

## РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Аммофос, представляющий собой смесь дигидрофосфата и гидрофосфата аммония, широко используется в качестве удобрения, содержащего азот и фосфор. Состав сухого аммофоса можно выразить следующим образом:  $a(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot b\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , где  $a$  – мольная доля гидрофосфата ( $0 < a < 1$ ), а  $b$  – мольная доля дигидрофосфата ( $0 < b < 1$ ).

1. На участок площадью  $100 \text{ м}^2$  вносится  $4.5 \text{ кг}$  этого удобрения. Какой состав должен иметь аммофос, чтобы массы фосфора и азота, внесенные на  $1 \text{ м}^2$ , не превышали  $11.2 \text{ г}$  и  $8.4 \text{ г}$ , соответственно?

2. Значение pH раствора, полученного растворением навески аммофоса в  $1.00 \text{ л}$  воды, составляет  $6.14$ . Определите состав аммофоса (мольные доли компонентов). Считайте, что раствор находится в плотно закрытой колбе, т.е. аммиак не выделяется.

3. При давлении аммиака  $1 \text{ атм}$  в  $100 \text{ г}$  воды растворяется  $40.9 \text{ г}$  этого газа ( $\rho_{\text{р-ра}} = 0.76 \text{ г/мл}$ ). Из этих данных определите:

а. pH насыщенного водного раствора  $\text{NH}_3$  при  $p(\text{NH}_3) = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$  (изменением ионной силы раствора можно пренебречь),

б. константу равновесия реакции  $\text{NH}_{3(\text{р-р})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})}$ .

4. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе составляет  $0.0200 \text{ мг/л}$ . Лаборант растворил  $20.0 \text{ г}$  аммофоса состава  $0.50(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 0.50\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в  $1.00 \text{ л}$  воды и оставил открытый сосуд в закрытой лаборатории размером  $8 \text{ м} \cdot 5 \text{ м} \cdot 2.5 \text{ м}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Спустя некоторое время pH раствора уменьшился до  $4.60$ . Была ли достигнута предельно допустимая концентрация аммиака в помещении? Возможным влиянием  $\text{CO}_2$  пренебречь. Предварительно рассчитайте равновесные концентрации фосфорной кислоты и ортофосфат-ионов, а также равновесную концентрацию аммиака и ионов аммония в растворе.

$$K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.52 \cdot 10^{-3}, K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.31 \cdot 10^{-8}, K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.26 \cdot 10^{-12},$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 6.31 \cdot 10^{-10}, K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}.$$

## Задача 2

*О химии для чайников...*

Для решения этой задачи Вам могут понадобиться следующие произведения растворимости и константы кислотности:

$$K_S(\text{CaCO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-9}, K_S(\text{MgCO}_3) = 1.0 \cdot 10^{-5}, K_S(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4.0 \cdot 10^{-5},$$

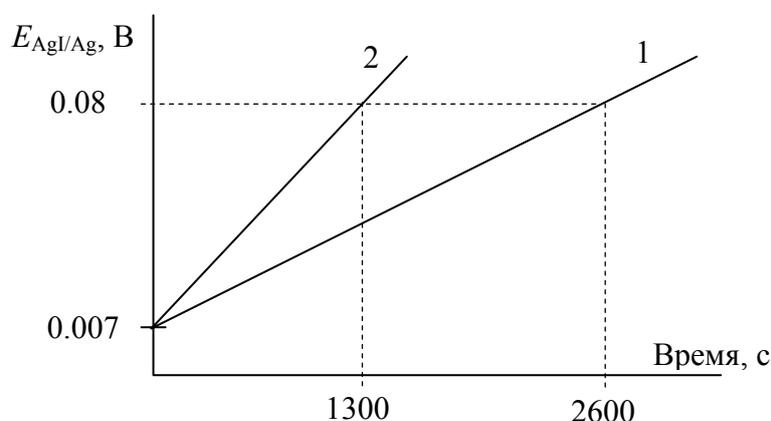
$$K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \cdot 10^{-11}, K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}, K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}, K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}.$$

1. Жесткость водопроводной воды в городе N определяли комплексонометрически, связывая ионы кальция и магния этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА). На титрование образца воды объемом 50.00 мл израсходовали 15.00 мл 0.0200 М раствора ЭДТА. К такой же аликвоте воды добавили избыток 0.01 М NaOH и оттитровали смесь, израсходовав 10.00 мл такого же раствора ЭДТА. Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении к воде NaOH и подтвердите её расчетами. Установите концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в водопроводной воде.
2. Вычислите, какая масса осадка образуется в чайнике после кипячения и последующего охлаждения такой воды, если конечное значение pH равно 6.7, а объем составляет 1 л? Какие из перечисленных в начале задачи соединений образуют этот осадок (считайте, что в воде присутствуют только кальций, магний и все формы угольной кислоты; равновесием с атмосферой пренебречь)?
3. Сколько осадка накопится за год при кипячении 1 л воды в чайнике 3 раза в день?
4. Юный химик Вася решил помочь маме и налил уксуса в чайник. Зашипело! Когда шипеть перестало, Вася заглянул внутрь и увидел, что в чайнике осталось немного накипи. Индикаторная бумажка показала, что pH в точности нейтральный. "Прикольно!", – подумал Вася и полез в справочник – найти константы (см. выше) и, главное, равновесное с воздухом количество углекислого газа в воде, которое оказалась равным  $1.3 \cdot 10^{-5}$  М. "О, теперь я узнаю, сколько накипи мне удалось растворить!", – обрадовался наш герой, и уселся за расчеты. – "Буду считать, что она состояла только из карбоната кальция". Какой ответ у него получился, если объем раствора в чайнике в конце операции был 1 л?

### Задача 3

Потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор соли серебра, можно вычислить по уравнению Нернста:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]$ , где  $R = 8.314$  Дж/моль·К,  $T = 298$  К,  $F = 9.65 \cdot 10^4$  Кл/моль,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.800$  В.

Кинетику реакции пероксодисульфат- и иодид-ионов исследовали по изменению потенциала электрода, на котором осажден AgI (иодид-серебряного электрода). На этом электроде протекает полуреакция:  $\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$ . Получили зависимости потенциала электрода от времени при температуре 25°C (рисунок): в первом опыте исходная концентрация пероксодисульфат-ионов составляла 0.100 моль/л, во втором – 0.200 моль/л.



Кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X[\text{I}^-]^Y \quad \text{или} \quad \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -k_2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X[\text{I}^-]^Y,$$

где  $k_2 = 2k_1$  – константа скорости,  $X, Y$  – порядки реакции по реагентам.

1. Приведите уравнение этой реакции.

В присутствии аниона, образующего нерастворимую соль с  $\text{Ag}^+$ , концентрация ионов серебра очень мала и определяется концентрацией этого аниона.

2. Выведите формулу зависимости потенциала иодид-серебряного электрода от  $[\text{I}^-]$ , если произведение растворимости  $K_s(\text{AgI}) = 3.61 \cdot 10^{-17}$ .

3. Определите порядок реакции по иодид-иону. Обоснуйте Ваш ответ.

4. Определите порядок реакции по пероксодисульфат-иону.

5. Определите константу скорости реакции и ее размерность.

6. Определите начальную концентрацию иодид-ионов в каждом из двух опытов.