

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I (автор Беклемишев М.К.)

1. Удобнее фиксировать *появление* малой концентрации продукта (Р), а не *убыль* относительно высокой концентрации реагента (пероксид). Кроме того, светопоглощение продукта Р легко измерить с аппаратурной точки зрения. Ответ - б). (1 балл)

2. Продукт Р образуется из Q по уравнению (3). Эта стадия, по условию, быстрая, однако реально скорость образования Р не сможет превысить скорость образования Q, т.к. стадия 1 много медленнее стадии 2. Поэтому скорость образования Р будет равна всего лишь скорости образования Q, которая, в свою очередь, будет складываться из скоростей образования Р в отсутствие и в присутствии меди:

$$d[P]/dt = k_1[H_2O_2][H_2Q] + k_2[H_2O_2][H_2Q][Cu^{2+}] \text{ (1 балл)}$$

3. Пероксид расходуется в обеих стадиях (1 и 2). Скорость расхода пероксида на первой стадии равна

$$(-d[H_2O_2]/dt)_1 = k_1[H_2O_2][H_2Q] + k_2[H_2O_2][H_2Q][Cu^{2+}]$$

Каждая молекула прореагировавшего пероксида образует молекулу *n*-бензохинона, которая, в свою очередь, моментально реагирует еще с одной молекулой пероксида (2-я стадия). Поэтому расход пероксида на обеих стадиях вдвое выше, чем на одной только первой стадии:

$$(-d[H_2O_2]/dt)_{1+2} = 2k_1[H_2O_2][H_2Q] + 2k_2[H_2O_2][H_2Q][Cu^{2+}] \text{ (5 баллов)}$$

4. Считаем зависимость скорости от концентрации катализатора линейной (в соответствии с кинетическими уравнениями, записанными выше). Построив график зависимости сигнала (усл.ед.) от концентрации меди (нг/мл), можно увидеть, что он не проходит через начало координат. Очевидно, это связано с тем, что при $C_{Cu} = 0$ продукт Р образуется по некаталитической реакции (1). Осознав это, можно рассчитывать по-разному. Например, рассчитаем наклон графика: $(56-22)/(4-1) = 11.33 \text{ усл.ед./нг}\cdot\text{мл}^{-1}$, тогда отсекаемый на оси у отрезок (скорость некаталитической реакции): $22 - 1 \times 11.3 = 10.7 \text{ усл.ед.}$ Вычтя ее из значения, полученного при анализе, получим скорость каталитической реакции в анализируемом растворе: $40 - 10.7 = 29.3 \text{ усл.ед.}$ Используя найденный ранее наклон графика, рассчитаем концентрацию меди: $29.3/11.3 = 2.6 \text{ нг/мл.}$ (5 баллов)

ЗАДАЧА 2 (автор Кебец П.)

1. А. Используя данные t_R , найдем k для всех углеводородов из табл. 1:

Углеводород	n_C	t_R, c	k	$\log k$	$T_{кип}, ^\circ C$
н-С ₄ H ₁₀	4	32.5	0.625	-0.204	---
н-С ₅ H ₁₂	5	45	1.25	0.097	---
н-С ₆ H ₁₄	6	70	2.5	0.3979	68,8

$\text{H-C}_7\text{H}_{16}$	7	120	5	0.6990	98,5
$\text{H-C}_x\text{H}_{2x+2}$	x	418	20.9	1.2988	?
C_yH_z	---	91	3.55	0.550	---
$\text{H-C}_p\text{H}_{2p+2}$	---	200	9.0	0,954	124

Поскольку величины k различаются вдвое при увеличении числа атомов углерода на один, то легко видеть, что

$$k_n = 0.625 \times 2^{n-4}, \text{ или } \log k_n = \log 0.625 + (n-4) \log 2 = 0.301n - 1.408.$$

Для неизвестного углеводорода **A**, имеющего $\log k = 1.2988$, получим уравнение: $1,2988 = 0.301x - 1.408$, откуда $x = 9.06$, т.е. **A** – *n*-нонан.

Альтернативный подход: ясно, что (при постоянных параметрах ГХ системы) $\log k$ в гомологическом ряду пропорционален числу атомов углерода (n_C) в молекуле:

$\log k = a + bn_C$, где a и b – константы, зависящие от условий анализа и функциональной группы гомологического ряда, следовательно, можно найти число атомов углерода в соединении **A**, составив систему уравнений с двумя неизвестными, например:

$$0.3979 = a + 6b \text{ и } 0.699 = a + 7b; \text{ откуда } b = 0.301; a = -1.408.$$

Тогда для вещества **A**: $1,2988 = -1.408 + 0.301x$; $x = 9$; **A** – это $\text{H-C}_9\text{H}_{18}$.

В. Для вещества **B** найдем $k = (t_R - t_0)/t_0 = 3.55$ и $\log k$, а затем рассчитаем индекс Ковача I_B по приведенной в условии задачи формуле:

$$I_B = 100(\log 3.55 - \log 2.5)/(\log 5 - \log 2.5) + 600 = 650.6$$

Из сравнения с данными табл. 2 следует, что **B** – бензол.

(по 3 балла за определение **A** и **B**)

2. По аналогии с предыдущим заданием, пробуем логарифмическую связь:

$\log k = A_2 + B_2 T_{\text{кип}}$. Для нахождения температуры кипения вещества **A** составляем систему из двух уравнений с двумя неизвестными по данным для гексана и гептана (вместо одного из них можно было бы использовать вещество **C**.):

$$\text{гексан: } 0,3979 = A_2 + 68,8B_2$$

$$\text{гептан: } 0,699 = A_2 + 98,5B_2$$

Отсюда $B_2 = 0,0101$; $A_2 = -0,2970$.

Тогда для вещества **A**: $1,2988 = -0,2970 + 0,0101 \times T_{\text{кип}}(\text{A})$; $T_{\text{кип}}(\text{A}) = 158^\circ\text{C}$.

Проверяем связь $T_{\text{кип}}$ и индекса удерживания для вещества **C**:

$$\log k = A_2 + B_2 \cdot T_{\text{кип}} = -0.297 + 0.0101 \cdot 124 = 0.955, k = 9.0, \text{ что соответствует условию.}$$

При другой форме связи k и температуры кипения (например, линейной) температура кипения одного из трех веществ (вещества **C**, если для составления системы уравнений использовали гексан и гептан) не будет соответствовать его индексу удерживания. (3 балла)

3. Запишем уравнение Ван-Деемтера: $H = A + B/V + CV$. Эффективность будет максимальной при минимальном значении H . Дифференцируем уравнение по V , тогда H – минимально, когда $dH/dV = -B/V^2 + C = 0$.

$$\text{т.е. } V_{\text{опт}} = (B/C)^{1/2}.$$

Так как в уравнении Ван-Деемтера фигурирует линейная скорость, то необходимо предварительно получить ее из объемной. Линейная скорость V связана с объемной F соотношением:

$$F = V \cdot S,$$

где S – площадь поперечного сечения колонки, $S = \pi R^2 = \pi d^2/4 = 1.257 \text{ см}^2$;

тогда $V_1 = F_1/S \approx 15 \text{ см/мин}$; $V_2 = F_2/S \approx 40 \text{ см/мин}$;

Для нахождения B и C определим H_1 и H_2 при скоростях подвижной фазы V_1 и V_2 :

$$H_1 = 500/12250 = 0.0408 \text{ см}; H_2 = 500/11000 = 0.045 \text{ см}.$$

Составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$0.0408 = B/15 + 15C \text{ и } 0.045 = B/40 + 40C; \text{ откуда } B = 0.42; C = 8.6 \cdot 10^{-4}.$$

$$V_{\text{опт}} = 22 \text{ см/мин}; F_{\text{опт}} = 17.5 \text{ мл/мин}; H_{\text{опт}} = 0.42/22 + 8.6 \cdot 10^{-4} \cdot 22 = 0.038 \text{ см};$$

$$N_{\text{опт}} = L/H_{\text{опт}} = 500/0.038 = 13155 \text{ ТТ}.$$

(по 3 балла за оптимальную скорость потока подвижной фазы и за эффективность колонки при этой скорости потока)

ЗАДАЧА 3 (автор Медведев Ю.Н.)

1.

вевеллит:	Ca:C:O:H = 27,40/40 : 16,44/12 : 54,79/16 : 1,37/1 = 1:2:5:2 (0.4 балла) CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O (моногидрат оксалата кальция) (0.4 балла)
ведделлит:	Ca:C:O:H = 24,39/40 : 14,63/12 : 58,54/16 : 2,44/1 = 1:2:6:4 (0.4 балла) CaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (дигидрат оксалата кальция) (0.4 балла)
брушит:	Ca:H:P:O = 0,58:2,91:0,58:3,49 = 1:5:1:6 (0.4 балла) CaHPO ₄ ·2H ₂ O (дигидрат гидрофосфата кальция) (0.4 балла)
мочевая к-та:	C:H:N:O = 2,98:2,38:2,38:1,79 = 5:4:4:3 C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ (0.8 балла)
гидроксиапатит:	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (0.8 балла)

2. Известно, что в растворе трехосновной кислоты H₃X:

$$[H_2X^-] \text{ максимальна при } pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2 = 3,95$$

$$[HX^{2-}] \text{ максимальна при } pH = (pK_{a2} + pK_{a3})/2 = 5,57$$

$$[H_2X^-] = [HX^{2-}] \text{ при } pH = pK_{a2} = 4,76$$

Отсюда $pK_{a1} = 3,14$ ($K_{a1} = 1,24 \cdot 10^{-4}$) (0.5 балла), $pK_{a2} = 4,76$ ($K_{a2} = 1,14 \cdot 10^{-5}$) (0.5 балла), $pK_{a3} = 6,38$ ($K_{a3} = 4,17 \cdot 10^{-7}$) (0.5 балла).

3.

- а) при $pH < pK_{a1} - 1 = 2,14$ (допустим ответ при $pH < pK_{a1} - 2 = 1,14$) (0.5 балла)
 б) при $pH > pK_{a3} + 1 = 7,38$ (допустим ответ при $pH > pK_{a3} + 2 = 8,38$) (0.5 балла)
 в) при $pH = pK_{a3} = 6,38$, т.к. $K_{a3} = [X^{3-}][H^+]/[HX^{2-}] = 1 \cdot [H^+]$ (0.5 балла)

4. Молярные доли компонентов χ в растворе трехосновной кислоты рассчитываются по известным формулам (мы опускаем вывод формул, см. доступную литературу типа Е.Дорохова, Г.Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии, изд-во МГУ, 1984, с.172 или З.Гольбрайх. Практикум по неорганической химии, 1986, с.41):

$$\chi_{H_3X} = \frac{[H_3X]}{C_{H_3X}} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = \frac{(10^{-6,8})^3}{(10^{-6,8})^3 + 10^{-3,14} \cdot (10^{-6,8})^2 + 10^{-3,14} \cdot 10^{-4,76} \cdot 10^{-6,8} + 10^{-3,14} \cdot 10^{-4,76} \cdot 10^{-6,39}} = 5,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\chi_{H_2X^-} = \frac{[H_2X^-]}{C_{H_3X}} = \frac{K_{a1} \cdot [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\chi_{HX^{2-}} = \frac{[HX^{2-}]}{C_{H_3X}} = \frac{K_{a1}K_{a2} \cdot [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 0,28$$

$$\chi_{X^{3-}} = \frac{[X^{3-}]}{C_{H_3X}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = 0,72$$

$\chi(H_3X) : \chi(H_2X^-) : \chi(HX^{2-}) : \chi(X^{3-}) = 5,6 \cdot 10^{-7} : 2,5 \cdot 10^{-3} : 0,28 : 0,72 = 1 : 4,5 \cdot 10^3 : 5 \cdot 10^5 : 1,28 \cdot 10^6$ (2 балла)

5. Из предыдущего примера видим, что преобладающие частицы в растворе лимонной кислоты при $pH = 6,8$ цитрат- и гидроцитрат-ионы. Составим **материальный баланс по цитрату** (с учетом преобладающих ионов):

$$C_0 = [HX^{2-}] + [X^{3-}] = C_{\text{кислоты}} + C_{\text{соли}}$$

Поскольку в п.4 найдено отношение гидроцитрат- и цитрат-ионов, которое равно $\chi(X^{3-}) / \chi(HX^{2-}) = 1,28 \cdot 10^6 / 5 \cdot 10^5 = 2,56$, то материальный баланс упростится:

$$C_0 = [HX^{2-}] + [X^{3-}] = [HX^{2-}] + 2,56[HX^{2-}] = 3,56[HX^{2-}]$$

Если Вы не справились с предыдущим пунктом 4, то соотношение этих ионов может быть найдено из выражения для K_{a3} :

$$K_{a3} = \frac{[H^+][X^{3-}]}{[HX^{2-}]} \quad ; \quad \frac{[X^{3-}]}{[HX^{2-}]} = \frac{K_{a3}}{[H^+]} = \frac{10^{-6,39}}{10^{-6,8}} = 2,56$$

Составим теперь **условие электронейтральности раствора**:

$$[K^+] + [H^+] = [OH^-] + 2[HX^{2-}] + 3[X^{3-}]$$

или

$$[K^+] + 10^{-6,8} = 10^{-7,2} + 2[HX^{2-}] + 7,68[HX^{2-}]$$

Из последнего выражения следует

$$[K^+] = 9,68[HX^{2-}] - 9,54 \cdot 10^{-8}; C_{\text{соли}} = [H^+]/3 \text{ (1,5 балла)}$$

Пренебрежем малой величиной $9,54 \cdot 10^{-8}$ и найдем отношение $[K^+]/C_0$:

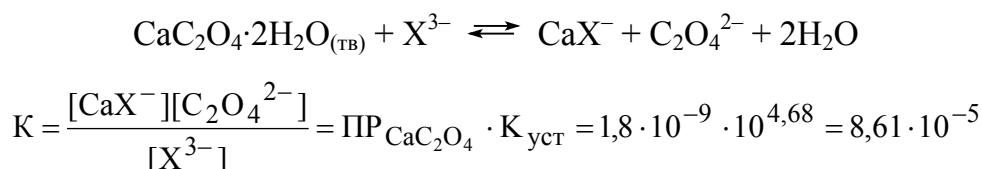
$$\frac{[K^+]}{C_0} = \frac{9,68[HX^{2-}]}{3,56[HX^{2-}]} = 2,72 = 3C_{\text{соли}}/(C_{\text{кислоты}} + C_{\text{соли}}).$$

Отсюда $C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}} = 9.7$

Следовательно, отношение исходных концентраций цитрата калия и лимонной кислоты 9.7 (0.5 балла).

6. Ионы кальция тем полнее связываются в комплекс, чем больше концентрация цитрат-ионов, а последняя тем выше, чем больше pH. В кислой среде образуются кислые гидро- и дигидроцитрат-ионы, которые не дают прочных комплексов с кальцием (1 балл).

7. Растворимость оксалата кальция за счет комплексобразования передается уравнением:



В равновесии принимает участие не вся лимонная кислота, а только цитрат-ионы X^{3-} , доля которых составляет 0,72 от всей концентрации кислоты (см. п.4). Пусть растворилось S моль/л оксалата кальция, тогда в реакцию вступило S моль/л цитрат-ионов (и осталось их в растворе $0,72 \cdot 0,012 - S = 8,64 \cdot 10^{-3} - S$). Образовалось S моль/л комплекса и столько же оксалат-ионов. Тогда:

$$K = \frac{[CaX^-][C_2O_4^{2-}]}{[X^{3-}]} = \frac{S^2}{8,64 \cdot 10^{-3} - S} = 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ (1.5 балла)}$$

откуда $S = 8,21 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0.25 балла) = 0,135 г/л (0.25 балла).

Примечание. Для щавелевой кислоты $pK_{a1} = 1,4$ и $pK_{a2} = 4,3$, поэтому при pH=6,8 в расчетах не было необходимости учитывать протолиз оксалат-ионов, ведущий к образованию гидрооксалат-ионов, что усложнило бы расчет.

8. Для двухосновной кислоты с константами кислотности $pK_{a1}=5,75$ и $pK_{a2}=10,3$ при pH=6,8 в растворе будут преобладать кислые ионы HY^- , а также, в меньшей концентрации, свободные молекулы H_2Y в соотношении примерно 11:1. Это следует из выражения:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HY^-]}{[H_2Y]} \quad ; \quad \frac{[HY^-]}{[H_2Y]} = \frac{K_{a1}}{[H^+]} = \frac{10^{-5,75}}{10^{-6,8}} \approx 11 \text{ (1 балл)}$$