

### Задача 10-6 (автор Е. Г. Евтушенко).

Низкий pH исследуемого раствора указывает на кислую природу вещества А. Количество щелочи, пошедшей на титрование,  $v(\text{NaOH}) = 26,38 \cdot 0,05823 / 1000 = 1,536 \cdot 10^{-3}$  моль. Рассчитаем массу вещества А в 20 мл аликвоте:  $m(\text{A}) = 4,8394 \cdot 20 / 1000 = 9,679 \cdot 10^{-2}$  г.

Если предположить, что А представляет собой кислоту, то возможны два варианта:

а) *Одноосновная кислота*. Тогда  $M_A = m(\text{A}) / v(\text{NaOH}) = 63,01$  г/моль. Из неорганических кислот единственный возможный вариант – азотная кислота. Однако, хотя дымящая азотная кислота и обесцвечивает бромную воду и имеет всего один тип атомов водорода в молекуле, она жидкая при н.у. При рассмотрении всевозможных органических кислот по молярной массе подходит лишь тридегтероуксусная кислота  $\text{CD}_3\text{COOH}$ . Но и она при нормальных условиях является жидкостью, а также не обесцвечивает бромную воду.

б) Предположим тогда, что А – двухосновная кислота.  $M_A = 2m(\text{A}) / v(\text{NaOH}) = 126,03$  г/моль. Масса двух карбоксильных групп  $M(2\text{COOH}) = 90,03$ . Оставшаяся часть должна приходиться либо на бирадикал, находящийся между этими двумя карбоксильными группами ( $\text{HOOC-R-COOH}$ ), либо на молекулы растворителя (как в кристаллосольвате).  $M(-\text{R}-) = 126,03 - 90,03 = 36,0$ . Радикал, имеющий молярную массу 36 и не содержащий протонов, есть только один:  $\text{C}_2\text{T}_4$ . Тогда вещество А представляет собой либо 2,2,3,3 – тетратритийантарную кислоту, либо 2-тритий-(тритрий-метил)-малоновую кислоту. Но вспоминая о невероятно высокой цене трития, эти варианты можно отбросить, как практически нереализуемые. Можно заметить, что две молекулы воды имеют молярную массу как раз 36. Тогда вещество А – дигидрат щавелевой кислоты. Однако он имеет по крайней мере два типа протонов – карбоксильные кислоты и гидроксильные воды.

И что же? Ни один из рассмотренных вариантов не удовлетворяет всем условиям задачи. Значит наше предположение о том, что А – это кислота, неверно.

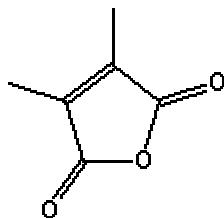
Вещества, дающие кислоты при растворении в воде, могут быть ангидридами или галогенангидридами кислот. При растворении их в воде происходит химическая реакция и часть воды расходуется.

В общем виде реакцию ангидрида с водой можно записать в виде:  $\text{XOY} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XOH} + \text{YOH}$ , а галогенангидрида:  $\text{XY} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XOH} + \text{HY}$ . И в том, и в другом случае, на одну молекулу вещества А будет тратиться одна молекула воды.

Концентрация кислоты в растворе будет равна  $2 \cdot v(\text{A}) \cdot 1000 / (20 - 18 \cdot v(\text{A}))$ , поскольку при реакции с водой из одной молекулы А образуется две кислотные группы. При титровании  $C(\text{кисл. групп}) \cdot V(\text{ал}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$ . Отсюда  $C(\text{кисл. групп}) = 0,05823 \cdot 26,38 / 20 = 0,07681$  моль/л.

Решая уравнение  $2 \cdot v(\text{A}) \cdot 1000 / (20 - 18 \cdot v(\text{A})) = 0,07681$  относительно  $v(\text{A})$ , получаем  $v(\text{A}) = 7,676 \cdot 10^{-4}$  моль.  $M_A = m(\text{A}) / v(\text{A}) = 9,679 \cdot 10^{-2} / 7,676 \cdot 10^{-4} = 126,10$  г/моль.

Пусть А – ангидрид кислоты. Общая формула ангидридов  $\text{XOY}$ ;  $M(\text{X+Y}) = 126,10 - 16,00 = 110,10$ . Этой молярной массе удовлетворяет  $\text{X+Y} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . Наличие только одного типа протонов и ненасыщенной группировки в молекуле приводит к структуре



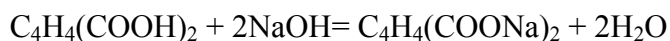
Действительно, она содержит только один тип протонов – метильные. Итак, вещество А – ангидрид 2,3-диметилмалеиновой кислоты.

Рассмотрение галогенангидридов не дает ни одного варианта, удовлетворяющего условиям задачи.

C–H-кислотами также являются и органические нитросоединения, однако рассмотрение моно- и динитросоединений, подобное проведенному для кислот, также не дает ни одного приемлемого варианта.

2.

По виду графика титрования можно заключить, что диссоциация кислоты происходит не последовательно в две ступени (нет четких перегибов на кривой титрования), а оба протона диссоциируют независимо. Тогда



$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_4\text{H}_4(\text{COO}^-)_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_4\text{H}_4(\text{COOH})_2]}$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,46} \text{ моль/л.}$$

$$C(\text{C}_4\text{H}_4(\text{COONa})_2) = 0,5 \cdot 10^{-2,46} \text{ моль/л.}$$

$$C(\text{C}_4\text{H}_4(\text{COOH})_2) = 0,07681 \text{ моль/л.} - 0,5 \cdot 10^{-2,46} \text{ моль/л.} = 0,04221$$

$$K_a = 0,5 \cdot 10^{-2,46} (10^{-2,46})^2 / 10^{-1,37} \approx 10^{-6}$$

$$\text{p}K_a \approx 6$$