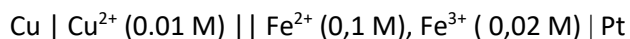


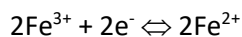
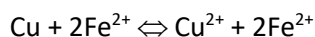
№11-1-2002 респ. Стандартные потенциалы.

1. Рассчитайте э.д.с. суммарной реакции, происходящей в следующем гальваническом элементе



Решение:

Запишем суммарную реакцию и две полуреакции



Поскольку изменение энергии Гиббса суммарной реакции равно сумме изменений энергий Гиббса двух полуреакций, имеем:

$$\Sigma \Delta G = \Delta G (\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}) + \Delta G (\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+})$$

$$\text{или } nFE_{\text{сум}} = nFE (\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}) + nFE (\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+})$$

Так как в суммарной реакции и в полуреакциях участвует одно и то же число электронов, то

$$E_{\text{сум}} = E (\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}) + E (\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+})$$

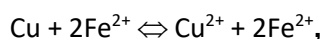
В этом примере концентрации ионов отличны от единицы и поэтому для расчета потенциала для каждой полуреакции необходимо использовать уравнение Нернста

$$E (\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}) = E^0 (\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}) - 0,059/n \lg [\text{Cu}^{2+}] = -0,337 - \lg 0,01 = -0,337 - 0,059 \cdot (-2)/2 = -0,278 \text{ В.}$$

$$E (\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}) = E^0 (\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}) - 0,059/n \lg [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] = +0,771 - 0,059/1 \lg [0,1] / [0,02] = +0,771 - 0,059 \cdot \lg 5 = +0,771 - 0,059 \cdot 0,70 = 0,730 \text{ В.}$$

$$E_{\text{сум}} = -0,278 + 0,730 = 0,452 \text{ В}$$

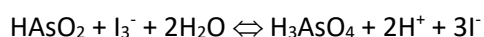
Суммарную химическую реакцию не обязательно связывать с гальваническим элементом, в котором она протекает. Так, например, вышеприведенную формулировку можно перефразировать следующим образом: рассчитаем э.д.с. химической реакции



когда исходные концентрации ионов меди (II), железа (III), железа (II) равны 0,01; 0,02 и 0,1 М соответственно. Метод решения задачи и числовой результат будут теми же самыми, что и в приведенном выше примере, хотя будет опущено упоминание о гальваническом элементе.

2. Расчет констант равновесия.

Вычислите константу равновесия реакции следующей реакции, используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

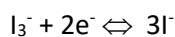
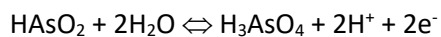


Решение:

Константу равновесия можно записать в виде

$$K = \frac{[H_3AsO_4][H^+]^2[I^-]^3}{[HAsO_2][I_3^-]}$$

Затем можно показать, что суммарная реакция состоит из полуреакций



Согласно предыдущим расчетам, можно написать выражение

$$\Delta G^0_{\text{сум}} = \Delta G^0(HAsO_2, H_3AsO_4) + \Delta G^0(I_3^-, I^-)$$

или

$$-nFE^0_{\text{сум}} = -nFE^0(HAsO_2, H_3AsO_4) - nFE^0(I_3^-, I^-)$$

которое, поскольку числа n одинаковы, сводится к соотношению

$$E^0_{\text{сум}} = E^0(HAsO_2, H_3AsO_4) + E^0(I_3^-, I^-)$$

Из данных таблицы следует, что

$$E^0_{\text{сум}} = -0,559 + 0,536 = -0,023 \text{ В.}$$

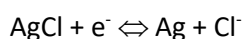
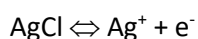
Если это значение и число n=2 подставить в выражение для lgK, то найдем

$$\lg K = nE^0 / 0,059 = 2 * (-0,023) / 0,059 = -0,78 ; K = 0,17$$

3. По значениям стандартных потенциалов рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра.

Решение:

Из таблицы стандартных потенциалов следует, что две полуреакции



можно сложить, чтобы получить необходимую суммарную реакцию. Из этого следует, что

$$\Delta G^0_{\text{сум}} = \Delta G^0(Ag, Ag^+) + \Delta G^0(AgCl, Ag)$$

или

$$-nFE^0_{\text{сум}} = -nFE^0(Ag, Ag^+) - nFE^0(AgCl, Ag)$$

но, поскольку числа $n = 1$ получим

$$E^0_{\text{сум}} = E^0(\text{Ag}, \text{Ag}^+) + E^0(\text{AgCl}, \text{Ag}) = -0,7995 + 0,2222 = -0,5773 \text{ В.}$$

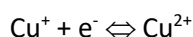
Подставляя значение $E^0_{\text{сум}}$ в уравнение для $\lg K$, получим

$$\lg K = nE^0 / 0,05915 = 1 \cdot (-0,57733) / 0,05915 = -9,760 ; K = 1,74 \cdot 10^{-10}$$

4. Вычислите стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Cu}$, который отсутствует в таблице.

Решение:

В таблице приведены две другие полуреакции



которые при суммировании дают необходимую полуреакцию.

Согласно примерам, рассмотренным выше:

$$\Delta G^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = \Delta G^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}) + \Delta G^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})$$

или

$$-nFE^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = -nFE^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}) - nFE^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})$$

Если в это выражение подставить число n для полуреакций, написанных выше, и значения $E^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+})$ и $E^0(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu})$ из таблицы, то получим уравнение

$$-1FE^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = 1F(-0,153) - 2F(+0,337)$$

Упростим его, разделив каждый член на $-F$:

$$E^0(\text{Cu}^+, \text{Cu}) = -0,153 + 0,674 = 0,521 \text{ В.}$$

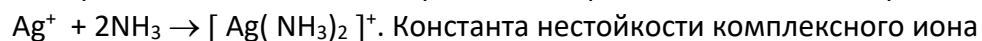
Таблица (фрагмент) стандартных окислительно-восстановительных потенциалов

E^0	Полуреакции
0,7995	$\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$
0,771	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
0,70	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} (1\text{M HCl})$
0,68	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} (1\text{M H}_2\text{SO}_4)$
0,559	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

0,5355	$I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$
0,337	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$
0,2222	$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$
0,153	$Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^+ + e^-$
0,0000	$2H^+ + 2e^- = H_2$

№11-3-2002 респ. Равновесия в комплексах. 10 баллов.

1. Определите возможность протекания процесса комплексообразования:



$[Ag(NH_3)_2]^+$ равна принять равным $9,31 \cdot 10^{-8}$.

Решение: Так как $K_{\text{нест}} = 1/K_{\text{уст.}}$, а $K_{\text{уст.}}$ - это константа образования комплекса; значит,

$$K_{\text{уст.}} = [Ag(NH_3)_2^+] / [Ag^+][NH_3]^2 = 1/9,31 \cdot 10^{-8} = 1,05 \cdot 10^7.$$

Чтобы определить возможность протекания процесса, рассчитаем ΔG^0 процесса:

$$\Delta G^0 = -2,303RT \lg K = -2,303(8,314/1000)298 \cdot \lg 1,05 \cdot 10^7 = -40 \text{ кДж.} \quad \mathbf{1 \text{ балл.}}$$

Таким образом, полученное значение ΔG^0 процесса комплексообразования говорит о большой вероятности его протекания.

И.И.Беляева, Е.И.Сутягин, В.Л.Шелепина Задачи и упражнения по общей и неорганической химии.- М.: Просвещение,1989.- С.91-92.

2. Вычислите растворимость хлорида серебра в 1 л 0,1 М раствора аммиака в моль/л и г/л.

Решение п.2.:

Растворимость хлорида серебра в растворе аммиака можно представить в виде следующих процессов: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ и $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Суммарное уравнение растворения: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

Согласно закону действующих масс константу равновесия процесса растворения запишем так:

$$K_{\text{равн.}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-] / [\text{NH}_3]^2.$$

Выразим концентрацию Cl^- ионов через $\text{PR}(\text{AgCl}) / [\text{Ag}^+]$ и получим:

$K_{\text{равн.}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \text{PR}(\text{AgCl}) / [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 = \text{PR}(\text{AgCl}) / K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]) = 1,78 \cdot 10^{-10} / 5,75 \cdot 10^{-8} = 3,09 \cdot 10^{-3}$. Выразим концентрацию ионов Cl^- через x , тогда концентрация комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ будет равна также x , а концентрация аммиака $0,1-x$.

Подставим эти значения в выражение константы равновесия:

$$K_{\text{равн.}} = x \cdot x / (0,1-x)^2 = 3,09 \cdot 10^{-3}.$$

Так как значение x по сравнению с $0,1$ мало, то им можно пренебречь:

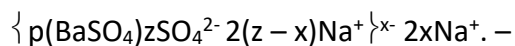
$$x^2 / 0,1^2 = 3,09 \cdot 10^{-3}. \text{ Отсюда } x = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \quad \mathbf{1,5 \text{ балла.}}$$

Для того, чтобы узнать растворимость в граммах на литр, надо $5,56 \cdot 10^{-3}$ умножить на молярную массу, т.е. на $143,32$, что составляет **0,8 г/л. 0,5 балл**

№11-4-2002 обл. Мицеллы.

1) Коагуляция – процесс слипания частиц в коллоидных системах с образованием более крупных агрегатов. Это происходит вследствие реакции обмена (нейтрализации, комплексообразования и т.д.) между ионами-коагулянтами и коллоидными частицами (гранула-ми). Ион-коагулянт должен быть заряжен противоположно частице золя. Коллоидная частица при взаимодействии с ионом-коагулянтом теряет свой заряд, происходит укрупнение частиц, приводящее к выведению из их сферы реакции. – **1 балл.**

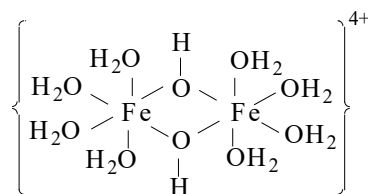
2) В первом случае хлорид бария находится в избыточном количестве, поэтому потенциалопределяющий слой составляют катионы бария, следовательно, заряд коллоидных частиц положительный и коагуляцию этих частиц будут вызывать анионы. Схематическое строение мицеллы: $\{ p(\text{BaSO}_4)z\text{Ba}^{2+} 2(z-x)\text{Cl}^- \}^{x+} 2x\text{Cl}^-$. Во втором случае в избытке – сульфат натрия, потенциалопределяющий слой состоит из сульфат-ионов, следовательно, заряд коллоидных частиц отрицательный, их коагуляцию вызывают катионы. Строение мицеллы:



2 балла.

3) Во-первых, хлорид железа (III) диссоциирует на ионы: $\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$. Затем начинается гидролиз по катиону: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$; $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$. Следовательно агрегатом в коллоидной частице будет $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а на его поверхности могут адсорбироваться как ионы Fe^{3+} , так и продукты гидролиза $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Строение их мицелл: $\left\{ p(\text{Fe}(\text{OH})_3)_z \text{Fe}^{3+} 3(z-x)\text{Cl}^- \right\}^{3x+} 3x\text{Cl}^-$;

$\left\{ p(\text{Fe}(\text{OH})_3)_z \text{Fe}(\text{OH})^{2+} 2(z-x)\text{Cl}^- \right\}^{2x+} 2x\text{Cl}^-$; $\left\{ p(\text{Fe}(\text{OH})_3)_z \text{Fe}(\text{OH})_2^+ (z-x)\text{Cl}^- \right\}^{x+} x\text{Cl}^-$. В ходе гидролиза также получается биядерный комплекс состава:



В результате последующей полимеризации гидроксокомплексов образуются многоядерные комплексы, производные которых образуют коллоидные частицы. Заряд коллоидных частиц положительный. – **5 баллов.**

4) По уравнению Шульце-Гарди: $C_k = \frac{B}{Z_i^6}$ находим порог коагуляции катионов и анионов:

сначала находим константу $B = C_k \cdot Z^6 = 24 \text{ ммоль/л} \cdot 1^6 = C_k (\text{Na}^+) = C_k (\text{Cl}^-)$ не закончен –

2 балла;

5) 2 балла

6) 2 балла

7) 5 баллов