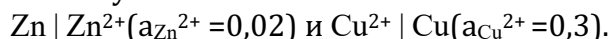


11-3-2000респ.(продолжение)

1. По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитайте ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:



Решение. Рассчитаем ЭДС по уравнению

$$E = E_2 - E_4,$$

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$\frac{2,3RT}{F} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{96487} = 0,059 \text{В}$$

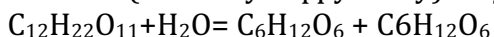
Значения стандартных электродных потенциалов находим в справочнике [М.]: $E^0_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} = 0,033 \text{В}$; $E^0_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} = -0,763$. Так как медный полуэлемент более электроположителен, то

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E = 0,337 + 0,763 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,3}{0,02}; E = 1,135 \text{В}$$

11-2-2000респ.

Тростниковый сахар (биоза) в присутствии ионов H^+ гидролизуется водой, распадаясь на две монозы (глюкозу и фруктозу) по уравнению



Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации света вправо, а смесь глюкозы и фруктозы - влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. При 298 К в 0,5 н. растворе HCl при большом избытке воды изменение угла вращения α плоскости поляризации раствора тростникового сахара во времени t было следующее:

| | | | |
|------------------------|------|------|----------|
| t , мин | 0 | 176 | ∞ |
| α , град. . . . | 25,6 | 5,46 | -8,38 |

Рассчитайте константу скорости реакции и количество сахара (%), которое инвертируется в течение 236 мин. Определите угол вращения к моменту времени $t=236$ мин.

Решение. Обозначим угол вращения в начальный момент α_0 , после окончания инверсии α_∞ и наблюдаемый в данный момент α_1 . Так как от начального до конечного момента угол вращения изменится на $\alpha_0 - \alpha_\infty$, то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахара $C_{0,A}$, концентрация же сахара в данный момент $C_{0,A}$ -х пропорциональна углу вращения от данного момента α_1 до конца инверсии α т.е. пропорциональна $\alpha - \alpha_\infty$ Реакция инверсии

10-1-2000

Осадок будет выпадать при $\text{pH} > 8,39$.

В 1л 10%-го раствора с $\rho = 1,07 \text{г/л}$ содержится $107 \text{г/} 95 \text{г/моль}$ MgCl_2 , т.е. концентрация $[\text{Mg}^{2+}] = 1,126 \text{ моль/л}$. Осадок выпадает при $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > \text{ПР} = 6,8 \cdot 10^{-12}$. Отсюда концентрация ионов OH^- , при которой начинает выпадать осадок:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = 2,457 \cdot 10^{-6}$$

Поскольку $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, то максимальная концентрация H^+ :

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{2,457 \cdot 10^{-6}} = 4,07 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л},$$

и минимальный pH :

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+]) = 9 - \lg(4,07) = 8,39.$$

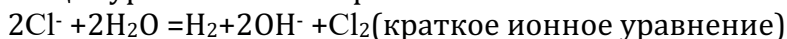
10-2-2000респ.

188,3 г смеси хлоридов натрия и калия растворили в воде и пропустили через полученный раствор электрический ток. При электролизе на катоде выделилось 33,6 л водорода. Вычислите состав смеси в процентах по массе.

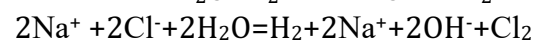
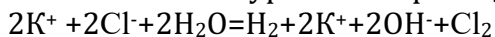
После растворения смеси хлорида калия и натрия в воде в растворе содержатся ионы K^+, Na^+ и Cl^- . Ни ионы калия, ни ионы натрия не восстанавливаются ни на катоде, восстанавливаются молекулы воды. На аноде окисляются хлорид-ионы и выделяется хлор:



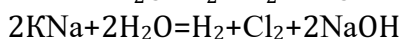
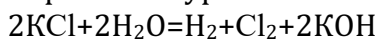
Общее уравнение электролиза:



Полные ионные уравнения реакций электролиза хлорида натрия и хлорида калия.



Перепишем уравнения в молекулярном виде:



Обозначим количество вещества хлорида калия, содержащегося в смеси, x моль, а количество вещества хлорида натрия y моль. По уравнению реакции при электролизе 2 моль хлорида натрия или калия выделяется 1 моль водорода. Поэтому при электролизе x моль хлорида калия образуется $x/2$ или $0,5x$ моль водорода, а при электролизе y моль хлорида натрия $0,5y$ моль водорода. Найдем количество вещества водорода, выделившегося при электролизе смеси:

$$v(H_2) = V(H_2) / V_M = 33,6 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 1,5 \text{ моль}$$

$$\text{Составим уравнение: } 0,5x + 0,5y = 1,5$$

Вычислим молярные массы хлоридов калия и натрия:

$$M(KCl) = 39 + 35,5 = 74,5 \text{ г/моль}$$

$$M(NaCl) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль}$$

Масса x моль хлорида калия равна:

$$m(KCl) = v(KCl) * M(KCl) = x \text{ моль} * 74,5 \text{ г/моль} = 74,5x \text{ г.}$$

Масса y моль хлорида натрия равна:

$$m(NaCl) = v(NaCl) * M(NaCl) = y \text{ моль} * 58,5 \text{ г/моль} = 58,5y \text{ г.}$$

Масса смеси равна 188,3 г, составим второе уравнение:

$$74,5x + 58,5y = 188,3$$

Итак, решаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$0,5(x+y) = 1,5$$

$$74,5x + 58,5y = 188,3 \text{ г}$$

Из первого уравнения выразим x :

$$x+y = 1,5 / 0,5 = 3,$$

$$x = 3 - y$$

Подставим это значение x во второе уравнение, получим:

$$74,5 * (3 - y) + 58,5y = 188,3$$

$$223,5 - 74,5y + 58,5y = 188,3$$

$$-16y = -35,2$$

$$y = 2,2$$

Найдем теперь значение x :

$$x = 3 - y = 3 - 2,2 = 0,8$$

В смеси содержится 0,8 моль хлорида калия и 2,2 моль хлорида натрия.

Вычислим массу хлорида калия и хлорида калия и хлорида натрия:

$$m(\text{KCl}) = v(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) = 0,8 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 59,6 \text{ г.}$$

$$m(\text{KCl}) = v(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) = 2,2 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 128,73 \text{ г.}$$

Вычислим массовую долю хлорида калия в смеси:

$$w(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl})}{m(\text{смеси})} \cdot 100\% = \frac{59,6 \text{ г}}{188,3 \text{ г}} \cdot 100\% = 31,65\%$$

Вычислим массовую долю хлорида натрия:

$$w(\text{NaCl}) = 100\% - w(\text{KCl}) = 68,35\%$$

Ответ: в смеси содержится 31,65% хлорид калия и 68,35% хлорид натрия.

№11-2-2000 респ. (Кудряшов-с.350).

Обозначим угол вращения в начальный момент α_0 , после окончания инверсии α_∞ и наблюдаемый в данный момент α_t . Так как от начального до конечного момента угол вращения изменится на $\alpha_0 - \alpha_\infty$, то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахара $c_{0,A}$, концентрация же сахара $c_{0,A} - x$ пропорциональна изменению угла вращения от данного момента α_t до конца инверсии α_∞ , т.е. пропорциональна $\alpha_t - \alpha_\infty$. Реакция инверсии сахара в присутствии большого избытка воды идет по первому порядку. Рассчитываем константу скорости по уравнению $k_1 = 2,3/t \lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x)$ заменив $c_{0,A}$ и $c_{0,A} - x$ пропорциональными величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ и $\alpha_t - \alpha_\infty$:

$$k_1 = 2,3/t \lg (\alpha_0 - \alpha_\infty) / (\alpha_t - \alpha_\infty).$$

Подставив в это уравнение заданные значения t , α_0 , α_∞ и α_t получим:

$$k_1 = 2,3/176 \lg (25,16 - (-8,38)) / (5,46 - (-8,38)) = 2,3/176 \lg 33,54/13,84 = 0,005028$$

Определяем количество сахара, которое инвертируется в течение 236 мин. Для этого, подставив в уравнение $k_1 = 2,3/t \lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x)$ вместо k_1 и t соответственно 0,005028 и 236 мин, получим

$$\lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x) = 0,005028 \cdot 236 / 2,3 = 0,5152.$$

Откуда получаем количество гидролизованного сахара $\lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x) = 3,275$ и $x = 0,6948 c_{0,A}$ или $x = 0,6948 \cdot 100 = 69,48\%$.

Определяем угол вращения, соответствующий $t = 236$ мин. Когда все начальное количество сахара проинвертирует, изменение угла вращения составит $25,16^\circ - (-8,38^\circ) = 33,54^\circ$. Так как при $t = 236$ мин остается 30,52% сахара, не подвергшегося гидролизу, то изменение угла вращения, вызванное превращением этого количества, будет соответственно меньше.

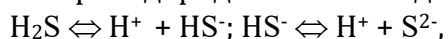
Обозначим его через z , тогда:

$$z/33,54 = 30,52/100, z = 33,54 \cdot 30,52/100 = 10,23^\circ.$$

Так как $z = \alpha_t - (-8,38^\circ)$, то $\alpha_t = z - 8,38^\circ = 10,23^\circ - 8,38^\circ = +1,85^\circ$, т.е. реагирующая смесь спустя через 236 мин после начала реакции будет иметь правое вращение, равное $1,85^\circ$.

№11-7-2000 респ.

2. Сероводородная кислота диссоциирует по уравнениям:



$$\text{откуда } K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8}; K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

Вторая константа диссоциации сероводородной кислоты в 685 000 раз меньше, чем первая, поэтому концентрация ионов водорода обусловлена первой константой диссоциации. Из уравнения первой константы диссоциации видно, что $[H^+] = [HS^-]$, а $[H_2S]$ практически равна концентрации C_K сероводородной кислоты в растворе. Отсюда

$$K_1 = [H^+]^2 / C_K, [H^+] = \sqrt{K_1 \cdot C_K}$$

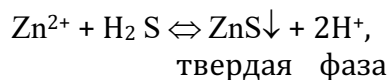
$$pH = -\lg[H^+] = -1/2 \lg K_1 - 1/2 \lg C_K = 1/2 pK_1 - 1/2 \lg C_K,$$

$$pK_1 = -\lg K_1,$$

$$pH = 1/2 \cdot 7,05 - 1/2 (-1) = 3,5 + 0,5 = 4,0$$

(pK - отрицательный логарифм значения константы диссоциации).

3. Ионы цинка взаимодействуют с сероводородом по уравнению:



откуда $K_p = [H^+]^2 / ([Zn^{2+}] \cdot [H_2S])$.

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов серы, получим константу равновесия: $K_p = [H^+] / ([Zn^{2+}] \cdot [H_2S]) \cdot [S^{2-}] / [S^{2-}] = K(H_2S) / PP_{ZnS}$.

Значит, $K(H_2S) / PP_{ZnS} = [H^+]^2 / ([Zn^{2+}] \cdot [H_2S])$,

Отсюда:

$$[H^+]^2 = K_{H_2S} \cdot [Zn^{2+}] \cdot [H_2S] / PP_{ZnS}.$$

При продолжительном пропускании сероводорода раствор насыщается и концентрация его равна 10^{-1} моль/л. Концентрация ионов цинка при практически полном осаждении равна 10^{-6} моль/л. Константы диссоциации сероводородной кислоты равны $K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$. Находим общую константу диссоциации сероводородной кислоты, равную произведению двух констант диссоциации:

$$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 = 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} = 1,16 \cdot 10^{-20};$$

$$[H^+]^2 = 1,16 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1} / 1,6 \cdot 10^{-24} = 7,25 \cdot 10^{-4};$$

$$[H^+] = \sqrt{7,25 \cdot 10^{-4}} = 2,7 \cdot 10^{-2};$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 2,7 \cdot 10^{-2} = -\lg 10^{+0,43} \cdot 10^{-2} = 1,57.$$

Следовательно, практически полное осаждение ионов цинка сероводородом возможно при концентрации ионов водорода не выше $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

4. Из предыдущего рассмотрения следует, что константы равновесия осаждения ионов железа (II) сероводородом равна: $K_p = K_{H_2S} / PP_{FeS} = [H^+]^2 / [Fe^{2+}] \cdot [H_2S]$.

Следует также, что насыщенный раствор сероводорода является 0,1 М и pH такого раствора равен 4. Это значит, что концентрация ионов водорода равна 10^{-4} . Отсюда концентрация ионов железа, оставшихся в растворе, равна:

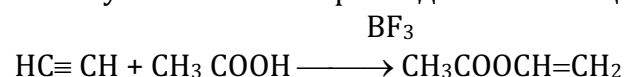
$$[Fe^{2+}] = ([H^+]^2 \cdot PP_{FeS}) / (K_{H_2S} \cdot [H_2S]) = ((10^{-4})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-18}) / (1,16 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1}) = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Для практически полного осаждения концентрация ионов железа (II) не должна быть больше 10^{-6} моль/л. Значит, практически полностью осадить ионы железа (II) сероводородом невозможно.

11 класс.

№11-1-2000 респ.

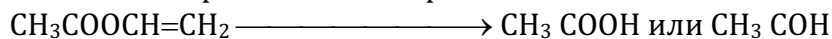
1. Уксусная кислота присоединяется к ацетилену с образованием винилацетата:



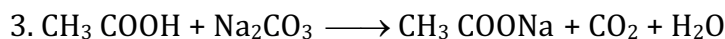
А-винилацетат

2. При нагревании винилацетата в присутствии разбавленной H_2SO_4 в зависимости от условия образуются уксусная кислота или уксусный альдегид:

разб. H_2SO_4 , нагрев.

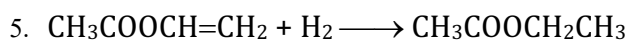
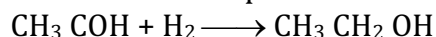


Б В

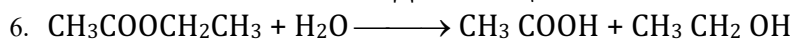


Г

4. При восстановлении уксусного альдегида водородом в присутствии никелевого катализатора получается этиловый спирт: Ni



Д- этилацетат



№11-2-2000респ. (Кудряшов-с.350).

Обозначим угол вращения в начальный момент α_0 , после окончания инверсии α_∞ и наблюдаемый в данный момент α_t . Так как от начального до конечного момента угол вращения изменится на $\alpha_0 - \alpha_\infty$, то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахара $c_{0,A}$, концентрация же сахара $c_{0,A} - x$ пропорциональна изменению угла вращения от данного момента α_t до конца инверсии α_∞ , т.е. пропорциональна $\alpha_t - \alpha_\infty$. Реакция инверсии сахара в присутствии большого избытка воды идет по первому порядку. Рассчитываем константу скорости по уравнению $k_1 = 2,3/t \lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x)$ **1 балл.**
заменяв $c_{0,A}$ и $c_{0,A} - x$ пропорциональными величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ и $\alpha_t - \alpha_\infty$:

$$k_1 = 2,3/t \lg (\alpha_0 - \alpha_\infty) / (\alpha_t - \alpha_\infty).$$

2 балла.

Подставив в это уравнение заданные значения t , α_0 , α_∞ и α_t получим:

$$k_1 = 2,3/176 \lg (25,16 - (-8,38)) / (5,46 - (-8,38)) = 2,3/176 \lg 33,54/13,84 = 0,005028. \text{ 3 балла.}$$

Определяем количество сахара, которое инвертируется в течение 236 мин. Для этого, подставив в уравнение $k_1 = 2,3/t \lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x)$ вместо k_1 и t соответственно 0,005028 и 236 мин, получим

$$\lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x) = 0,005028 \cdot 236 / 2,3 = 0,5152.$$

2 балла.

Откуда получаем количество гидролизованного сахара $\lg c_{0,A} / (c_{0,A} - x) = 3,275$ и $x = 0,6948 c_{0,A}$ или $x = 0,6948 \cdot 100 = 69,48\%$.

1 балл.

Определяем угол вращения, соответствующий $t = 236$ мин. Когда все начальное количество сахара проинвертирует, изменение угла вращения составит $25,16^\circ - (-8,38^\circ) = 33,54^\circ$. Так как при $t = 236$ мин остается 30,52% сахара, не подвергшегося гидролизу, то изменение угла вращения, вызванное превращением этого количества, будет соответственно меньше. Обозначим его через z , тогда:

$$z/33,54 = 30,52/100, z = 33,54 \cdot 30,52/100 = 10,23^\circ.$$

2 балла.

Так как $z = \alpha_t - (-8,38^\circ)$, то $\alpha_t = z - 8,38^\circ = 10,23^\circ - 8,38^\circ = +1,85^\circ$, т.е. реагирующая смесь спустя через 236 мин после начала реакции будет иметь правое вращение, равное $1,85^\circ$.

1 балл.

Всего: 12 баллов.

№11-3-2000 респ.

В электрохимии долгое время существовали две противоположные системы знаков электродных потенциалов: европейская и термодинамическая (американская), введенная Льюисом и Рендаллом, и это служило источником трудностей у изучающих электрохимию. Согласно европейской системе, потенциал электрода считается положительным, если в соединении со стандартным водородным электродом образуется гальванический элемент, в котором данный электрод является катодом, т. е. положительным полюсом. Потенциал электрода считается отрицательным, если в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом, т. е. отрицательным полюсом гальванического элемента. Иными словами, знак потенциала определяет та функция, какую электрод выполняет по отношению к водородному электроду, потенциал которого принимается за нулевую точку отсчета. ЭДС гальванического элемента, согласно европейской системе, будет иметь положительное значение, если ее находят по разности $E_k - E_A$.

По Льюису и Рендаллу, электродный потенциал принимается положительным, когда уравнение электродной реакции записано так, как если бы она протекала самопроизвольно. Поскольку, например, ионизация щелочного металла лития есть самопроизвольный процесс $Li \rightarrow Li^+ + e^-$, потенциал электрода Li/Li^+ больше нуля. Напротив, самопроизвольное направление процесса на медном электроде состоит в разряде ионов Cu^{2+} , поэтому для медного электрода положительным будет потенциал Cu^{2+}/Cu . Электродвижущая сила гальванического элемента в этой системе знаков получается как сумма электродных потенциалов катода и анода. При этом знаки электродных потенциалов M/M^+ и M^+/M противоположны. Определение знака потенциала, согласно принятой в 1953 г. Международной конвенции об ЭДС и электродных потенциалах, также производится на основании критерия самопроизвольного направления электродной реакции. Совокупность правил, которыми определяется знак потенциала и электродвижущей силы гальванического элемента, заключается в следующем:

1. Электродный потенциал есть электродвижущая сила гальванического элемента, составленного из исследуемого и стандартного водородного электродов. Исследуемый электрод всегда помещается справа, а стандартный--слева. Потенциал стандартного водородного электрода **при любых** температурах принимается равным нулю.

2. Электродвижущая сила гальванического элемента есть разность потенциалов правого и левого электродов.

3. Она считается положительной, когда поток катионов внутри элемента (положительное электричество) перемещается слева направо, а при перемещении в обратном направлении электродвижущая сила считается отрицательной.

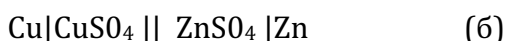
4. Уравнение реакции, происходящей на электроде, записывают, помещая в левой части вещества в окисленном состоянии, а в правой—продукты их восстановления. В ходе такой реакции на электроде электроны потребляются.

5. Потенциал электрода будет положительным, если направление реакции, записанной согласно пункту 4, является самопроизвольным. В обратном случае (несамопроизвольного превращения) потенциал считается отрицательным. -"

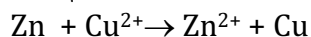
Рассмотрим применение этих правил на нескольких примерах. Гальванический элемент из медного и цинкового электродов, помещенных в растворы сульфатов этих металлов, можно записать двояким образом:



или же



Саморазвольная реакция в элементе заключается в вытеснении ионов меди цинком:



Но в элементе (а) положительное электричество протекает слева направо, а в элементе (б) - в обратном направлении, поэтому ЭДС элемента (а) считается положительной, а элемента (б) - отрицательной.

Можно сделать еще один важный вывод. Формально безразлично, какой знак приписывают ЭДС гальванического элемента. Однако предпочтительнее рассматривать ЭДС как положительную величину. Гальванический элемент представляет систему, производящую работу, а не потребляющую ее, поэтому и ЭДС элемента в качестве той силы, за счет которой производится работа, разумно считать положительной. Но для этого необходимо всегда записывать схему элемента таким образом, чтобы левый электрод был анодом, а правый - катодом. Тогда ЭДС, равная разности потенциалов катода и анода, будет больше нуля:

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} > 0.$$

2. Расчет ЭДС элемента: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (0,02\text{M}) || \text{Cu}^{2+} (0,3) | \text{Cu}$

Расчет Э.Д.С. элемента производится по уравнению: $E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$. Э.Д.С. медного и цинкового полуэлементов производится по уравнению Нернста: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$, где E° - стандартное значение данного полуэлемента, R - универсальное газовое постоянное, равное 8,314 Дж/(моль·град), F - число Фарадея, равное 96487 Кл, T - абсолютная температура. При $T = 298$ К произведение $2,3 \frac{RT}{F} = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 / 96487 = 0,059$ В.

Значение стандартных электродных потенциалов находим из справочников :

$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337$ В ; $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763$ В. Так как медный полуэлемент является более электроположительным, то

$$E = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,059/2 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 0,337 + 0,763 + 0,059/2 \lg 0,3/0,02 = 1,135 \text{ В.}$$

3. Элемент с переносом: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4, \text{KCl}, \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

Для сведения к минимуму диффузионного потенциала в солевой мостик рекомендуется заливать электролит, у которого подвижности катиона и аниона в электрическом поле примерно одинаковы, как, например, у хлорида калия.

4. Ряд стандартных электродных потенциалов составляется по величине стандартных ЭДС гальванических элементов, составленного из данного металлического электрода, погруженного в 1М раствор его соли и стандартного водородного электрода, взятого в качестве электрода сравнения.

5. Из ряда стандартных электродных потенциалов можно сделать следующие практические выводы:

5.1. Металлы, стоящие в ряду активности до водорода, вытесняют водород из разбавленных растворов кислот. При этом интенсивность процесса тем выше, чем левее расположен металл.

5.2. ЭДС тем выше, чем дальше расположены металлы, из которых составлен гальванический элемент.

5.3. Во время работы гальванического элемента электрод, из металла, расположенного в ряду левее, играет роль анода и растворяется. Поэтому в качестве протектора для защиты от коррозии необходимо использовать металл, расположенный в ряду слева.

5.4. По этой же причине для покрытия защищаемого металла, например, железа, следует покрыть металлом, расположенным в ряду левее. Примером может служить оцинкованное железо.

5.5. Любой металл может вытеснить металл, расположенного в ряду правее, из водного раствора его солей.

№11- 4-2000 респ.

Так как время полураспада радона равно 3,83 дня,

$$1/\lambda = 3,83 / \ln 2 \text{ дня} = 3,83 / 0,693 \text{ дня} = 5,53 \text{ дня.}$$

$$\text{Для } T = 83 \text{ дня: } 3/4\lambda T = (3 \cdot 5,53) / (4 \cdot 83) = 0,050, \text{ а } 1 - 3/4\lambda T = 0,950.$$

$$\text{При нормальных условиях: } x = 6,58 / (4 \cdot 83 \cdot 0,950) \text{ мм}^3 / \text{день} = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3 / \text{день.}$$

$$\text{Для } T = 132 \text{ дня: } 3/4\lambda T = (3 \cdot 5,53) / (4 \cdot 132) = 0,0314, \text{ а } 1 - 3/4\lambda T = 0,9686.$$

$$\text{При нормальных условиях: } x = 10,38 / (4 \cdot 132 \cdot 0,969) \text{ мм}^3 / \text{день} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3 / \text{день.}$$

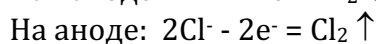
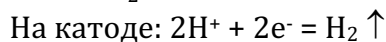
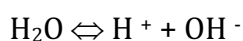
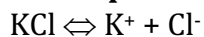
Взяв среднее значение, получаем $x = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3 / \text{день}$, т.е. число молей гелия, образующихся при распаде 192 мг радия. Следовательно, 1 г радия при нормальных условиях дает: $2,06 \cdot 10^{-2} / 192 \text{ мм}^3 / \text{день} = 1,07 \cdot 10^{-7} \text{ л/день} = 1,07 \cdot 10^{-7} / 22,4 \text{ моль/день} = 4,80 \cdot 10^{-9} \text{ моль/день} = (4,80 \cdot 10^{-9}) / (3600 \cdot 24) = 5,55 \cdot 10^{-14} \text{ моль/сек.}$

Но скорость испускания α -частиц одним граммом радия равна $3,4 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$.

Поэтому $5,55 \cdot 10^{-14} \text{ моль} = 3,4 \cdot 10^{10} \text{ атом}$, и число Авогадро равно

$$N_A = 3,4 \cdot 10^{10} / 5,55 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^{-1} = 6,1 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Этот способ определения числа Авогадро в 1911 г был одним из наиболее точных.

№11-5-2000 респ. В растворе хлорида калия имеет место равновесия:

2 моль

1 моль

В ванне собирается КОН. Суммарная реакция: $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 \uparrow + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{KOH}$.

74,5 г/моль

22,4 л/моль

Объем газа приведем к нормальным условиям: $V_0 / T_0 = V / T$. Отсюда: $V_0 = VT_0 / T = 273 \cdot 25 / 305 = 22,4 \text{ л}$, т.е. 1 моль.

При поглощении хлора горячим раствором щелочи происходит реакция:



Масса хлорида калия в исходном растворе: $m(\text{KCl}) = 2 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 149 \text{ г}$.

$$\omega(\text{KCl}) = 149 \text{ г} / 497 \text{ г} = 0,2958 \text{ или } 29,58\%.$$

Для разделения можно использовать различную зависимость растворимости хлоридов калия и натрия от температуры. Растворимость хлорида натрия в длинном интервале температур не зависит от температуры.

Аналогично для разделения хлорида от хлората тоже можно использовать их различную растворимость в воде при низких температурах.

№11-6-2000 респ. При сливании равных объемов растворов концентрация каждого из компонентов уменьшится в 2 раза. т.е. станет равной: $c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}_2) = 0,5 \text{ моль/л}$; $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ моль/л}$; $c(\text{NH}_3) = 0,25 \text{ моль/л}$.

В присутствии избытка аммиака равновесие диссоциации иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ сильно смещено влево. Поэтому концентрацией аммиака, получающегося при диссоциации этого иона, можно пренебречь, а концентрацию NH_3 в растворе можно считать равной 0,25 моль/л. Отсюда:

$$K_{\text{н}} = c(\text{Cu}^{2+}) (0,25)^4 / 0,5 = 9,33 \cdot 10^{-13};$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13} / 0,25^4 = 0,5 \cdot 9,33 \cdot 10^{-13} / 4 \cdot 10^{-3} = 4,665 \cdot 10^{-13} / 4 \cdot 10^{-3} = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Так как раствор гидроксида калия - сильный электролит $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$, то $c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) = 0,5 \text{ моль/л}$. Тогда $c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot (5 \cdot 10^{-1})^2 = 2,9 \cdot 10^{-11}$;

Т.е., $c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 > \text{PP}(\text{Cu}(\text{OH})_2)$. Следовательно, осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется.

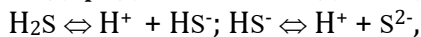
№11-7-2000 респ.

1. Расчет молярной концентрации водного раствора, насыщенного сероводородом.

Предположим, что при растворении сероводорода в воде не происходит заметного изменения объема. Тогда: $v(\text{H}_2\text{S}) = V(\text{H}_2\text{S}) / V_M = 3 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,13 \text{ моль}$.

Следовательно: $C_M(\text{H}_2\text{S}) = v(\text{H}_2\text{S}) / V(p-p) = 0,13 \text{ моль} / 1 \text{ л} = 0,13 \text{ моль/л}$. **1 балл.**

2. Сероводородная кислота диссоциирует по уравнениям:



откуда $K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = 8,9 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}] / [\text{HS}^-] = 1,3 \cdot 10^{-13}$ **1 балл.**

Вторая константа диссоциации сероводородной кислоты в 685 000 раз меньше, чем первая, поэтому концентрация ионов водорода обусловлена первой константой диссоциации. Из уравнения первой константы диссоциации видно, что $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$, а $[\text{H}_2\text{S}]$ практически равна концентрации C_K сероводородной кислоты в растворе.

Отсюда: $K_1 = [\text{H}^+]^2 / C_K$, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot C_K}$,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -1/2 \lg K_1 - 1/2 \lg C_K = 1/2 \text{p}K_1 - 1/2 \lg C_K,$$

$$\text{p}K_1 = -\lg K_1,$$

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 7,05 - 1/2 (-1) = 3,5 + 0,5 = 4,0$$

3 балла.

($\text{p}K$ - отрицательный логарифм значения константы диссоциации).

3. Ионы цинка взаимодействуют с сероводородом по уравнению:



твердая фаза

откуда $K_p = [\text{H}^+]^2 / ([\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}])$.

Умножив числитель и знаменатель на концентрацию ионов серы, получим константу равновесия: $K_p = [\text{H}^+] / ([\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]) \cdot [\text{S}^{2-}] / [\text{S}^{2-}] = K(\text{H}_2\text{S}) / \text{PP}_{\text{ZnS}}$.

Значит, $K(\text{H}_2\text{S}) / \text{PP}_{\text{ZnS}} = [\text{H}^+]^2 / ([\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}])$,

Отсюда:

$$[\text{H}^+]^2 = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}] / \text{PP}_{\text{ZnS}}.$$

При продолжительном пропускании сероводорода раствор насыщается и концентрация его равна 10^{-1} моль/л. Концентрация ионов цинка при практически полном осаждении равна 10^{-6} моль/л. Константы диссоциации сероводородной кислоты равны $K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$. Находим общую константу диссоциации сероводородной кислоты, равную произведению двух констант диссоциации:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = K_1 \cdot K_2 = 8,9 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-13} = 1,16 \cdot 10^{-20};$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1,16 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1} / 1,6 \cdot 10^{-24} = 7,25 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{7,25 \cdot 10^{-4}} = 2,7 \cdot 10^{-2};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,7 \cdot 10^{-2} = -\lg 10^{+0,43} \cdot 10^{-2} = 1,57.$$

3 балла

Следовательно, практически полное осаждение ионов цинка сероводородом возможно при концентрации ионов водорода не выше $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. **1 балл**

4. Из предыдущего рассмотрения следует, что константы равновесия осаждения ионов железа (II) сероводородом равна: $K_p = K_{\text{H}_2\text{S}} / \text{PP}_{\text{FeS}} = [\text{H}^+]^2 / [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]$.

Следует также, что насыщенный раствор сероводорода является 0,1 М и pH такого раствора равен 4. Это значит, что концентрация ионов водорода равна 10^{-4} . Отсюда концентрация ионов железа, оставшихся в растворе, равна:

$$[\text{Fe}^{2+}] = ([\text{H}^+]^2 \cdot \text{PP}_{\text{FeS}}) / (K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]) = ((10^{-4})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-18}) / (1,16 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1}) = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л. } \mathbf{2 \text{ балла}}$$

Для практически полного осаждения концентрация ионов железа (II) не должна быть больше

10^{-6} моль/л. Значит, практически полностью осадить ионы железа (II) сероводородом невозможно.

1 балл

Всего: 12 баллов.