+}{[Cd^{2+}][OH^-]} = 1.99 \cdot 10^4.$$

Отсюда

$$[OH^-] = \frac{[Cd(OH)]^+}{[Cd^{2+}] \cdot \beta_1} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1.99 \cdot 10^4 \cdot 1.98 \cdot 10^{-2}} = 5.1 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

$$\lg[OH^-] = -6.3; \text{pH} = 7.7.$$

Пример 7. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса магния с ЭДТА (MgY^{2-}) при pH 5.00, если константа устойчивости его равна $4.90 \cdot 10^8$, а $K_{\alpha,1}K_{\alpha,2}K_{\alpha,3}K_{\alpha,4}$ — константы кислотности ЭДТА, равны $1.0 \cdot 10^{-2}$; $2.1 \cdot 10^{-3}$; $6.9 \cdot 10^{-7}$; $5.5 \cdot 10^{-11}$, соответственно.

Решение. Для расчета УСЛОВНОЙ константы устойчивости комплексоната магния при pH 5.0 необходимо учесть протекание конкурирующей реакции протонизации лиганда. Для этого вычислим молярную долю α_Y при pH 5 по формуле:

$$\alpha_Y = \frac{K_{\alpha,1}K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n}}{[H^+]^n + [H^+]^{n-1}K_{\alpha,1} + \dots + [H^+]K_{\alpha,1}K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n-1} + K_{\alpha,1}K_{\alpha,2} \dots K_{\alpha,n}}$$

$$= 3.5 \cdot 10^{-7}$$

Условная константа устойчивости MgY^{2-} связана с табличной константой устойчивости следующим образом:

$$\beta' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]c_Y} = 4.9 \cdot 10^8 \alpha_Y^{4-}$$

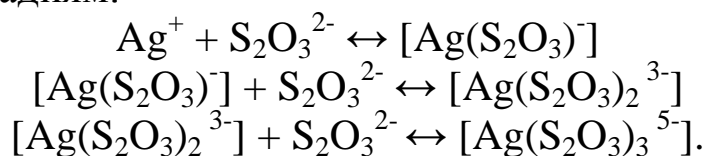
Следовательно, условная константа устойчивости MgY^{2-} при pH 5.0 равна:

$$\beta' = 4.9 \cdot 10^8 \cdot 3.5 \cdot 10^{-7} = 1.7 \cdot 10^2$$

Пример 8. Рассчитайте условную константу устойчивости $[Ag(CN)_2^-]$ в присутствии 0.0030 M $Na_2S_2O_3$ ($\beta_{Ag(CN)_2^-} = 7.08 \cdot 10^{19}$;

$$\beta_{Ag(S_2O_3)^-} = 6.61 \cdot 10^8; \beta_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 2.88 \cdot 10^{13}; \beta_{Ag(S_2O_3)_3^{5-}} = 1.41 \cdot 10^{14}.$$

Решение. Для расчета условной константы устойчивости $[Ag(CN)_2^-]$ в данном случае следует учитывать протекание конкурирующей реакции образования комплекса $[Ag(S_2O_3)_3^{5-}]$ по следующим стадиям:



Составим уравнение материального баланса:

$$\overset{\circ}{c}_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(S_2O_3)^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + [Ag(S_2O_3)_3^{5-}].$$

Рассчитаем молярную долю иона серебра (α_{Ag^+}) в растворе $Na_2S_2O_3$, принимая, что $[S_2O_3^{2-}] = c_{S_2O_3^{2-}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ М:

$$\begin{aligned} \alpha_{Ag^+} &= \frac{[Ag^+]}{c_{Ag}} = \frac{1}{1 + \beta_1[S_2O_3^{2-}] + \beta_2[S_2O_3^{2-}]^2 + \beta_3[S_2O_3^{2-}]^3} = \\ &= \frac{1}{1 + 6.61 \cdot 10^8 \cdot 3 \cdot 10^{-3} + 2.88 \cdot 10^{13} \cdot 9 \cdot 10^{-6} + 1.41 \cdot 10^{14} \cdot 27 \cdot 10^{-9}} = \\ &= 3.8 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Поскольку $\overset{\circ}{\beta}_{Ag(CN)_2^-} = \beta_{Ag(CN)_2^-} \alpha_{Ag^+}$, получим:

$$\overset{\circ}{\beta}_{Ag(CN)_2^-} = 7.08 \cdot 10^{19} \cdot 3.8 \cdot 10^{-9} = 2.7 \cdot 10^{11}.$$

Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитайте условную константу устойчивости $Al(H_2PO_4)$ при рН 6.00. *Ответ:* 1.2.
2. Рассчитайте условную константу устойчивости $[HgBr_4^{2-}]$ в присутствии 0.0010 М КСl. *Ответ:* $2.5 \cdot 10^{14}$.
3. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексоноата кадмия в 0.0100 М растворе KCN. *Ответ:* $2.8 \cdot 10^4$.
4. Рассчитайте равновесную концентрацию Hg(II) в 0.0100 М растворе $Hg(NO_3)_2$ в присутствии 0.0800 М KI. *Ответ:* $5.8 \cdot 10^{-27}$ М.

5. Рассчитайте равновесную концентрацию Ag(I) в растворе, содержащем 0.10 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и 0.50 M NH_3 . *Ответ:* $2.4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.
6. Рассчитайте равновесную концентрацию Cu(I) в 0.6000 M растворе $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$, к которому добавили 0.0050 M раствор цианида калия. *Ответ:* $2.4 \cdot 10^{-24} \text{ M}$.
7. Рассчитайте равновесную концентрацию Co(II) в растворе, содержащем 25.96 г/л хлорида кобальта и 2.8 M аммиака, если считать, что в растворе образуются комплексные ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{2+}$. *Ответ:* $8.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.
8. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)$ в 0.0100 M растворе нитрата кадмия в присутствии 0.50 M оксалата натрия. *Ответ:* $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
9. Рассчитайте равновесные концентрации Ag(I) , $[\text{AgNH}_3]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и NH_3 в растворе, содержащем 0.0500 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. *Ответ:* $3.1 \cdot 10^{-4}$; $1.9 \cdot 10^{-3}$; $4.8 \cdot 10^{-2}$; $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
10. Рассчитайте равновесные концентрации Fe(II) , FeCl^+ , FeCl_2 , Cl^- , получившиеся после растворения в 10 мл 2.0 M соляной кислоты 0.1270 г хлорида железа. *Ответ:* $6.2 \cdot 10^{-3}$; $2.9 \cdot 10^{-3}$; $6.5 \cdot 10^{-2}$; 2.0 M .
11. Рассчитайте концентрацию несвязанного в комплекс никеля в растворе, полученном при смешении 25.0 мл 0.05 M хлорида никеля и 25.0 мл 0.50 M раствора NaOH . *Ответ:* $2.2 \cdot 10^{-11}$.
12. Рассчитайте степени образования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе с равновесной концентрацией аммиака 0.10 M . *Ответ:* 9.8% , 90.0% .
13. Рассчитайте степень образования $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ в растворе, образовавшемся при прибавлении к 0.0010 M раствору кадмия (II) 0.2 M цианида калия. *Ответ:* 98.9% .
14. Сколько молей NaF нужно ввести в 100 мл $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора LaCl_3 при pH 3.00 , чтобы понизить концентрацию La(III) до $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ за счет образования комплекса LaF^{2+} ? *Ответ:* 0.068 моль .

15. Сколько граммов NaOH необходимо для образования $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ из 50.0 мл 0.8 M ZnCl_2 , если концентрация Zn^{2+} в конечном растворе не превышает $1.0 \cdot 10^{-13}$ M. (Мол. масса NaOH = 39.98.) *Ответ:* 7.14 г.

16. Сколько миллилитров 2.0 M раствора NH_3 , необходимо добавить к 200 мл 0.0500 M раствора AgNO_3 , чтобы концентрация иона серебра понизилась до $1.0 \cdot 10^{-5}$ M? *Ответ:* 11.76 мл.

17. Сколько молей KOH необходимо добавить к 1 л 0.0560 M раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы равновесная концентрация ионов $\text{Pb}(\text{II})$ понизилась до $3.5 \cdot 10^{-10}$ M за счет образования $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$? *Ответ:* 0.17 моль.

18. В 1.0 M растворе KSCN содержится 0.0100 M $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$. Сколько миллилитров 2 M раствора KCN надо добавить к 100 мл этого раствора, чтобы концентрация $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ понизилась до $1.0 \cdot 10^{-10}$ M за счет образования комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$? *Ответ:* 3.54 мл.

19. Рассчитайте pH, при котором в растворе, содержащем 0.0100 M FeCl_3 , и 0.1000 M NaH_2PO_4 , 99 % железа (III) находится в виде комплекса $[\text{FeHPO}_4]$. *Ответ:* pH 1.58.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите основные признаки комплексного соединения.
2. Что такое координационное число? Чем определяются максимальное и характеристическое координационные числа? Приведите примеры.
3. Чем определяется дентатность лиганда? Ответ поясните примерами.
4. На каких принципах может быть основана классификация комплексных соединений?
5. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
6. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.

7. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
8. Приведите примеры однородно- и смешанолигандных комплексных соединений.
9. Что такое полиядерные комплексные соединения? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексов.
10. Чем отличаются ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений? Ответ поясните примерами.
11. Назовите факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений. Ответ поясните примерами.
12. Какие комплексы относятся к лабильным, а какие к инертным? Приведите примеры.
13. Что такое хелат? В чем проявляется хелатный эффект? Ответ поясните примерами.
14. Какие соединения называются внутрикомплексными? Приведите примеры.
15. Назовите основные факторы, определяющие реакционную способность органического реагента. Ответ поясните примерами.
16. Чем объясняется окраска комплексов переходных металлов с неокрашенными лигандами?
17. Как можно повысить растворимость органических реагентов?
18. Какие группы металлов преимущественно взаимодействуют с кислород-, азот- и серосодержащими органическими реагентами? Приведите примеры.
19. Какие свойства комплексных соединений имеют наибольшее значение для обнаружения и разделения ионов?
20. Приведите примеры практического использования реакций комплексообразования для разделения катионов.

21. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при определении ионов никеля, кобальта, меди, кадмия.
22. Приведите примеры использования комплексных соединений для определения элементов.

2 РАВНОВЕСИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

2.1 Кривые титрования

В ходе титрования изменяется окислительно-восстановительный потенциал системы, причем в точке эквивалентности происходит его резкое изменение – скачок потенциала. Поэтому для расчета кривой окислительно-восстановительного титрования рассчитывают значения окислительно-восстановительного потенциала в заданных точках.

Расчет потенциала проводят по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}},$$

где E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.312 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл; n – число электронов, принимающих участие в электродном процессе; a_{ox} a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества.

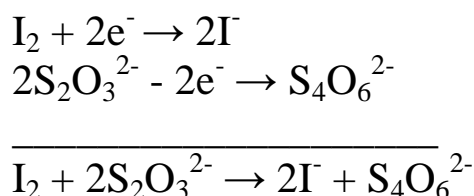
Строго говоря, активности в логарифмическом выражении должны быть возведены в степень, равную стехиометрическому коэффициенту этих веществ в уравнении полуреакции.

До точки эквивалентности потенциал рассчитывают по системе титруемого вещества, а после точки эквивалентности по системе титранта.

Обычно кривые ОВТ строят в координатах $E = f(V)$ и их анализ позволяет определить изменение потенциала раствора вблизи точки эквивалентности, то есть величину скачка на кривой титрования (скачок титрования), и правильно выбрать оптимальный редокс-индикатор для данного титрования.

Пример 1. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала в растворе, полученном при добавлении 50 мл 0.1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ к следующим объемам 0.2 Н раствора I_2 : а) 20 мл; б) 30 мл.

Решение. Запишем уравнение реакции, протекающей при взаимодействии тиосульфата натрия и йода:



и определим факторы эквивалентности всех веществ, участвующих в реакции $f_{\text{ЭКВ}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 1/2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = 1/2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{I}^-) = 1$.

Рассчитаем эквивалентный объем раствора йода:

$$V_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{C(1/2 \text{I}_2)} = \frac{0.1 \cdot 50}{0.2} = 25 \text{ мл}$$

а) данная точка лежит до точки эквивалентности, так как добавлен объем титранта меньше эквивалентного, поэтому значение потенциала рассчитываем по определяемому веществу, т. е. по системе $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E_{\text{тио}}$):

$$E_{\text{тио}} = E_{\text{тио}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

Число моль эквивалентов, образовавшегося в результате реакции тетраионат-иона равно числу моль эквивалентов добавленного йода:

$$n\left(\frac{1}{2}S_4O_6^{2-}\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right) = c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) = 0.2 \cdot 20 \\ = 4 \text{ ммоль.}$$

Так как в уравнение Нернста входят молярные концентрации ионов, то:

$$n(S_4O_6^{2-}) = \frac{1}{2} n\left(\frac{1}{2}S_4O_6^{2-}\right) = \frac{1}{2} \cdot 4 = 2 \text{ ммоль.}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = \frac{n(S_4O_6^{2-})}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{2}{50 + 20} = 0.028 \text{ моль/л}$$

Число ммоль тиосульфата натрия, вступившего в реакцию, равно числу ммоль эквивалентов добавленного йода, тогда число моль и концентрация оставшегося в растворе $S_2O_3^{2-}$ равны:

$$n(S_2O_3^{2-}) = c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) - c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V(I_2) = 5 - 4 = 1 \text{ ммоль}$$

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{1}{50 + 20} = 0.014 \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{тио}} = E_{\text{тио}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = 0.09 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.028}{(0.014)^2} \\ = 0.15 \text{ В}$$

б) данная точка лежит после точки эквивалентности, так как добавлен объем титранта больше эквивалентного, поэтому значение потенциала рассчитываем по титранту, то есть по системе I_2/I^- :

$$E_{\text{йод}} = E_{\text{йод}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

Число ммоль образовавшегося йодид-иона равно исходному числу моль тиосульфата натрия:

$$n(I^-) = n(Na_2S_2O_3) = c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = 0.1 \cdot 50 \\ = 5 \text{ ммоль}$$

$$[I^-] = \frac{n(I^-)}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{5}{50 + 30} = 0.0625 \text{ моль/л}$$

Число ммоль эквивалентов йода, вступившего в реакцию, равно исходному числу ммоль тиосульфата натрия, тогда число моль избыточного йода равно:

$$n(1/2 I_2) = c(1/2 I_2) \cdot V(I_2) - c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = 6 - 5 = 1 \text{ ммоль}$$

Так как в уравнение Нернста входят молярные концентрации ионов, то:

$$n(I_2) = 1/2 n\left(1/2 I_2\right) = 1/2 \cdot 1 = 0.5 \text{ ммоль.}$$

$$[I_2] = \frac{n(I_2)}{V(Na_2S_2O_3) + V(I_2)} = \frac{0.5}{50 + 30} = 0.00625 \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{йод}} = E_{\text{йод}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0.54 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.00625}{(0.0625)^2} = 0.546 \text{ В}$$

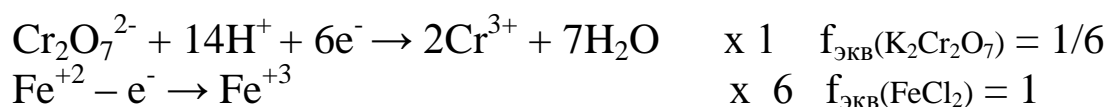
2.2 Количественные расчеты

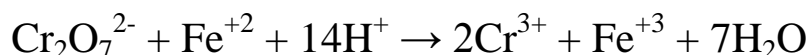
в окислительно-восстановительном титровании

При проведении количественных расчетов следует обратить особое внимание на окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в ходе титрования. Решая конкретную задачу, необходимо написать уравнение реакции и полуреакций, исходя из чего определяют факторы эквивалентности реагирующих веществ. В данном методе помимо прямого и обратного титрования часто используют метод заместительного титрования.

Пример 2. Рассчитать массу железа в 200.0 мл хлорида железа (II), если на титрование 20.00 мл этого раствора израсходовано 25.00 мл раствора бихромата калия, имеющего титр по железу 0.005585 г/мл.

Решение. Напишем соответствующие реакцию и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ:





В данном случае имеет место прямое титрование и по закону эквивалентов можно записать:

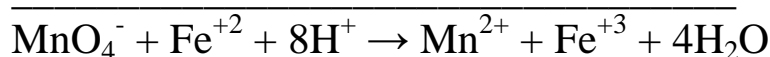
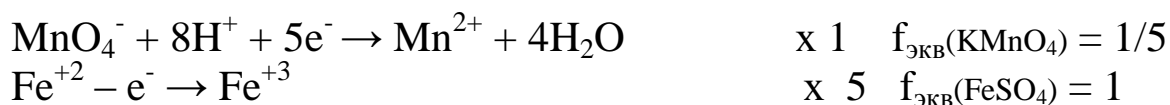
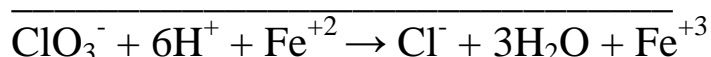
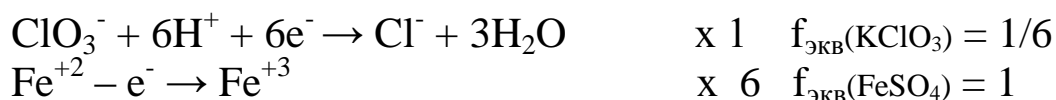
$$n(\text{Fe}) = n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

Тогда с учетом аликвотной части получим:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})} &= \frac{T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(\text{Fe})} \cdot \frac{V_{\text{FeCl}_2}}{V_{\text{аликв}}} = \\ &= 0.005585 \cdot 25.00 \cdot \frac{200}{20} = 1.396 \text{ г} \end{aligned}$$

Пример 3. К 2.5 мл раствора KClO_3 прибавили 25.00 мл 0.1200 М раствора FeSO_4 , избыток которого затем оттитровали 5.00 мл 0.11 Н раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) KClO_3 в растворе, если плотность этого раствора $\rho = 1.0200$ г/мл.

Решение. Напишем соответствующие реакцию и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ:



В данном случае имеет место обратное титрование и закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$n(\text{FeSO}_4) = n(1/6\text{KClO}_3) + n(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$n(1/6\text{KClO}_3) = n(\text{FeSO}_4) - n(1/5\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{m(\text{KClO}_3)}{M(1/6 \text{KClO}_3)} = \frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)}{1000} - \frac{C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

$$m(\text{KClO}_3) = \left[\frac{C(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)}{1000} - \frac{C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \right] M(1/6 \text{KClO}_3)$$

$$= \left[\frac{0.1200 \cdot 25.00}{1000} - \frac{0.1100 \cdot 5.00}{1000} \right] \cdot 1/6 \cdot 122.55 = 0.05818 \text{ г}$$

Массу раствора хлората калия рассчитываем с учетом его плотности:

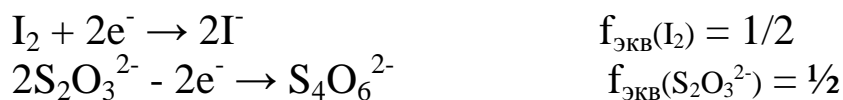
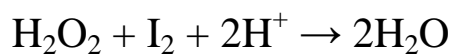
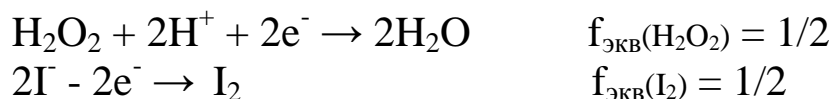
$$m_p = V\rho = 2.50 \cdot 1.020 = 2.55 \text{ г.}$$

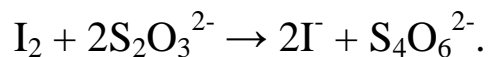
Тогда

$$\omega(\text{KClO}_3) = \frac{m(\text{KClO}_3)}{m_p} \cdot 100 = \frac{0.05818}{2.55} \cdot 100 = 1.96 \%$$

Пример 4. 10 мл пероксида водорода разбавили водой до 200 мл в мерной колбе. К 20.00 мл полученного раствора прибавили избыток раствора йодида калия и подкислили серной кислотой. На титрование выделившегося йода израсходовали 15.65 мл 0.1 М раствора тиосульфата натрия ($K = 0.9800$). Определить массу пероксида водорода в исходном растворе.

Решение. Напишем соответствующие реакцию и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ:





В данном случае имеет место заместительное титрование (по замещению) и по закону эквивалентов можно записать:

$$n(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$n(1/2\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Тогда с учетом аликвотной части получаем:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(1/2\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{аликв}}}$$

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}_2) &= \left[\frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{аликв}}} \right] \cdot M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= \left[\frac{0.1 \cdot 0.98 \cdot 15.65 \cdot 1/2 \cdot 34.015}{1000} \cdot \frac{200.0}{20.0} \right] = 0.2609 \text{ г} \end{aligned}$$

2.3 Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитайте навеску NaNO_2 для приготовления 3 литра раствора его с $T = 0.024321$ г/мл.
2. Рассчитайте навеску KMnO_4 для приготовления 1.5 л раствора его с $T = 0.001616$ г/мл.
3. Рассчитайте навеску KMnO_4 для приготовления 3 л 0.02 н раствора?
4. Рассчитайте навеску кристаллогидрата оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 500 мл 0.1 н раствора?
5. Рассчитайте навеску KMnO_4 , необходимую для приготовления 2.5 л раствора его с $T_{\text{MnO}_4/\text{Fe}} = 0.005585$ г/мл.
6. Рассчитайте навеску бромата калия (М.167) для приготовлений 500 мл 0.02 Н раствора.
7. Рассчитайте навеску дихромата калия (М.294) для приготовления 100 мл 0.1Н раствора.
8. Рассчитайте навеску сульфаниловой кислоты (М.173) для приготовлений 100 мл 0.1Н раствора.
9. Рассчитайте навеску тиосульфата натрия (М.158) для приготовления 200 мл 0.1Н раствора.

10. Рассчитайте навеску х.ч. дихромата калия для приготовления раствора с молярной концентрацией эквивалента 0.05 моль/л в объеме 100 мл (для метода окислительно-восстановительного титрования).
11. Рассчитайте титр 0.1.н раствора бромата калия по мышьяку ($M_3 = 37.4$)
12. Рассчитайте титр 0.1Н раствора йода по аскорбиновой кислоте ($M_3 = 88$)
13. Рассчитайте титр 0.1Н раствора нитрита натрия по новокаину ($M = 272.78$)
14. Рассчитайте титр и титр нитрита натрия по определяемому веществу, если на титрование 25 мл раствора уросульфана ($M = 233.25$) израсходовано 15 мл 0.1 Н раствора NaNO_2 .
15. Рассчитайте титр и эквивалентную концентрацию тиосульфата, если навеску 0.1275 г дихромата калия растворили в воде, добавили избыток йодида калия и выделившийся йод оттитровали 22.85 мл раствора тиосульфата натрия.
16. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента NaNO_2 , если его титр 0.0320 г/мл.
17. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO_4 если на титрование 20 мл раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приготовленного из точной навески (1.2608 г) в мерной колбе на 200 мл было израсходовано 20.3 мл раствора KMnO_4 .
18. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора NaNO_2 по сульфаниловой кислоте ($T_{\text{NaNO}_2/\text{сульф.к-те}} = 1.01732$). Для определения титра NaNO_2 взяли навеску сульфаниловой кислоты массой 0.2 г и растворили её в 10 мл разведенной HCl . Прибавили бромид калия и дистиллированную воду. Общий объем титруемой смеси 80 мл. На титрование этого раствора затратили в среднем 10 мл NaNO_2 .
19. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора дихромата калия, если навеска дихромата калия массой 1.2230 г была растворена в мерной колбе емкостью 500 мл (для метода окислительно-восстановительного титрования)

20. Рассчитайте: молярную концентрацию эквивалента, титр и титр перманганата калия по определяемому веществу. Для определения титра раствора KMnO_4 взяли навеску оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 1.3444 г и поместили в мерную колбу на 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора в среднем затратили 20 мл раствора KMnO_4 .
21. Рассчитайте нормальную концентрацию и титр по железу раствора перманганата калия. На титрование 0.1085 г химически чистого оксалата натрия в кислой среде затрачено 21.25 мл KMnO_4 .
22. Рассчитайте нормальную концентрацию и титр раствора тиосульфата натрия. Навеску дихромата калия в 0.12 г растворили в воде, добавили серной кислоты и йодид калия. Выделившийся свободный йод оттитровали раствором кристаллогидрата тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, затратив при этом 24 мл.
23. Рассчитайте нормальную концентрацию и титр раствора KMnO_4 . Навеску кристаллогидрата оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 0.32 г растворили в произвольном объеме воды, оттитровали раствором KMnO_4 , затратив при этом 10.26 мл.
24. Рассчитайте массовую долю перекиси водорода ($M = 34$). К 25 мл раствора H_2O_2 добавили йодид калия и хлороводородную кислоту, выделившийся йод оттитровали 25 мл 0.1 Н раствора тиосульфата натрия.
25. Рассчитайте массовую долю перекиси водорода ($M = 34$) в 10 мл раствора если на титрование методом броматометрии потребовалось 10 мл 0.1 Н раствора.
26. Рассчитайте массовую долю перекиси водорода ($M = 34$) в 10 мл раствора если на титрование методом перманганометрии потребовалось 20 мл 0.1 Н раствора.
27. Рассчитайте массу H_2S в 1 л исследуемого раствора. Для определения H_2S к 25 мл раствора его прибавили 50 мл 0.0196 Н раствора йода, после чего избыток не вошедшего в реакцию йода оттитровали 0.0204 Н раствором тиосульфата натрия, которого затрачено 11 мл.

28. Рассчитайте массу бихромата калия в растворе, если после добавления раствора KI выделившийся йод оттитровали 48.8 мл 0.1N раствора тиосульфата натрия.
29. Рассчитайте массовую долю (%) активного кислорода во взятом количестве раствора H₂O₂. Навеску раствора пероксида водорода в 1.16 г перенесли в мерную колбу на 200 мл, довели объем до метки водой и перемешали. На 20 мл этого раствора при титровании израсходовали 30.05 мл раствора KMnO₄. $T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.00045$ г/мл.
30. Рассчитайте содержание сульфалена в таблетке (метод пипетирования) На титрование 10 мл раствора сульфалена, полученного растворением 0.4000 г порошка в мерной колбе на 100 мл, израсходовано 10 мл раствора нитрита натрия с титром по сульфалену $T = 0.02803$ г/мл.
31. Сколько г HCl содержится в 200 мл соляной кислоты, если на титрование I₂, выделенного из 20 мл избытком смеси KIO₃ и KI, израсходовали 18.25 мл 0.020 N. раствора Na₂S₂O₃.
32. Раствор, содержащий смесь FeCl₃ и K₂Cr₂O₇, довели до объема 100 мл и оттитровали иодометрически в двух отдельных пробах (аликвоты по 20 мл). На титрование первой пробы затратили 21.72 мл 0.020 N. раствора Na₂S₂O₃, что соответствует сумме Fe и Cr. Ко второй пробе прибавили пирофосфат натрия для связывания Fe³⁺ в комплекс, и на ее титрование израсходовали 10.35 мл раствора Na₂S₂O₃ той же концентрации. Рассчитать массу Fe и Cr в растворе.
33. Сколько мл тиосульфата натрия потребуется на восстановление иода, выделенного из иодида калия действием 0.1525 г K₂Cr₂O₇, если 2 л тиосульфата натрия приготовлены из фиксаля, содержащего в ампуле 0.5000 моль/экв.
34. Рассчитайте массовую долю норсульфазола в навеске 0.5000 г, если на титрование израсходовано 9 мл 0.1 M р-ра NaNO₂.
35. Рассчитайте количественное содержание новокаина (M = 272.78) в р-ре, если на титрование затрачено 12 мл 0.1 N раствора нитрита натрия с $T = 0.02728$.
36. Рассчитайте количественное содержание стрептоцида в порошке весом 0.5 г, если на титрование раствора стрептоцида было затрачено 15 мл 0.1 моль-экв/л раствора нитрата натрия.

37. Рассчитайте массовую долю мышьяка ($M = 37.5$) в его соли если на титрование 10 мл ее раствора методом броматометрии было затрачено 20 мл 0.1 Н раствора бромата калия.
38. Рассчитайте массовую долю нитрита натрия ($M = 69$) в 10 мл раствора если на титрование избытка 20 мл 0.1 Н раствора перманганата калия методом йодметрии потребовалось 10 мл 0.1 Н раствора тиосульфата натрия.
39. Рассчитайте массу Mn^{2+} в растворе, если на его титрование до MnO_2 в слабощелочной среде затрачено 21.0 мл рабочего раствора $KMnO_4$, нормальная концентрация которого при использовании в кислой среде составляет 0.1010 моль/л.
40. Навеску 0,150 г известняка растворили в HCl , затем Ca^{2+} осадили в виде оксалата, промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 , и оттитровали 18.85 мл раствора $KMnO_4$ с титром по $CaCO_3$ 0.00600 г/мл. Рассчитать массовую долю $CaCO_3$ в известняке. Рассчитайте объем 0.1Н нитрита натрия, пошедший на титрование 0.2 г навески сульфаниловой кислоты ($M = 173.2$), если титр раствора нитрита натрия по сульфаниловой кислоте 0.01732.
41. Рассчитайте объем 0.1Н раствора перманганата калия, пошедший на титрование 0.2 г навески сульфата железа (II) ($M = 278$), если титр раствора перманганата калия по сульфату железа 0.01390.
42. Какой объем 0.10 Н раствора $KMnO_4$ пойдет на титрование 0.15 г оксалата натрия.