

Решение заданий 2 тура (10 Класс)

(авторы Дмитриев Д.Н., Фурлетов А.А.)

А) Запишем уравнение материального баланса по атомам углерода С:

$$c((NH_4)_2CO_3) = c(C) = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

Также напишем выражения, которыми определяются ступенчатые константы диссоциации H_2CO_3 :

$$K_{a,1}(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad K_{a,2}(H_2CO_3) = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Отсюда следует:

$$[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_{a,2}(H_2CO_3)}$$

$$[H_2CO_3] = [HCO_3^-] \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_{a,1}(H_2CO_3)} = [CO_3^{2-}] \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a,1}(H_2CO_3) \cdot K_{a,2}(H_2CO_3)}$$

$$c((NH_4)_2CO_3) = [CO_3^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a,2}(H_2CO_3)} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a,1}(H_2CO_3) \cdot K_{a,2}(H_2CO_3)} \right)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{c((NH_4)_2CO_3) \cdot K_{a,1}(H_2CO_3) \cdot K_{a,2}(H_2CO_3)}{(K_{a,1}(H_2CO_3) \cdot K_{a,2}(H_2CO_3) + K_{a,1}(H_2CO_3) \cdot [H_3O^+] + [H_3O^+]^2)}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{0.2000 \cdot 4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11}}{(4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11} + 4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-9} + 10^{-18})} = 9.14 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Б) Рассчитаем молярные концентрации гидрокарбонат- и карбонат-ионов в конечном растворе:

$$[HCO_3^-] = \frac{m(NaHCO_3)}{M(NaHCO_3) \cdot V} = \frac{1.05}{84.01 \cdot 0.5000} = 0.02500 \text{ М}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3) \cdot V} = \frac{0.53}{105.99 \cdot 0.5000} = 0.01000 \text{ М}$$

Рассчитаем значение pH раствора:

$$[H_3O^+] = K_{a,2}(H_2CO_3) \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 4.8 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{0.02500}{0.01000} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(1.2 \cdot 10^{-10}) = 9.92$$

Растворы, содержащие в своем составе сопряженную кислотно-основную пару, называются **буферными**. Кислотно-основные буферные растворы способны поддерживать значение pH раствора на постоянном уровне при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или сильных оснований, а также при умеренном разбавлении. Буферные свойства проявляются в диапазоне $\Delta pH = pK_a \pm 1$. Для карбонат-бикарбонатного буферного раствора можно записать:

$$\Delta pH = pK_{a,2}(H_2CO_3) \pm 1 = -\lg(K_{a,2}(H_2CO_3)) \pm 1$$

$$\Delta pH = -\lg(4.8 \cdot 10^{-11}) \pm 1 = 10.32 \pm 1.00$$

Экспериментальное задание:

Для установления содержимого мерных колб достаточно оттитровать аликвоты соответствующих растворов в присутствии **фенолфталеина**. В той мерной колбе, на титрование аликвоты раствора из которой расходуется лишь несколько капель титранта, находится **гидрокарбонат натрия**.

Кроме того, при прибавлении фенолфталеина к сильно разбавленному водному раствору гидрокарбоната натрия возникновения характерной розовой или малиновой окраски может вообще не происходить, чего не наблюдается в случае раствора карбоната натрия.

Для определения массы солей, находящихся в мерных колбах, проводят титрование аликвот соответствующих растворов в присутствии **метилового оранжевого**. Необходимые расчетные формулы приведены выше.

Система оценивания:

- А) Уравнение материального баланса 1 балл
- Выражения для констант диссоциации H_2CO_3 0.5 б. \times 2 = 1 балл
- Расчет равновесной концентрации карбонат-иона 1 балл
(за арифметическую ошибку в расчете — штраф 0.5 балла)
- Б) Расчет молярных концентраций NaHCO_3 и Na_2CO_3 в растворе 0.5 б. \times 2 = 1 балл
- Расчет значения рН раствора 2 балла
- Указание, что раствор является буферным 1 балл
- Особые свойства буферных растворов 1 балл
(если не написано, что рН сохраняется постоянным при разбавлении — штраф 0.5 балла)
- Диапазон рН, в котором проявляются буферные свойства 1 балл
(если ответ дан в общем виде $\Delta\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ — штраф 0.5 балла)
- Установление природы солей в мерных колбах 2 б. \times 2 = 4 балла

Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема соляной кислоты HCl , который участник затратил на титрование аликвоты раствора **соли 1** и аликвоты раствора **соли 2** в присутствии **метилового оранжевого**, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение соли 1		Определение соли 2	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
≤ 0.10	5	≤ 0.10	5
0.10 – 0.20	4	0.10 – 0.20	4
0.20 – 0.30	3	0.20 – 0.30	3
0.30 – 0.50	2	0.30 – 0.50	2
0.50 – 1.00	1	0.50 – 1.00	1
> 1.00	0	> 1.00	0

Правильность расчета массы Na_2CO_3 и NaHCO_3 оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, **безотносительно точности титрования** 1 б. \times 2 = 2 балла

Повторная выдача анализируемых растворов солей – 1.5 балла (за каждый случай)

Порча лабораторной посуды или оборудования – 1.5 балла (за каждый случай)

Всего 25 баллов