

## РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор П.В. Чулкин)

1. Для упрощения решения выразим состав аммофоса через один параметр  $a$ :  $a(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot (1-a)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ . Молярная масса равна  $M = 132a + 115(1-a) = 115 + 17a$ .

В навеске аммофоса массой  $m$  содержатся массы азота и фосфора, равные

$$m(\text{N}) = \frac{14m(1+a)}{115+17a}, \quad m(\text{P}) = \frac{31m}{115+17a}.$$

На  $1 \text{ м}^2$  приходится 45 г удобрения. Подставив в приведенные выше уравнения массу, решим два неравенства:

$$\begin{aligned} \frac{14 \cdot 45 \cdot (1+a)}{115+17a} < 8.4 & \qquad \qquad \qquad \frac{31 \cdot 45}{115+17a} < 11.2 \\ 630 + 630a < 966 + 142.8a, a < 0.69 & \qquad \qquad \qquad 115 + 17a > 124.6, a > 0.56 \end{aligned}$$

Итак, мольная доля гидрофосфата должна находиться в пределах от 56% до 69% (3 балла)

2. Так как раствор находится в закрытой колбе (т.е. аммиак не выделяется), в полученном буферном растворе отношение форм кислоты такое же, как и в исходной соли.

$$\begin{aligned} K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad [\text{H}^+] = 7.24 \cdot 10^{-7}, \quad K_{a2} = 6.31 \cdot 10^{-8}. \\ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 0.0872, \quad \frac{a}{1-a} = 0.0872, \quad a = 0.08 \quad (3 \text{ балла}) \end{aligned}$$

Покажем правильность предположения о том, что практически весь аммиак находится в форме иона аммония.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad \text{При данном значении pH} \quad \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = 8.72 \cdot 10^{-4}.$$

3. а. Молярная концентрация аммиака равна:

$$c = \frac{40.9 \text{ г} \cdot 760 \text{ г/л}}{17 \text{ г/моль} \cdot 140.9 \text{ г}} = 12.977 \text{ М} \approx 13 \text{ М}.$$

Концентрацией ионов водорода можно пренебречь. Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} c = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] & [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \\ K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} & K_w = 1 \cdot 10^{-14} \end{cases}$$

После преобразований получим:

$$\begin{aligned} \frac{c[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]}, \quad c[\text{H}^+]^2 - K_w[\text{H}^+] - K_a K_w = 0, \\ 13x^2 - 1 \cdot 10^{-14}x - 6.31 \cdot 10^{-24} &= 0, \quad x = 6.97 \cdot 10^{-13}, \quad \text{pH} = 12.16 \quad (2 \text{ балла}) \end{aligned}$$

б.  $K' = \frac{p(\text{NH}_3)}{[\text{NH}_3]}$ . Найдем концентрацию аммиака в растворе при его давлении 101325 Па.  $[\text{NH}_3] = \frac{cK_a}{[\text{H}^+] + K_a} = 12.986 \text{ М}$ , т.е. почти весь аммиак присутствует в нейтральной форме.

$$K' = \frac{101325 \text{ Па}}{13 \text{ моль/л}} = 7794.2 \text{ Па}\cdot\text{л/моль} \text{ (2 балла)}$$

4. Определим концентрации всех форм фосфорной кислоты при конечном значении рН. Общая концентрация фосфата:

$$c = \frac{20.0 \text{ г}}{(115 + 17 \cdot 0.5) \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0.1619 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{c[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 5.38 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{cK_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 0.161 \text{ М},$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{cK_1K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 4.04 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{cK_1K_2K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} = 2.03 \cdot 10^{-11} \text{ М. (1 балл)}$$

Аммиак присутствует в молекулярной форме в газовой фазе (в воздухе), в молекулярной форме в растворе и в форме иона аммония в растворе. Концентрацию ионов аммония определим из уравнения электронейтральности:  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$ .  $[\text{NH}_4^+] = 0.168 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{NH}_3] = 4.06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ .

Предположим, что предельно допустимая концентрация аммиака в помещении была достигнута, и рассчитаем концентрацию ионов аммония в растворе.

$$c(\text{NH}_3 \text{ в воздухе}) = 0.0200 \text{ мг/л} \Leftrightarrow 1.1765 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$\varphi(\text{NH}_3 \text{ в воздухе}) = \frac{cRT}{p} = 2.877 \cdot 10^{-5}. \text{ Давление аммиака составляет } p(\text{NH}_3) = p_0\varphi(\text{NH}_3) =$$

$= 101325 \text{ Па} \cdot 2.877 \cdot 10^{-5} = 2.915 \text{ Па}$ . Количество аммиака в воздухе равно

$$v(\text{NH}_3(\text{г})) = \frac{2.915 \text{ Па} \cdot 8 \text{ м} \cdot 5 \text{ м} \cdot 2.5 \text{ м}}{8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \cdot 298\text{К}} = 0.1177 \text{ моль}.$$

Количество аммиака в растворе найдем с помощью константы равновесия из пункта 3б.

$$[\text{NH}_3] = \frac{p(\text{NH}_3)}{K'} = \frac{2.915 \text{ Па}}{7794.2 \text{ Па}\cdot\text{л/моль}} = 3.740 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л (2 балла)}$$

$$v(\text{NH}_3(\text{р})) = 3.740 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot 1.00 \text{ л} = 3.740 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Общее количество аммиака и ионов аммония равно  $v_0(\text{NH}_3) = 1.5v(\text{аммофос}) = 1.5 \cdot 0.1619 \text{ моль} = 0.2429 \text{ моль}$ . Тогда количество ионов аммония в растворе равно

$$v(\text{NH}_3) = v_0(\text{NH}_3) - v(\text{NH}_3(\text{г})) - v(\text{NH}_3(\text{р})) = 0.2429 - 0.1177 - 3.740 \cdot 10^{-4} = 0.1248 \text{ (моль)}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.1248 \text{ моль/л (1 балл)}$$

Теперь подставим полученные значения концентраций в выражение электронейтральности (баланса зарядов) и проверим правильность допущения относительно концентрации аммиака в воздухе. Получим:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] < [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad 0.1248 < 0.1618.$$

Отсюда следует, что ионов аммония в растворе недостаточно. Для установления электронейтральности часть аммиака из воздуха должна перейти в раствор в виде ионов аммония. Следовательно, предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе не будет достигнута (1 балл).

## Задача 2 (автор Л.И. Олейник)

1. Предположим, что после добавления избытка NaOH весь магний осаждается в виде гидроксида. Тогда 10.00 мл ЭДТА потрачено на титрование одного кальция. Поскольку на титрование суммы кальция и магния пошло 15.00 мл ЭДТА, на титрование магния приходится 5.00 мл ЭДТА. Следовательно, концентрация кальция составляет  $10.00 \cdot 0.0200 / 50.00 = 0.004 \text{ M}$  (1 балл), а магния –  $5.00 \cdot 0.0200 / 50.00 = 0.002 \text{ M}$  (1 балл).



Оценим, сколько магния останется в растворе в присутствии 0.01 M щелочи (без учета разбавления):  $[\text{Mg}^{2+}] = K_S / [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \cdot 10^{-11} / 10^{-4} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , т.е. гидроксид магния будет практически полностью осажден. Связываться с ЭДТА будет только кальций, что позволит селективно определить его содержание (1 балл, всего 4 балла).

2. Оценим, из чего может состоять накипь при данных условиях: при pH 6.7  $[\text{OH}^-] \approx 5 \cdot 10^{-8}$ , следовательно,  $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \approx 5 \cdot 10^{-18}$ , т.е. этот осадок не выпадет. Необходимая для осаждения магния равновесная концентрация карбонат-иона составляет  $[\text{CO}_3^{2-}] = K_S(\text{MgCO}_3) : [\text{Mg}^{2+}] \approx 10^{-2}$  – при нейтральном pH такая концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  не достигается. В таком случае осадок будет состоять только из карбоната кальция (2 балла).

Запишем уравнение электронейтральности для раствора, полученного после кипячения и охлаждения воды:  $2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

Учитывая, что концентрация ионов магния по нашей оценке остается неизменной, и выразив концентрацию иона кальция как  $K_S(\text{CaCO}_3) : [\text{CO}_3^{2-}]$  и концентрацию гидрокарбоната как  $[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2}$ , мы получаем уравнение в одном неизвестном –  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , например такое:

$$2K_S(\text{CaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2} + 2[\text{CO}_3^{2-}] + K_w / [\text{H}^+],$$

которое преобразуется к квадратному, например,

$$[\text{CO}_3^{2-}]^2([\text{H}^+]/K_{a2} + 2) - [\text{CO}_3^{2-}](2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]) - 2K_S(\text{CaCO}_3) = 0.$$

Решая его, получаем  $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.4 \cdot 10^{-6}$  М (3 балла), что соответствует концентрации иона кальция в растворе  $2.0 \cdot 10^{-3}$  М. Следовательно, в 1 л раствора в осадок выпадает  $(4.0 - 2.0) \cdot 10^{-3}$  М  $\cdot$  1 л  $\cdot$  100 г/моль = 0.20 г карбоната кальция (1 балл за численный ответ, всего 6 баллов)

3.  $0.20 \cdot 3 \cdot 365 = 219$  г (Берегите чайники!) (1 балл)

4. Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде почти не зависит от pH в кислой и нейтральной среде, т.к. степень перехода его в угольную кислоту и ее диссоциация очень малы. Поэтому для данного pH из равновесной с воздухом концентрации  $\text{CO}_2$  можно рассчитать общую концентрацию карбоната в растворе. Как легко показать, используя константы кислотности угольной кислоты, при pH 7 в растворе преобладает гидрокарбонат-ион и присутствует небольшая доля свободного  $\text{CO}_2$ . Рассчитаем  $[\text{CO}_3^{2-}]$  из выражения для констант кислотности:  $[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 K_2 [\text{CO}_2] / [\text{H}^+]^2 = 2.81 \cdot 10^{-8}$  М (2 балла), а из произведения растворимости найдем равновесную концентрацию кальция:  $[\text{Ca}^{2+}] = K_S / [\text{CO}_3^{2-}] = 0.17$  М, или около 17 г карбоната кальция в 1 л воды (2 балла, всего 4 балла).

### Задача 3 (автор П.В. Чулкин)

1.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$  (1 балл)

2. Выведем формулу зависимости потенциала электрода от концентрации иодид-ионов

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg \frac{K_S}{[\text{I}^-]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg K_S - 0.059 \lg [\text{I}^-],$$

т.е.  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.800 + 0.059 \lg(3.61 \cdot 10^{-17}) - 0.059 \lg[\text{I}^-] = -0.170 - 0.0256 \ln[\text{I}^-]$  (2 балла).

3. Так как зависимость  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - t$  ( $t$  – время) линейная (по графику), то функция  $[\text{I}^-] - t$  экспоненциальная, а порядок реакции по ионам  $\text{I}^-$  первый. Докажем это. Если в кинетическом уравнении  $Y = 1$ , то функция  $[\text{I}^-]$  от  $t$  выглядит так:

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_0 \exp(-k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X t)$$

Выведем формулу зависимости  $E$  от  $t$ :

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= -0.170 - 0.0256 \ln[\text{I}^-] = -0.170 - 0.0256 \ln([\text{I}^-]_0 \exp(-k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X t)) = \\ &= -0.170 - 0.0256 \ln([\text{I}^-]_0) + 0.0256 k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X t \end{aligned} \quad (1)$$

Поскольку зависимость  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - t$  линейная, то  $k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X = \text{const}$ . Порядок по  $\text{I}^-$  равен 1 (2 балла – обоснование, 1 балл – ответ).

4.  $k[S_2O_8^{2-}]^X = \text{const}$ , если  $X = 0$  или концентрация ионов  $S_2O_8^{2-}$  очень велика и изменяется незначительно за время наблюдения. Так как при различных начальных концентрациях  $S_2O_8^{2-}$  скорости реакции различны, то  $X \neq 0$ . (Если порядок по реагенту равен 0, то скорость реакции не зависит от его концентрации.)

В формуле (1) найдем значение  $k[S_2O_8^{2-}]^X$  в обоих опытах. Для этого достаточно определить тангенсы угла наклона каждой из прямых и разделить их на 0.0256. Итак:

Опыт №	$k[S_2O_8^{2-}]^X, \text{с}^{-1}$	$[S_2O_8^{2-}]_0, \text{М}$
1	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.1
2	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.2

Так как при увеличении концентрации реагента в 2 раза скорость реакции также увеличивается в 2 раза, то порядок по реагенту равен 1 (3 балла).

5. Зная значения  $k[S_2O_8^{2-}]^X$ ,  $X$  и  $[S_2O_8^{2-}] \approx [S_2O_8^{2-}]_0$ , определим значение  $k$ :

$$k = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с.} \quad (3 \text{ балла})$$

6. При  $t = 0$  потенциал одинаков в обоих опытах. Начальную концентрацию можно найти, поставив в уравнение (1)  $t = 0$  и значение потенциала при  $t = 0$ .

$$0.007 = -0.17 - 0.0256 \ln[\Gamma]_0$$

$$[\Gamma]_0 = 9.9 \cdot 10^{-4} \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)} \quad (3 \text{ балла})$$