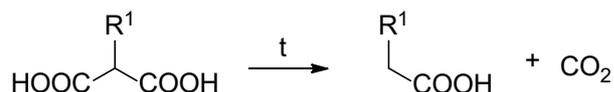


Вариант I

1. Элементный анализ смеси двух двухосновных карбоновых кислот показал следующее процентное содержание элементов по массе: С–43,67 %; Н–5,70 %; О–50,63 %. Некоторое количество данной смеси полностью растворили в 200 мл воды и разделили полученный раствор на две равные части. На полную нейтрализацию первой части потребовалось 50 мл 4 М раствора NaOH. Вторую часть раствора нагрели и выдержали на водяной бане до полного прекращения выделения газообразных продуктов, и только затем нейтрализовали водной щелочью, для чего потребовалось уже 40 мл 4 М раствора NaOH. Определите брутто-формулы и возможные структурные формулы обеих кислот, а также их массовые содержания (в %) в исходной смеси, если известно, что каждая из кислот имеет один третичный атом углерода. Напишите уравнение прошедшей при нагревании реакции.

Решение:

- 1) Термическому разложению — декарбоксилированию способны двухосновные карбоновые кислоты, содержащие карбоксильные группы в геминальном положении (малоновая кислота и ее замещенные производные).

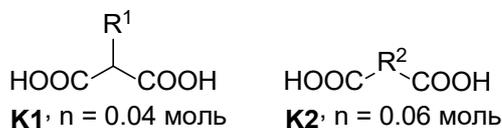


Этим можно объяснить уменьшение количества основания для нейтрализации полученного раствора после выдерживания на водяной бане.

Все дальнейшие расчеты будут справедливы для одного из двух растворов, т.е. для половины от исходной массы карбоновых кислот до растворения.

- 2) Общее количество щелочи, которое потребовалось на нейтрализацию первого раствора, составляет 0.2 моль. Следовательно, смесь кислот содержит 0.2 моль карбоксильных групп (-COOH). После декарбоксилирования общее количество щелочи для нейтрализации уменьшилось на 0.04 моль и составило 0.16 моль. Следовательно, количество кислоты, подвергшейся разложению (кислота 1), составляет $n(\mathbf{K1}) = 0.04$ моль. Количество другой кислоты 0.06 моль, что следует из количества щелочи, пошедшей на нейтрализацию обоих растворов:

$$n(\mathbf{K2}) = (0.2 - 0.04 \cdot 2) / 2 = 0.06 \text{ (моль)} \quad \text{или} \quad n(\mathbf{K2}) = (0.16 - 0.04) / 2 = 0.06 \text{ (моль)}.$$



На две молекулы кислоты 1 приходится три молекулы кислоты 2.

- 3) Из приведенных выше формул и количеств соответствующих кислот можно определить общее количество атомов кислорода в молях, а также его массу в смеси:

$$n(\text{O}) = n(\mathbf{K1}) \cdot 4 + n(\mathbf{K2}) \cdot 4 = 0.16 + 0.24 = 0.4 \text{ (моль)}; \quad m(\text{O}) = n(\text{O}) \cdot 16 = 6.4 \text{ (г)};$$

- 4) Используя данные о процентном содержании кислорода в смеси, находим массу смеси, а также количества вещества остальных атомов:

$$\omega(\text{O}) = m(\text{O}) / m(\text{смеси}); \quad m(\text{смеси}) = m(\text{O}) / \omega(\text{O}) = 6.4 / 0.5063 = 12.64 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{C}) = 12 \cdot n(\text{C}) / m(\text{смеси}); \quad n(\text{C}) = \omega(\text{C}) \cdot m(\text{смеси}) / 12 = 0.4367 \cdot 12.64 / 12 = 0.46 \text{ моль};$$

$$\omega(\text{H}) = 1 \cdot n(\text{H}) / m(\text{смеси}); \quad n(\text{H}) = \omega(\text{H}) \cdot m(\text{смеси}) / 1 = 0.057 \cdot 12.64 = 0.72 \text{ моль}.$$

Таким образом, смесь двух кислот массой 12.64 г содержит 0.46 моль С, 0.72 моль Н и 0.4 моль О. Простейшая брутто-формула смеси кислот $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_{20}$.

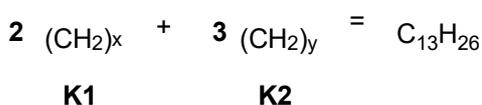
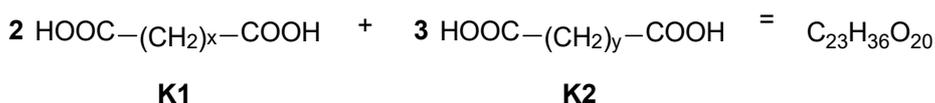
Найденной брутто-формуле и количеству атомов кислорода в ней соответствует найденное выше соотношение кислот — 2 молекулы К1 и 3 молекулы К2 (общее число атомов кислорода 20).

4) Исходя из найденной брутто-формулы, проверим, являются ли данные кислоты насыщенными или содержат в составе кратные углерод-углеродные связи.

Вычтем из общей брутто-формулы $C_{23}H_{36}O_{20}$ атомы, соответствующие десяти карбоксильным группам, суммарно содержащимся в 2 молекулах К1 и 3 молекулах К2:

$C_{23}H_{36}O_{20} - 4 \cdot (COOH) - 6 \cdot (COOH) = C_{23}H_{36}O_{20} - C_{10}H_{10}O_{20} = C_{13}H_{26}$. Обе кислоты насыщенные.

5) Для нахождения брутто-формул каждой карбоновой кислоты запишем следующее уравнение:



Получаем уравнение $2x + 3y = 13$ из которого выражаем $x = (13 - 3y) / 2$. При $y = 1$, $x = 5$, при $y = 3$, $x = 2$. Первая пара значений $y = 1$ и $x = 5$ не подходит, поскольку при $y = 1$ кислота К2 — малоновая, которая будет разлагаться при нагревании. Кроме того, по условию задачи обе кислоты имеют третичный атом углерода, что при $y = 1$ в кислоте К2 невозможно. Принимаем $y = 3$, $x = 2$.

Кислота К1 имеет брутто-формулу $C_4H_6O_4$; кислота К2 имеет брутто-формулу $C_5H_8O_4$.

б) С учетом брутто-формул двух кислот, наличия в структурах обеих кислот одного третичного атома углерода, а также ввиду того, что две карбоксильные группы в кислоте К2 не могут находиться в геминальном положении получаем единственные возможные структурные формулы кислот:



7) Масса кислот в смеси, и их массовое содержание:

$$m(\text{K1}) = M(\text{K1}) \cdot n(\text{K1}) = 118 \cdot 0.04 = 4.72 \text{ (г)}$$

$$m(\text{K2}) = M(\text{K2}) \cdot n(\text{K2}) = 132 \cdot 0.06 = 7.92 \text{ (г)}$$

$$\omega(\text{K1}) = m(\text{K1}) / m(\text{смеси}) = 4.72 / 12.64 = 0.3734 \text{ или } 37.34\%$$

$$\omega(\text{K2}) = m(\text{K2}) / m(\text{смеси}) = 7.92 / 12.64 = 0.6266 \text{ или } 62.66\%$$

Ответ:

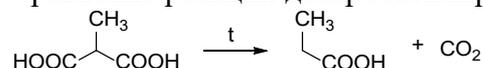
Брутто формулы: $C_4H_6O_4$ и $C_5H_8O_4$

Массовое содержание: 37.34% и 62.66%

Структурные формулы: для К1 две карбоксильные группы обязательно находятся в геминальном положении (при одном атоме углерода). Для К2 две карбоксильные группы не находятся в геминальном положении.



Уравнение реакции декарбоксилирования (2 балла):

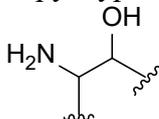


Критерии оценивания

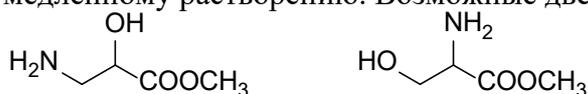
1. За верное утверждение, какие карбоновые кислоты подвергаются декарбоксилированию **или** пример такой кислоты **или** общая структурная формула такой кислоты – **1 балл**.
 2. Количество кислоты, подвергшейся разложению (K1) – **1 балл**.
Количество кислоты, не подвергшейся разложению (K2) – **1 балл**.
Нахождение моль или масс элементов и вывод общей брутто-формулы - **4 балла**.
 3. Брутто-формула K1 – **3 балла**.
Брутто-формула K2 – **3 балла**.
Структурная формула K1 – **3 балла**.
Структурная формула K2 – **2 балла**.
 4. Нахождение содержания K1 и K2 – **1 балл**.
Уравнение реакции декарбоксилирования – **1 балл**.
2. Оптически активное вещество **А** представляет собой бесцветную прозрачную жидкость состава $C_4H_9NO_3$, которая не смешивается с водой, однако быстро и легко растворяется в водном растворе HCl (реакция 1) и медленно в водном растворе KOH (реакция 2). Действие подкисленного раствора нитрита натрия на вещество **А** приводит к вицинальному диолу **Б** (реакция 3), восстановление которого сильными восстановителями (например, алюмогидридом лития (реакция 4)) приводит к известному и широко используемому в быту и промышленности соединению **В**. Длительное хранение вещества **А** сопровождается его постепенной и самопроизвольной циклоконденсацией, приводящей к гетероциклическому соединению **Г** состава $C_6H_{10}N_2O_4$ (реакция 5).
- 1) Изобразите структурные формулы соединений **А–Г** и напишите уравнения реакций 1–5.
 - 2) Чем объяснить быстрое и легкое растворение соединения **А** в водном растворе HCl ? Ответ подтвердите уравнением соответствующей реакции (реакция 1). Как объяснить способность соединения **А** растворяться в водном растворе щелочи (реакция 2)? Как увеличить скорость данного растворения/данной реакции.
 - 3) Напишите тривиальное название соединения **В**, область его применения, а также основной промышленный метод его получения.
 - 4) Как можно предотвратить нежелательную циклоконденсацию соединения **А** в гетероцикл **Г** при хранении.
 - 5) Изобразите структурную формулу одного из оптических изомеров соединения **А**, учитывая его хиральность и оптическую чистоту. Определите конфигурацию стереоцентра в изображенном вами энантимере и напишите полное название соединения **А** по систематической номенклатуре.

Решение:

Растворимость вещества в водном растворе HCl говорит о наличии в его структуре аминогруппы. Дополнительно на это указывает его способность реагировать с азотистой кислотой. Продукт замены аминогруппы на гидроксильную представляет собой вицинальный диол (вицинальное положение — положение при соседних атомах углерода). Структурный фрагмент предполагаемого соединения выглядит следующим образом:



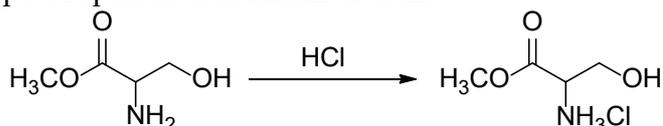
Исходное вещество медленно растворяется в водном растворе KOH. Это означает отсутствие в структуре карбоксильной группы (иначе было бы быстрое растворение). Возможный вариант — наличие сложноэфирной группы, гидролиз которой приводит к медленному растворению. Возможные две структурные формулы:



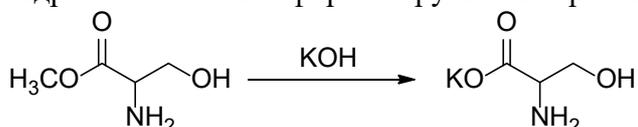
Оба соединения содержат оптический центр и подходят под описанные выше условия.

Ответ

1) Реакция 1. Растворение соединения **A** в водном растворе HCl объясняется образованием растворимой аммонийной соли.

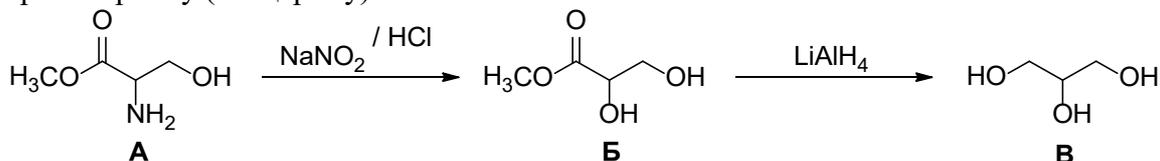


2) Реакция 2. Медленное растворение соединения **A** в водном растворе KOH объясняется гидролизом сложноэфирной группы и образованием растворимой калиевой соли.



Скорость гидролиза значительно увеличивается с увеличением температуры.

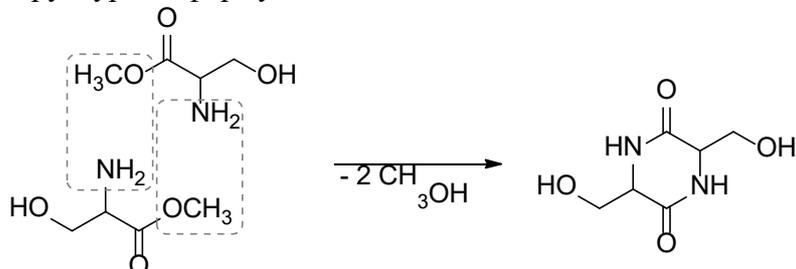
3) Реакция 3 и 4. Действие нитрита натрия приводит к вициальному диолу, содержащему сложноэфирную группу. Действие сильных восстановителей приводит к 1,2,3-пропантриолу (глицерину).



Основные области применения глицерина — пищевая промышленность, косметика и бытовая химия, а также медицина.

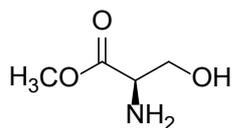
4) Реакция 5. Исходный эфир аминокислоты хранят в виде аммонийной соли (гидрохлорида). Это предотвращает описанную выше самопроизвольную циклоконденсацию в пиперазиновый гетероцикл.

Хранение вещества **A** сопровождается его циклоконденсацией и образованием гетероциклического соединения. Это возможно только для соединения со следующей структурной формулой:

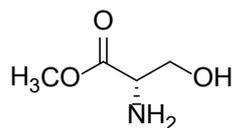


Образование циклов большего размера или самостоятельной этерификации при хранении происходить не будет.

5) Соединение **A** может существовать в виде одного из двух оптических изомеров (энантиомеров), хиральный центр в которых будет иметь *R*- или *S*-конфигурацию.



Метилловый эфир (*R*)-2-амино-3-гидрокси-пропановой кислоты,
(*R*)-метил-2-амино-3-гидроксипропаноат



Метилловый эфир (*S*)-2-амино-3-гидрокси-пропановой кислоты,
(*S*)-метил-2-амино-3-гидроксипропаноат

Критерии оценивания

- За наличие в структуре **A** следующих групп $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{COOCH}_3$ - **1 балл**
За наличие в структуре **A** оптического центра - **1 балл**
Верная структурная формула **A** - **2 балла**
- Ответ на вопрос 1- **1 балл**
Уравнение реакции (1) - **1 балл**
Ответ на вопрос 2 - **1 балл**
Уравнение реакции (2) - **1 балл**
Уравнение реакции (3) – **1 балл**
Уравнение реакции (4) – **1 балл**
Уравнение реакции (5) – **2 балл**
Ответ на вопрос о скорости - **1 балл**
- Название **B** – **1 балл**
Область применения – **1 балл**
- Ответ на вопрос – **1 балл**
- Верное изображение соединения **A** в виде одного из двух энантиомеров с помощью клиновидной формулы или проекции Фишера - **1 балл**
Определение его *R*-/*S* или *L*-/*D*- конфигурации - **1 балл**
Систематическое название соединения **A** с учетом стереохимии - **2 балла**

3. Хлорат натрия поместили в тигель и нагрели. В процессе нагревания произошло полное разложение хлората натрия и уменьшение массы содержимого тигля на 9,6 г. Содержимое тигля полностью растворили в 200 мл воды и добавили 340 г 40%-ного раствора нитрата серебра. Масса осадка, полученного в последней реакции, составила 57,4 г.

- 1) Напишите уравнения описанных в задаче реакций.
- 2) Вычислите массу взятого хлората натрия.
- 3) Рассчитайте массовую долю (%) ионов серебра в конечном растворе.
- 4) Смеси хлората натрия с фосфором и с углем взрываются при ударе. Взаимодействием хлората натрия со щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты получают диоксид хлора, используемый для отбеливания целлюлозы. Напишите уравнения трех описанных реакций.

Решение:

Уравнения реакций разложения:

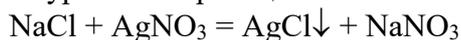


Уменьшение массы содержимого тигля равно массе выделившегося кислорода.

Вычислим количество вещества NaClO_3 , разложившегося по реакции (1).

$$\{n(\text{NaClO}_3)\}_{\text{реакц.}(1)} = 2 \cdot n(\text{O}_2)/3 = 2 \cdot 9,6/(3 \cdot 32) = \mathbf{0,2 \text{ моль.}}$$

С нитратом серебра реагирует только NaCl, поскольку перхлорат серебра растворим. Запишем уравнение реакции и вычислим количество вещества NaCl.



$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgCl}) = 57,4/143,5 = 0,4 \text{ моль}$$

По реакции (1) образовалось 0,2 моль NaCl, а всего **0,4 моль NaCl**. Следовательно, по реакции (2) также образовалось 0,2 моль NaCl. Получаем, что по реакции (2) разложилось **0,8 моль NaClO₃**.

Всего был взят 1 моль NaClO₃, его масса **106,5 г**.

Масса конечного раствора:

$$m_{\text{раствора}} = m(\text{NaClO}_3) - m(\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) + m[\text{раствора AgNO}_3] - m(\text{AgCl}) = \\ = 106,5 - 9,6 + 200 + 340 - 57,4 = 579,5 \text{ г.}$$

Количество вещества AgNO₃ в 340 г 40%-ного раствора:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,4 \cdot 340/170 = 0,8 \text{ моль.}$$

Прореагировало 0,4 моль, и осталось 0,4 моль.

$$n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgNO}_3) = \mathbf{0,4 \text{ моль.}}$$

$$m(\text{Ag}^+) = 0,4 \cdot 108 = 43,2 \text{ г}$$

$$w(\text{Ag}^+) = [m(\text{Ag}^+)/m_{\text{раствора}}] \cdot 100 \% = 43,2 \cdot 100 \% / 579,5 = \mathbf{7,45 \%}$$

Ответ:

1. $2\text{NaClO}_3 = 2\text{NaCl} + 3\text{O}_2$
 $4\text{NaClO}_3 = \text{NaCl} + 3\text{NaClO}_4$
 $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$
2. 106,5 г NaClO₃
3. $w(\text{Ag}^+) = 7,45 \%$
4. $5\text{NaClO}_3 + 6\text{P} = 5\text{NaCl} + 3\text{P}_2\text{O}_5$
 $2\text{NaClO}_3 + 3\text{C} = 2\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$
 $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
(или: $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)

Критерии оценивания

1. За каждое уравнение **1 балл**; всего **3 балла**
2. Вычисление $n(\text{NaClO}_3)$, прореагировавшего по р-ии (1) - **2 балла**;
Вычисление образовавшегося $n(\text{NaCl})$ - **2 балла**;
Вычисление $n(\text{NaClO}_3)$, прореагировавшего по р-ии (2) - **3 балла**;
Определение массы NaClO₃ - **1 балл**.
3. Вычисление $n(\text{AgNO}_3)$, оставшегося в растворе- **2 балла**;
Вычисление массы раствора - **2 балла**;
Расчет массовой доли серебра - **1 балл**.
За первые два уравнения **по 1 баллу**, за третье - **2 балла**; всего **4 балла**
4. В биологических исследованиях поддержание определенного значения кислотности среды (рН) является критически важным. Особенно кислотность среды влияет на функционирование таких молекул как ферменты, белки и нуклеиновые кислоты, оказывая влияние на их структуру, стабильность и активность. Для поддержания постоянного рН используются буферные растворы, содержащие сопряженную пару акцептора протонов, по теории Брэнстеда-Лоури именуемого основанием, и донора протонов, именуемого кислотой. При попадании в раствор небольшого количества другой кислоты или щелочи изменится соотношение сопряженных кислоты и основания, но рН раствора останется постоянным. Буферные растворы находят широкое применение для самых разных исследовательских целей – от выращивания клеток до выделения и очистки соединений.

Первокурсник Стас начал работу в одной из лабораторий МФТИ, помогая в выделении биотехнологического продукта методом хроматографии. Студенту поставили задачу приготовить 0,5 л буферного раствора с $pH=5$. Для этого у него имеются: сухой цитрат натрия Na_3Cit и 1 М раствор лимонной кислоты H_3Cit (раствор 1).

- 1) Каков pH имеющегося раствора лимонной кислоты?
- 2) Сколько граммов цитрата натрия понадобится для приготовления 500 мл 0,1 М раствора (раствор 2)?
- 3) Какие процессы происходят при растворении цитрата натрия в воде? Напишите уравнения протекающих реакций. Рассчитайте pH раствора 2.
- 4) В каком соотношении нужно смешать растворы 1 и 2 для получения необходимого количества буферного раствора? В каких формах и в каком количестве будет присутствовать в растворе цитрат?
- 5) Каков pH и количественный состав раствора, полученного смешением растворов лимонной кислоты и цитрата натрия в соотношении 2:15?

Справочные данные:

$pK_{a1}(H_3Cit) = 3,13$ $pK_{a2}(H_3Cit) = 4,76$ $pK_{a3}(H_3Cit) = 6,40$
 $M(H_3Cit) = 192$ г/моль

Решение:

1. Запишем уравнение диссоциации
 $H_3Cit \rightleftharpoons H^+ + H_2Cit^-$
 Допустим, что диссоциация прошла на долю α , тогда
 $K_{a1} = \frac{[H^+][H_2Cit^-]}{[H_3Cit]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times 1 = 10^{-3,13}$, отсюда $\alpha = 0,027$, $[H^+] = \alpha C_0 = 0,027$ М. Таким образом, $pH = -lg[H^+] = 1,57$.
2. Для приготовления 500 мл 0,1М раствора необходимо 0,05 моль вещества. Молярная масса цитрата натрия составляет $192 \cdot 3 + 3 \cdot 23 = 258$ г/моль. Отсюда получаем, что для получения раствора необходимо 12,9 г цитрата натрия.
3. При растворении цитрата натрия в воде происходят следующие процессы:
 - 1) $Na_3Cit \rightarrow 3Na^+ + Cit^{3-}$
 (диссоциация, растворение в воде, кристаллическая решётка соли распадается и образуются гидратированные ионы)
 - 2) $Cit^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HCit^{2-} + OH^-$ - гидролиз, 1 ступень
 - 3) $HCit^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2Cit^- + OH^-$ - гидролиз, 2 ступень
 - 4) $H_2Cit^- + H_2O \rightleftharpoons H_3Cit + OH^-$ - гидролиз, 3 ступень
 - 5) $H_3Cit \rightleftharpoons H^+ + H_2Cit^-$; $K_{a1} = \frac{[H^+][H_2Cit^-]}{[H_3Cit]}$
 - 6) $H_2Cit^- \rightleftharpoons H^+ + HCit^{2-}$; $K_{a2} = \frac{[H^+][HCit^{2-}]}{[H_2Cit^-]}$
 - 7) $HCit^{2-} \rightleftharpoons H^+ + Cit^{3-}$; $K_{a3} = \frac{[H^+][Cit^{3-}]}{[HCit^{2-}]}$

В растворе цитрата pH определяется гидролизом 1 ступени, тогда выражение для соответствующей константы равновесия:

$K_{h1} = \frac{[OH^-][HCit^{2-}]}{[Cit^{3-}]}$, выразим с использованием ионного произведения воды $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$: $K_{h1} = \frac{K_w}{[H^+]} * \frac{[HCit^{2-}]}{[Cit^{3-}]} = \frac{K_w}{K_{a3}}$. Тогда, обозначив степень протекания гидролиза α , получим:

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6.4}} = 2,51 * 10^{-8} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * 0,1. \quad \text{Отсюда}$$

$$\alpha = 5,0 * 10^{-4}, \quad [OH^-] = \alpha C_0 = 5,0 * 10^{-5} \text{ М,}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 2 * 10^{-10} \text{ М. Таким образом, } pH = -lg[H^+] = 9,7.$$

4. Необходимое нам значение $pH=5$ находится близко к pK_{a2} , отсюда можем сделать вывод, что цитрат присутствует в формах $[HCit^{2-}]$, $[H_2Cit^-]$. Пусть изначальные объемы растворов кислоты и соли V_1 и V_2 соответственно. Тогда:

$$(1) V_1 + V_2 = V_{об} = 0.5$$

$$(2) [HCit^{2-}] + [H_2Cit^-] = (C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2) / V_{об}$$

(материальный баланс)

$$(3) K_{a2} = \frac{[H^+][HCit^{2-}]}{[H_2Cit^-]}$$

(условие равновесия)

$$(4) 2 \cdot [HCit^{2-}] + [H_2Cit^-] = [H^+] + [Na^+]$$

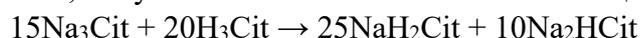
(условие электронейтральности)

$$\text{При этом } [Na^+] = 3 \cdot C_2 \cdot \frac{V_2}{V_{об}}$$

Из системы уравнений получаем, что

$$V_1 \approx 39 \text{ мл, } V_2 \approx 461 \text{ мл, } [HCit^{2-}] = 0.1075 \text{ М, } [H_2Cit^-] = 61.9 \text{ мМ.}$$

5. Так как концентрации в соотношении 10:1, а объемы смешивают в соотношении 2:15, получаем соотношение количества веществ 20:15.



Таким образом, равновесие устанавливается между основными формами цитрата $[HCit^{2-}]$ и $[H_2Cit^-]$, которые находятся в соотношении 10 к 25. Поскольку это сопряженная пара кислота/основание, которые подвергаются гидролизу и диссоциации одновременно, можно считать, что их концентрации вследствие этих процессов практически не изменятся. Тогда, преобразуя выражение для константы любого из равновесий, получаем уравнение для расчета pH , также известное как уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HCit^{2-}]}{[H_2Cit^-]} = [H^+] \frac{C(HCit^{2-})}{C(H_2Cit^-)}$$

$$pH = pK_{a2} + lg \frac{[HCit^{2-}]}{[H_2Cit^-]} = 4.76 + lg \frac{10}{25} = 4,36$$

Критерии оценивания

1. Расчет pH кислоты – **3 балла**.

2. Расчет массы соли – **2 балла**.

3. Уравнения реакций диссоциации и гидролиза (кроме растворения соли) по **0,5 балла**.

4. Расчет pH соли – **2 балла**.

5. Система уравнений: за каждое уравнение по **1 баллу**.

Решение системы уравнений: за каждый верный ответ по **0,5 балла**.

6. Определение отношения концентраций основных форм в растворе - **1 балл**.

Нахождение pH раствора - **3 балла**.

5. Из водного раствора хлорида титана(III) выделено вещество А, представляющее собой кристаллогидрат комплексной соли титана(III). Массовая доля комплексной соли в кристаллогидрате составила 86,29 %, координационное число атома титана в комплексном ионе равно шести.

а) Произведите необходимые вычисления и определите вещество А. Напишите формулу вещества А, заключив комплексную частицу в квадратные скобки.

б) Назовите вещество А.

в) Определите тип гибридизации атомных орбиталей титана и укажите геометрическую форму комплексной частицы в веществе А.

г) Дайте обоснованный ответ, возможна ли для комплексной частицы в веществе А пространственная изомерия.

д) Напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации вещества А в водном растворе.

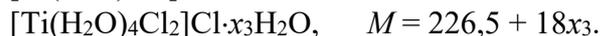
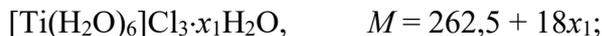
е) Напишите выражение для константы нестойкости комплекса.

ж) Составьте формулы изомеров вещества А, которые так же, как и вещество А, содержат комплексы титана(III) с координационным числом шесть.

Решение:

а) Соединение А содержит $TiCl_3$ и молекулы H_2O . Комплексная частица может включать как молекулы воды, так и ионы Cl^- ; заряд комплексной частицы компенсируют внешнесферные ионы хлора. Содержание комплексной соли в данном соединении (86,29 %) говорит о том, что оно представляет собой кристаллогидрат, в котором массовая доля кристаллизационной воды 13,71 %.

Учитывая, координационное число титана равно 6, напомним возможные кристаллогидраты комплексных солей титана:



Отношение массы кристаллизационной воды к молярной массе $18x/M$ должно быть равно 0,1371, при этом x - целое число. Значения x для трех соединений:

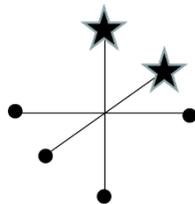
$$x_1 = 2,32; \quad x_2 = 2,16; \quad x_3 = 2,00.$$

Подходит только последнее соединение, его формула: $[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

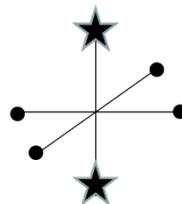
б) Название А: дигидрат хлорида дихлоротетраакватитана(III).

в) Тип гибридизации атомных орбиталей d^2sp^3 ; геометрическая форма - октаэдр.

г) Для комплексного иона $[Ti(H_2O)_4Cl_2]^+$ возможны два пространственных изомера, обусловленные расположением лигандов (звездочками на схеме обозначены ионы Cl^- , точками – молекулы H_2O):

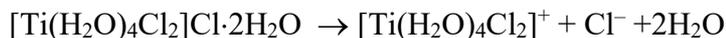


цис-форма

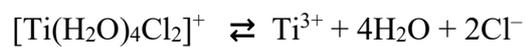


транс-форма

д) Первичная диссоциация:



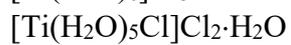
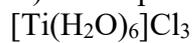
Вторичная диссоциация:



е) Константа нестойкости:

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Ti}^{3+}] [\text{Cl}^-]^2 / [[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+]$$

ж) Изомерами (гидратная изомерия) вещества $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются:



Критерии оценивания

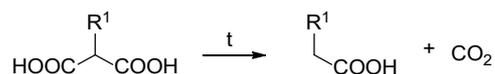
Задание	а)	б)	в)	г)	д)	е)	ж)
Балл	8	2	2	3	2	1	2

Вариант II

1. Элементный анализ смеси двух двухосновных карбоновых кислот показал следующее процентное содержание элементов по массе С—48,60 %; Н—6,70 %; О—44,70 %. Некоторое количество данной смеси полностью растворили в 200 мл воды и разделили полученный раствор на две равные части. На полную нейтрализацию первой части потребовалось 20 мл 10 М раствора NaOH. Вторую часть раствора нагрели и выдержали на водяной бане до полного прекращения выделения газообразных продуктов, и только затем нейтрализовали водной щелочью, для чего потребовалось уже 14 мл 10 М раствора NaOH. Определите брутто-формулы и возможные структурные формулы обеих кислот, а также их массовые содержания (в %) в исходной смеси, если известно, что обе кислоты не содержат четвертичных атомов углерода, а количество атомов водорода в одной из них в два раза больше, чем в другой. Напишите уравнение прошедшей при нагревании реакции.

Решение:

1) Термическому разложению — декарбоксилированию способны двухосновные карбоновые кислоты, содержащие карбоксильные группы в геминальном положении (малоновая кислота и ее замещенные производные).



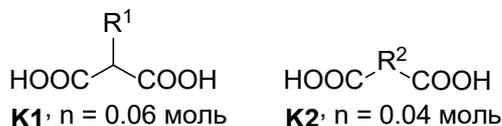
Этим можно объяснить уменьшение количества основания для нейтрализации полученного раствора после выдерживания на водяной бане.

Все дальнейшие расчеты будут справедливы для одного из двух растворов, т.е. для половины от исходной массы карбоновых кислот до растворения.

2) Общее количество щелочи, которое потребовалось на нейтрализацию первого раствора, составляет 0.2 моль. Следовательно, смесь кислот содержит 0.2 моль карбоксильных групп (-COOH). После декарбоксилирования общее количество щелочи для нейтрализации уменьшилось на 0.06 моль и составило 0.14 моль. Следовательно, количество кислоты, подвергшейся разложению (кислота 1), составляет

$n(\mathbf{K1}) = 0.06$ моль. Количество другой кислоты 0.04 моль, что следует из количества щелочи, пошедшей на нейтрализацию обоих растворов:

$$n(\mathbf{K2}) = (0.2 - 0.06 \cdot 2) / 2 = 0.04 \text{ (моль)} \quad \text{или} \quad n(\mathbf{K2}) = (0.14 - 0.06) / 2 = 0.04 \text{ (моль)}.$$



На три молекулы кислоты 1 приходится две молекулы кислоты 2.

3) Из приведенных выше формул и количеств соответствующих кислот можно определить общее количество атомов кислорода в молях, а также его массу в смеси:

$$n(\text{O}) = n(\mathbf{K1}) \cdot 4 + n(\mathbf{K2}) \cdot 4 = 0.24 + 0.16 = 0.4 \text{ (моль)}; \quad m(\text{O}) = n(\text{O}) \cdot 16 = 6.4 \text{ (г)};$$

4) Используя данные о процентном содержании кислорода в смеси, находим массу смеси, а также количества вещества остальных атомов:

$$\omega(\text{O}) = m(\text{O}) / m(\text{смеси}); \quad m(\text{смеси}) = m(\text{O}) / \omega(\text{O}) = 6.4 / 0.4470 = 14.32 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{C}) = 12 \cdot n(\text{C}) / m(\text{смеси}); \quad n(\text{C}) = \omega(\text{C}) \cdot m(\text{смеси}) / 12 = 0.4860 \cdot 14.32 / 12 = 0.58 \text{ моль};$$

$$\omega(\text{H}) = 1 \cdot n(\text{H}) / m(\text{смеси}); \quad n(\text{H}) = \omega(\text{H}) \cdot m(\text{смеси}) / 1 = 0.067 \cdot 14.32 = 0.96 \text{ моль}.$$

Таким образом, смесь двух кислот массой 14.32 г содержит 0.58 моль С, 0.96 моль Н и 0.4 моль О. Простейшая брутто-формула смеси кислот $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_{20}$.

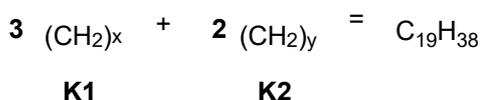
Найденной брутто-формуле и количеству атомов кислорода в ней соответствует найденное выше соотношение кислот — 3 молекулы К1 и 2 молекулы К2 (общее число атомов кислорода 20).

4) Исходя из найденной брутто-формулы, проверим, являются ли данные кислоты насыщенными или содержат в составе кратные углерод-углеродные связи.

Вычтем из общей брутто-формулы $C_{29}H_{48}O_{20}$ атомы, соответствующие десяти карбоксильным группам, суммарно содержащимся в 3 молекулах К1 и 2 молекулах К2:

$C_{29}H_{48}O_{20} - 6 \cdot (COOH) - 4 \cdot (COOH) = C_{29}H_{48}O_{20} - C_{10}H_{10}O_{20} = C_{19}H_{38}$. Обе кислоты насыщенные.

5) Для нахождения брутто-формул каждой карбоновой кислоты запишем следующее уравнение:



Получаем уравнение $3x + 2y = 19$ из которого выражаем $x = (19 - 2y) / 3$. При $y = 2$, $x = 5$; при $y = 5$, $x = 3$; при $y = 8$, $x = 1$.

Из полученных трех пар брутто-формул $C_7H_{12}O_4$ и $C_4H_6O_4$; $C_5H_8O_4$ и $C_7H_{12}O_4$; $C_3H_4O_4$ и $C_{10}H_{18}O_4$ выбираем ту, в которой одна из кислот содержит в два раза больше атомов водорода.

Кислота К1 имеет брутто-формулу $C_7H_{12}O_4$; кислота К2 имеет брутто-формулу $C_4H_6O_4$.

б) С учетом брутто-формул двух кислот, отсутствия в структурах обеих кислот четвертичных атомов углерода, а также ввиду того, что две карбоксильные группы в кислоте **К2** не могут находиться в геминальном положении получаем возможные структурные формулы кислот:



7) Масса кислот в смеси, и их массовое содержание:

$$m(\text{K1}) = M(\text{K1}) \cdot n(\text{K1}) = 160 \cdot 0.06 = 9.6 \text{ (г)}$$

$$m(\text{K2}) = M(\text{K2}) \cdot n(\text{K2}) = 118 \cdot 0.04 = 4.72 \text{ (г)}$$

$$\omega(\text{K1}) = m(\text{K1}) / m(\text{смеси}) = 9.6 / 14.32 = 0.6704 \text{ или } 67.04\%$$

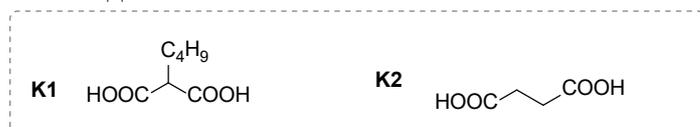
$$\omega(\text{K2}) = m(\text{K2}) / m(\text{смеси}) = 4.72 / 14.32 = 0.3296 \text{ или } 32.96\%$$

Ответ:

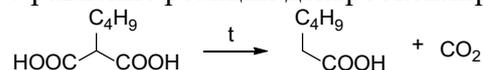
Брутто формулы: $C_7H_{12}O_4$ и $C_4H_6O_4$

Массовое содержание: 67.04% и 32.96%

Структурные формулы: для **К1** две карбоксильные группы обязательно находятся в геминальном положении (при одном атоме углерода). Для **К2** две карбоксильные группы не находятся в геминальном положении.



Уравнение реакции декарбоксилирования:



Критерии оценивания

1. За верное утверждение, какие карбоновые кислоты подвергаются декарбоксилированию **или** пример такой кислоты **или** общая структурная формула такой кислоты – **1 балл**.
2. Количество кислоты, подвергшейся разложению (K1) – **1 балл**.
Количество кислоты, не подвергшейся разложению (K2) – **1 балл**.
Нахождение моль или масс элементов и вывод общей брутто-формулы - **4 балла**.
3. Брутто-формула K1 – **3 балла**.
Брутто-формула K2 – **3 балла**.
Структурная формула K1 – **3 балла**.
Структурная формула K2 – **2 балла**.
4. Нахождение содержания K1 и K2 – **1 балл**.
Уравнение реакции декарбоксилирования – **1 балл**.

2. Оптически активное вещество **A** представляет собой бесцветные кристаллы состава $C_6H_{14}ClNO_2$, которые растворимы в воде, однако нерастворимы в гексане. Действие KOH на водный раствор соединения **A** сопровождается его помутнением и образованием эмульсии вещества **B** (реакция 1), которая, однако, медленно растворяется в избытке KOH и переходит в гомогенный раствор (реакция 2).

Действие раствора нитрита натрия на вещество **A** приводит к соединению **B** (реакция 3), восстановление которого сильными восстановителями (например, алюмогидридом лития (реакция 4)) приводит к веществу **Г** состава $C_5H_{12}O_2$. Продукт дегидратации соединения **Г** (реакция 5) — углеводород **Д**, имеющий важное промышленное значение.

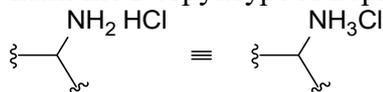
Длительное хранение вещества **B** сопровождается его постепенной и самопроизвольной циклоконденсацией, приводящей к гетероциклическому соединению **Е** состава C_5H_9NO (реакция 6).

Изобразите структурные формулы соединений **A–E**, если известно, что дегидратация соединения **B** не приводит к потере оптической активности.

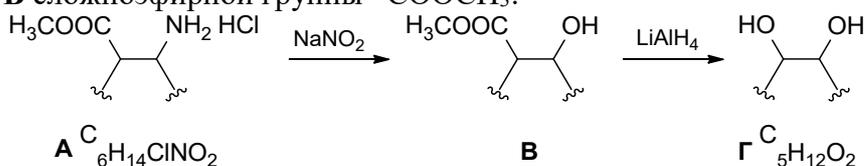
- 1) Напишите уравнения реакций 1–6.
- 2) Чем объяснить растворимость соединения **A** в воде и его нерастворимость в гексане.
- 3) Чем объяснить образование эмульсии, а затем ее растворение при действии KOH на водный раствор соединения **A** (реакции 1 и 2).
- 4) Напишите тривиальное (промышленное) название углеводорода **Д**. Кратко опишите его основное применение в промышленности.
- 5) Изобразите структурную формулу одного из оптических изомеров соединения **B**, учитывающую его хиральность и оптическую чистоту. Определите конфигурацию стереоцентра в изображенном вами энантиомере и приведите его название по систематической номенклатуре.

Решение:

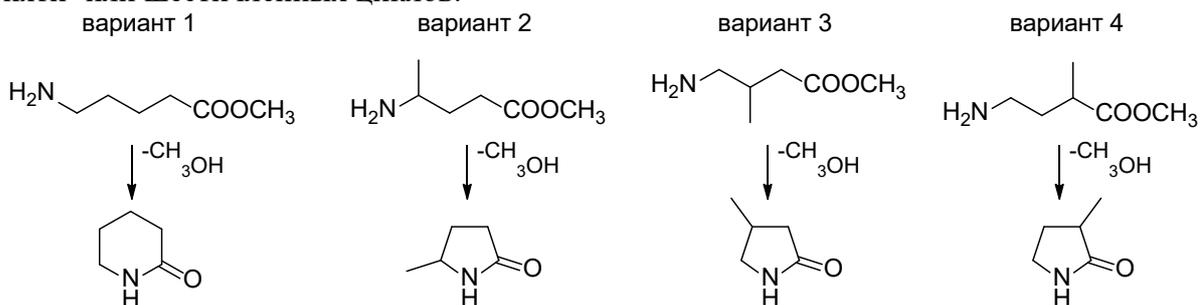
Растворимость органического вещества в воде и его нерастворимость в гексане говорит о его солевой природе, а наличие в его структуре атомов азота и хлора делает логичным предположение о наличии аминогруппы и существовании соединения **A** в виде гидрохлорида (аммонийной соли). Возможность соединения **A** вступать в реакцию с нитритом натрия подтверждает наличие в структуре **A** первичной аминогруппы.



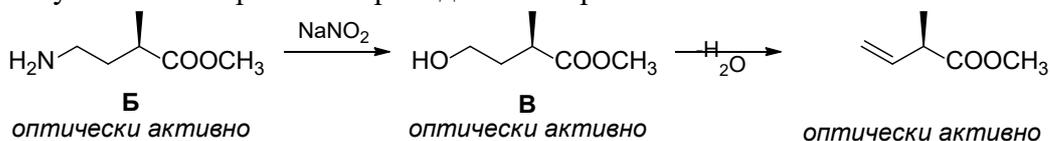
Алюмогидридом лития восстанавливаются карбонильные группы в различных классах органических соединений (альдегиды, кетоны, сложные эфиры и прочие). Потеря одного атома углерода в процессе восстановления вещества **В** в **Г** говорит о наличии в структуре **В** сложноэфирной группы $-\text{COOCH}_3$:



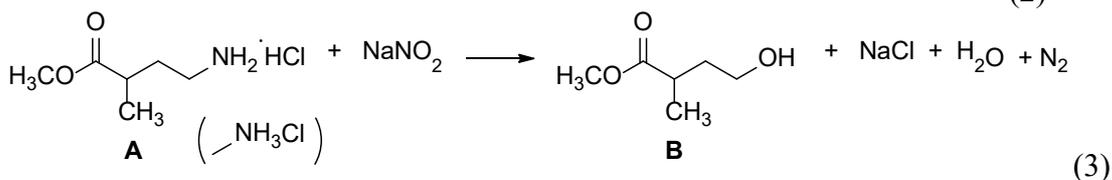
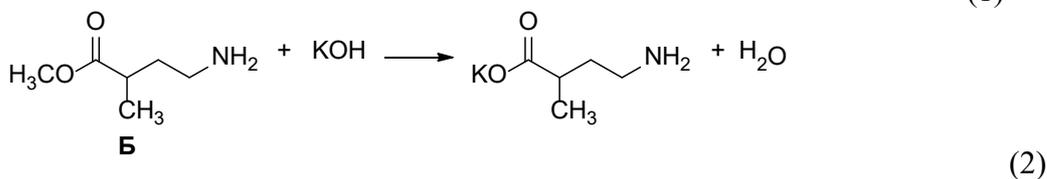
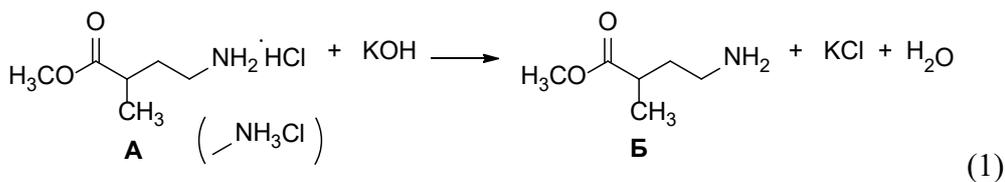
Самопроизвольная циклоконденсация соединения **Б** (очевидно, имеющего брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$) в гетероцикл **Е** состава $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ сопровождается элиминированием молекулы метанола CH_3OH . Такая циклизация возможна при внутримолекулярном взаимодействии аминогруппы и сложноэфирного фрагмента. При этом возможно формирование только пяти- или шестичленных циклов:

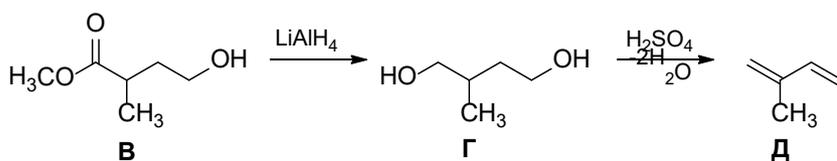


В первом варианте исходное вещество нехирально и не подходит по условию задачи. Три других соединения содержат асимметрический атом углерода и могут обладать оптической активностью. Полностью отвечает условию задачи вариант 4, поскольку дегидратация полученного спирта **В** не приводит к потере оптической активности:

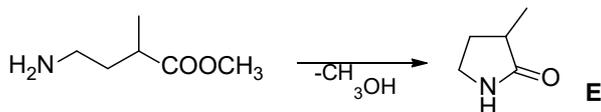


Ответ





(4) и (5)



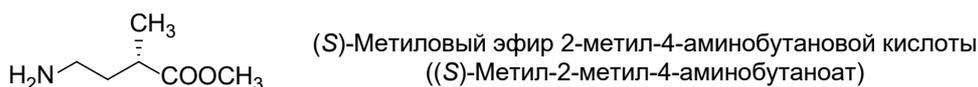
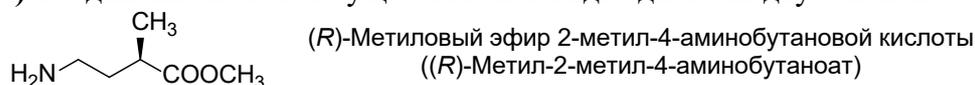
(6)

1) Аммонийные соли — ионные полярные соединения, растворимые в полярных растворителях (в воде) и нерастворимы в неполярных (гексане).

2) Нейтрализация водного раствора соли А щелочью приводит к нерастворимому в воде соединению Б и сопровождается помутнением и образованием эмульсии. Сложный эфир Б в водном растворе щелочи медленно гидролизует (омыляется) до растворимой калиевой соли карбоновой кислоты.

3) Углеводород Д — изопрен. Используется в полимерной промышленности при получении каучука.

4) Соединение Б может существовать в виде одного из двух энантиомеров:



Критерии оценивания

1. За наличие в структуре А следующих групп $-\text{NH}_2\text{HCl}$ (или $-\text{NH}_3\text{Cl}$); $-\text{CH}_3$ (в основной цепи); $-\text{COOCH}_3$ - **1 балл**.

За наличие в структуре А или Б оптического центра - **1 балл**.

Верная структурная формула А - **2 балла**.

Уравнение реакции (1) - **1 балл**.

Уравнение реакции (2) - **1 балл**.

Уравнение реакции (3) - **1 балл**.

Уравнение реакции (4) - **1 балл**.

Уравнение реакции (5) - **1 балл**.

Уравнение реакции (6) - **2 балл**.

2. Ответ на вопрос 1- **1 балл**.

Ответ на вопрос о скорости - **2 балла**.

3. Название Д - **1 балл**

Область применения - **1 балл**

4. Верное изображение соединения Б в виде одного из двух энантиомеров с помощью клиновидной формулы или проекции Фишера - **1 балл**.

Определение его R-/S или L-/D- конфигурации - **1 балл**.

Систематическое название соединения Б с учетом стереохимии - **2 балла**.

3. При взаимодействии пероксида натрия с водой получили 200 мл раствора и наблюдали выделение газа. Из полученного раствора отобрали две пробы по 5 мл. К первой пробе добавили избыток сернокислого раствора иодида калия и получили 2,54 г иода. Ко второй пробе по каплям добавляли 10%-ную соляную кислоту с плотностью 1,05 г/мл, при этом на реакцию нейтрализации потребовалось 8,7 мл кислоты.

1) Напишите уравнения описанных в задаче реакций.

2) Вычислите массу взятого пероксида натрия.

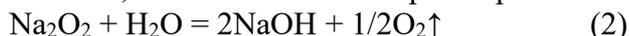
- 3) Рассчитайте объем (л, н.у.) газа, выделившегося при растворении пероксида натрия.
- 4) Пероксид натрия используется для поглощения угарного и углекислого газов. В реакции пероксида натрия с газообразным аммиаком происходит полное окисление азота. Напишите уравнения трех описанных реакций.

Решение:

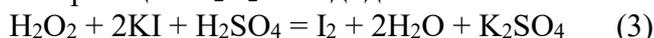
Пероксид натрия Na_2O_2 реагирует с водой с образованием гидроксида натрия и пероксида водорода, который может полностью или частично разлагаться на кислород и воду:



Следовательно, можно записать второй вариант взаимодействия Na_2O_2 с водой:



Уравнение реакции H_2O_2 с иодидом калия:

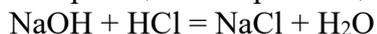


Вычислим количество вещества H_2O_2 в полученном растворе.

$$\{n(\text{H}_2\text{O}_2)\}_{\text{в } 5 \text{ мл}} = n(\text{I}_2) = 2,54/254 = 0,01 \text{ моль}$$

$$\{n(\text{H}_2\text{O}_2)\}_{\text{в } 200 \text{ мл}} = 0,01 \cdot 200/5 = 0,4 \text{ моль}$$

Уравнение реакции нейтрализации:



Вычислим количество вещества NaOH в полученном растворе.

$$\{n(\text{NaOH})\}_{\text{в } 5 \text{ мл}} = 0,1 \cdot 8,7 \cdot 1,05 / 36,5 = 0,025 \text{ моль}$$

$$\{n(\text{NaOH})\}_{\text{в } 200 \text{ мл}} = 0,025 \cdot 200/5 = 1 \text{ моль}$$

Количество вещества и масса Na_2O_2 :

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) = n(\text{NaOH})/2 = 0,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{O}_2) = 0,5 \cdot 78 = 39 \text{ г}$$

Из исходных 0,5 моль Na_2O_2 по реакции (1) прореагировало 0,4 моль (т.к. 0,4 моль H_2O_2 содержалось в конечном растворе) и 0,1 моль прореагировало по реакции (2). Образовалось 0,05 моль O_2 , объем которого при н.у. 1,12 л

Ответ

- $$\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + 1/2\text{O}_2\uparrow \quad (\text{или, вместо второй реакции: } \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2\uparrow)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$$
- 39 г Na_2O_2
- 1,12 л O_2
- $$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO} = \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$$

$$4\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 = \text{NaNO}_3 + 3\text{NaOH} + 2\text{Na}_2\text{O}$$

Критерии оценивания

- За каждое уравнение **по 1 баллу** (всего **3 балла**).
- Вычисление $n(\text{NaOH})$ в 200 мл раствора - **3 балла**;
Вычисление $m(\text{Na}_2\text{O}_2)$ - **2 балла**.
- Вычисление $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ в 200 мл раствора - **3 балла**;
Определение $n(\text{Na}_2\text{O}_2)$, прореагировавшего с выделением кислорода – **3 балла**;
Вычисление объема кислорода - **2 балла**.
- За первые два уравнения **по 1 баллу**, за третье - **2 балла**.

4. В биологических исследованиях поддержание определенного значения кислотности среды (рН) является критически важным. Особенно кислотность среды влияет на функционирование таких молекул как ферменты, белки и нуклеиновые кислоты, оказывая влияние на их структуру, стабильность и активность. Для поддержания постоянного рН используются буферные растворы, содержащие

сопряженную пару акцептора протонов, по теории Брэнстеда-Лоури именуемого основанием, и донора протонов, именуемого кислотой. При попадании в раствор небольшого количества другой кислоты или щелочи изменится соотношение сопряженных кислоты и основания, но рН раствора останется постоянным. Буферные растворы находят широкое применение для самых разных исследовательских целей – от выращивания клеток до выделения и очистки соединений.

Первокурсник Стас начал работу в одной из лабораторий МФТИ, помогая в выделении биотехнологического продукта методом хроматографии. Студенту поставили задачу приготовить 0,5 л буферного раствора с рН=7. Для этого у него имеются: сухой ортофосфат натрия и раствор ортофосфорной кислоты концентрацией 1 моль/л (*раствор 1*).

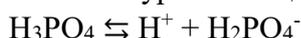
- 1) Каков рН имеющегося раствора ортофосфорной кислоты?
- 2) Сколько граммов ортофосфата натрия понадобится для приготовления 500 мл 0,1 М раствора (*раствор 2*)?
- 3) Какие процессы происходят при растворении ортофосфата натрия в воде? Напишите уравнения протекающих реакций. Рассчитайте рН *раствора 2*.
- 4) В каком соотношении нужно смешать растворы *1* и *2* для получения необходимого количества буферного раствора? В каких формах и в каком количестве будет присутствовать в растворе фосфат?
- 5) Каков рН и количественный состав раствора, полученного смешением растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфата натрия в соотношении 4:25?

Справочные данные:

$$pK_{a1}(H_3PO_4) = 2,12 \quad pK_{a2}(H_3PO_4) = 7,2 \quad 0 \quad pK_{a3}(H_3PO_4) = 11,90$$

Решение:

1. Запишем уравнение диссоциации

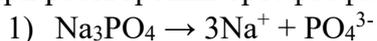


Допустим, что диссоциация прошла на долю α , тогда

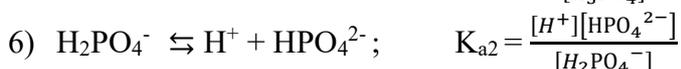
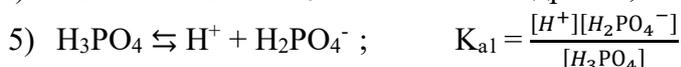
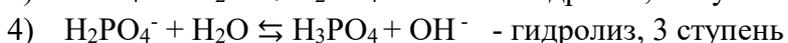
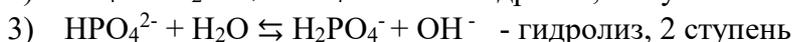
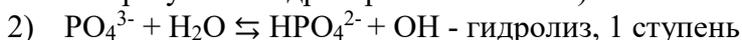
$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times 1 = 10^{-2,12}, \text{ отсюда } \alpha = 0,083, [H^+] = \alpha C_0 = 0,083 \text{ М. Таким образом, } pH = -lg[H^+] = 1,08.$$

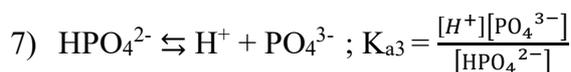
2. Для приготовления 500 мл 0,1М раствора необходимо 0,05 моль вещества. Молярная масса фосфата натрия составляет 164 г/моль. Отсюда получаем, что для получения 1 М раствора необходимо 8,2 г фосфата натрия.

3. При растворении ортофосфата натрия в воде происходят следующие процессы:



(диссоциация, растворение в воде, кристаллическая решётка соли распадается и образуются гидратированные ионы)





В растворе ортофосфата рН определяется гидролизом 1 степени, тогда выражение для соответствующей константы равновесия:

$$K_{h1} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]}, \text{ выразим с использованием ионного произведения воды } K_w =$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}: K_{h1} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} * \frac{[\text{HPO}_4^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_{a3}}. \text{ Тогда, обозначив степень протекания}$$

гидролиза α , получим:

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-11,9}} = 7,94 * 10^{-3} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * C_0 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} * 0,1. \quad \text{Отсюда}$$

$$\alpha = 0,245, [\text{OH}^-] = \alpha C_0 = 2,45 * 10^{-2} \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 4,1 * 10^{-13} \text{ М}. \text{ Таким образом, } pH = -lg[\text{H}^+] = 12,4.$$

4. Необходимое нам значение рН=7 находится близко к рКа₂, отсюда можем сделать вывод, что фосфат присутствует в формах $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$. Пусть изначальные объемы растворов кислоты и соли V_1 и V_2 соответственно. Тогда:

$$(1) V_1 + V_2 = V_{\text{об}} = 0.5$$

$$(2) [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = (C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2) / V_{\text{об}}$$

(материальный баланс)

$$(3) K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

(условие равновесия)

$$(4) 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

(условие электронейтральности)

$$\text{При этом } [\text{Na}^+] = 3 \cdot C_2 \cdot \frac{V_2}{V_{\text{об}}}.$$

Из системы уравнений получаем, что

$$V_1 \approx 52 \text{ мл}, V_2 \approx 448 \text{ мл}, [\text{HPO}_4^{2-}] = 75 \text{ мМ}, [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 119 \text{ мМ}.$$

5. Так как концентрации в соотношении 10:1, а объемы смешивают в соотношении 4:25, получаем соотношение количества веществ 8:5.



Таким образом, равновесие устанавливается между основными формами фосфата $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ и $[\text{HPO}_4^{2-}]$, которые находятся в соотношении 11 к 2. Поскольку это сопряженная пара кислота/основание, которые подвергаются гидролизу и диссоциации одновременно, можно считать, что их концентрации вследствие этих процессов практически не изменятся. Тогда, преобразуя выражение для константы любого из равновесий, получаем уравнение для расчета рН, также известное как уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = [\text{H}^+] \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

$$pH = pK_{a2} + lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7.2 + lg \frac{2}{11} = 6,46$$

Критерии оценивания

1. Расчет рН кислоты – **3 балла**.
2. Расчет массы соли- **2 балла**.
3. Уравнения реакций диссоциации и гидролиза (кроме растворения соли) по **0,5 балла**.
4. Расчет рН соли – **2 балла**.
5. Система уравнений: за каждое уравнение по **1 баллу**.
Решение системы уравнений: за каждый верный ответ по **0,5 балла**.

6. Определение отношения концентраций основных форм в растворе 1 балл.
Нахождение pH раствора - 3 балла.

5. Из водного раствора хлорида хрома(III) выделены кристаллы вещества А, содержащие 19,51 % хрома по массе. 16 г вещества А растворили в воде, прилили избыток раствора нитрата серебра и получили осадок массой 8,61 г. Известно, что вещество А содержит комплексные ионы, в которых координационное число хрома равно шести.

- а) Произведите необходимые вычисления и определите вещество А. Напишите формулу вещества А, заключив комплексную частицу в квадратные скобки.
б) Назовите вещество А.
в) Напишите уравнения реакции вещества А с нитратом серебра в молекулярной, полной ионной и сокращенной ионной формах.
г) Напишите выражение для константы нестойкости комплекса в веществе А.
д) Определите тип гибридизации атомных орбиталей хрома и укажите геометрическую форму комплексной частицы в веществе А.
е) Дайте обоснованный ответ, возможна ли для комплексной частицы в веществе А пространственная изомерия.
ж) Составьте формулы изомеров вещества А, которые так же, как и вещество А, содержат комплексы хрома(III) с координационным числом шесть.

Решение:

а) Эмпирическую формулу соединения А можно записать как $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Зная массовую долю хрома, вычислим молярную массу вещества А:

$$M = 52 \cdot 100 / 19,51 = 266,5 \text{ г/моль.}$$

Найдем, сколько молекул воды приходится на одну молекулу CrCl_3 :

$$x = (266,5 - 3 \cdot 35,5 - 52) / 18 = 6.$$

Эмпирическая формула вещества А: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Массовая доля хлора в веществе А:

$$w(\text{Cl}) = 3 \cdot 35,5 / 266,5 = 0,4.$$

Масса хлора, содержащаяся в 16 г вещества А:

$$\{m(\text{Cl})\}_A = 16 \cdot 0,4 = 6,4 \text{ г.}$$

При действии избытка нитрата серебра на раствор А образовался осадок AgCl . Масса хлора в 8,61 г AgCl :

$$\{m(\text{Cl})\}_{\text{AgCl}} = 8,61 \cdot 35,5 / 143,5 = 2,13 \text{ г}$$

Отношение массы хлора в исходном веществе к массе хлора в осадке равно 3:

$$\{m(\text{Cl})\}_A / \{m(\text{Cl})\}_{\text{AgCl}} = 6,4 / 2,13 = 3.$$

Следовательно, только 1/3 часть хлора в $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вступила в реакцию обмена, что позволяет сделать вывод, что 2/3 хлора находятся во внутренней сфере комплексного соединения и связаны с атомом хрома прочными ковалентными связями.

Составим формулу вещества А учитывая, что координационное число хрома равно 6:

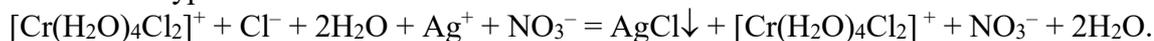


б) Название А: дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома(III).

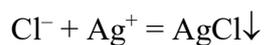
в) Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Сокращенное ионное уравнение:

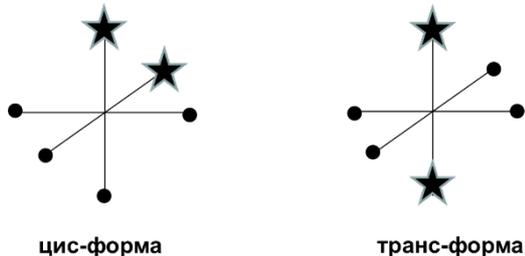


г) Константа нестойкости $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$:

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Cr}^{3+}][\text{Cl}^-]^2 / [[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+]$$

д) Тип гибридизации атомных орбиталей d^2sp^3 ; геометрическая форма - октаэдр.

ж) Для комплексного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ возможны два пространственных изомера, обусловленные расположением лигандов (звездочками на схеме обозначены ионы Cl^- , точками - молекулы H_2O):



з) Изомерами вещества $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гидратная изомерия) являются:



Критерии оценивания

Задание	а)	б)	в)	г)	д)	е)	ж)
Балл	8	2	2	1	2	3	2