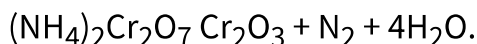


Ответ на задачу 3. (автор В.Н. Хвалюк)

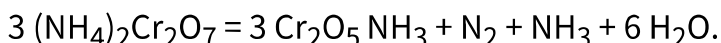
Вещество **A** — $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихромат аммония (бихромат аммония). Процесс "извержения вулкана" можно приблизительно выразить уравнением:



Для реакции **A** $\longrightarrow$ **B** уменьшение массы навески (масса газообразных продуктов реакции) составило $15,13 - 12,06 = 3,07$ (г) или 20,29%. Газообразными продуктами реакции разложения дихромата аммония могут быть: аммиак, азот (в результате окисления аммиака) и пары воды. Т.о. в колонке с NaOH поглощаются пары воды ($\nu \text{H}_2\text{O} = 2,16 : 18 = 0,12$ моль). Половина объема оставшихся газов поглощается раствором серной кислоты, значит газы содержатся в соотношении 1:1 (объемном и мольном). Масса осушенного газа составляет $3,07 - 2,16 = 0,91$ (г). Количества аммиака и азота равны $0,91 : (28 + 17) = 0,02$ (моль). Соотношение $\text{NH}_3:\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$ (моль), масса продуктов реакции с целочисленными коэффициентами равна $17 + 28 + 108 = 153$ (г), масса исходного дихромата аммония составляет $153 : 0,2029 = 754$ (г), количество — $754 : 252 = 2,99$ (моль). Тогда уравнение разложения на первой стадии может быть записано:



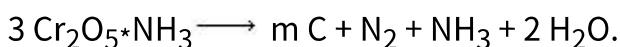
откуда, состав **B** - $\text{Cr}_2\text{O}_5 \text{NH}_3$ ($n=3$);



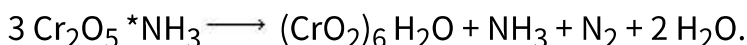
При превращении **B** $\longrightarrow$ **C** уменьшение массы составляет $12,06 - 10,42 = 1,64$ (г) или 13,60%. В составе газообразных продуктов аммиак и азот (соотношение 1:1) и вода. Т.к. в дальнейших превращениях не происходит выделения ни азота ни аммиака, то на этой стадии происходит полное удаление азотсодержащих продуктов:



откуда n будет кратно 3 ($1 + 2$ — индексы при азотсодержащих продуктах), тогда масса газообразных продуктов равна $3(201 + 0,1360) = 82$; масса воды $82 - 17 - 28 = 37$; $k = 37:18 = 2,06$.

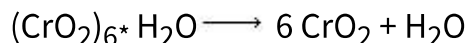


Отсюда состав $m \text{C}$ — $\text{Cr}_6\text{O}_{13}\text{H}_2$ или $(\text{CrO}_2)_6 \text{H}_2\text{O}$, хотя нельзя однозначно сказать входит ли вода в состав продукта, или это гидроксо-группы.



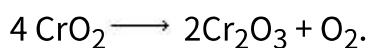
Содержание кислорода в $(\text{CrO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 39,85%.

При дальнейшем нагревании происходит уменьшение массы на 3,26%, что соответствует удалению $522 \cdot 0,0326 = 17$ (г), т.е. полной дегидратации.

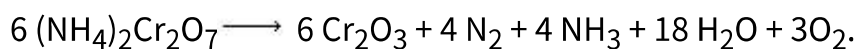


Содержание кислорода в CrO_2 составляет 38,10%.

Дальнейшее нагревание приводит к разложению CrO_2 .



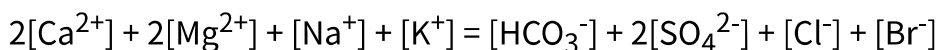
Суммируя все стадии разложения, получаем:



Эти данные были опубликованы в работе: **B.Mahieu, D.J.Apers, P.C.Capron**
"Thermal decomposition of ammonium dichromate"
J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v.33, p.2857 - 2866.

Ответ на задачу 4 (автор Ю.Н. Медведев)

1. Найдем концентрации всех ионов в ммоль/л и составим баланс по зарядам:

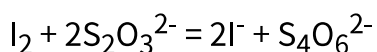
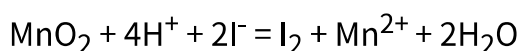
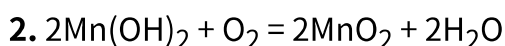


отсюда: $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = 92,38 - 30,2 = 62,18$ (ммоль/л).

По условию в 1 л воды $\gamma(\text{K}) + \gamma(\text{Na}) = 62,18$ ммоль или

$$62,18 = m(\text{K})/39 + m(\text{Na})/23 = m(\text{K})/39 + 12m(\text{K})/23,$$

откуда $m(\text{K}) = 113,6$ мг/л, $m(\text{Na}) = 1363$ мг/л.



$$\gamma(\text{O}_2) = 1/4 \gamma(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/4 CV = 1/4 * 0,02 * 0,008 = 4 * 10^{-5} \text{ моль или}$$

$$4 * 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$C(\text{O}_2) = 4 * 10^{-4} * 32 * 10^3 = 128 \text{ мг/л.}$$

Недостатки метода:

— наличие окислителей, реагирующих с $\text{Mn}(\text{II})$ в щелочной среде или с I^- в кислой среде (Cl_2 , NO_2^- , H_2O_2 ,...)

— наличие восстановителей, реагирующих с кислородом или $\text{Mn}(\text{IV})$ в щелочном растворе (SO_3^{2-} , Fe^{2+} , органика),

— невозможность точного учета кислорода в растворах реагентов.

3. Карбонатная жесткость отвечает той доле ионов Ca и Mg , которая связана с гидрокарбонат-ионами и может быть устранена кипячением. Карбонатная жесткость равна молярной концентрации эквивалента карбонат-ионов: $[\text{HCO}_3^-] = 240/61 = 3,93$ ммоль*экв/л. С учетом концентраций ионов Ca^{2+} ($114/40 = 2,85$ ммоль/л) и Mg^{2+} ($294/24 = 12,25$ ммоль/л), некарбонатная жесткость составит $2,85 * 2 + 12,25 * 2 - 3,93 = 26,27$ ммоль экв/л.

4. Минимальное содержание в летний период (потребление этих ионов водной растительностью, ассимиляция, фотосинтез). Максимальное содержание — зимой (фиксация ионов приостанавливается и начинается процесс перехода азота и фосфора из органических веществ в минеральное состояние).

$$5. [H^+] = 10^{-7,5}; K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 10^{-10,30}.$$

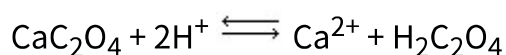
$$[CO_3^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10,38} / 10^{-7,5} = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

6.

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	Na₂O	K₂O	CaCO₃	H₂O	:
1,125	0,113	0,023	0,045	0,03	0,023	0,015	0,344	:
75	7,5	1,5	3	2	1,5	1	23	:
150	15	3	6	4	3	2	46	:
150SiO ₂	15Al ₂ O ₃	3Fe ₂ O ₃	6MgO	4Na ₂ O	3K ₂ O	2CaCO ₃	46H ₂ O	

K₆Na₈Ca₂Mg₆Fe₆Al₃₀Si₁₅₀C₂H₉₂O₄₁₉ (можно убедиться, что в этом случае выполняется баланс по степеням окисления).

7. а) упрощенный способ:



$$K = \frac{[Ca^{2+}][H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} = \frac{ПР}{K_1 K_2} = \frac{7,9 \cdot 10^{-4}}{4}$$

[Ca²⁺] = 0,01 М (по условию), [H₂C₂O₄] = 0,01 М (по уравнению),

[H⁺] = C_{HCl} - 0,02, тогда: 0,01 * 0,01 / (C - 0,02)² = 7,9 * 10⁻⁴

$$7,9C^2 - 0,316C - 0,997 = 0, \text{ откуда } C_{HCl} = 0,38M$$

б) точный расчет:

$$ПР = [Ca^{2+}] * [C_2O_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-9}, [C_2O_4^{2-}] = ПР / [Ca^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5,6 \cdot 10^{-2}; K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

$$C(HCl) = [H^+] + [HC_2O_4^-] + 2[H_2C_2O_4]$$

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

Выразим [H⁺] из K₁ и K₂, приравняем их и найдем [H₂C₂O₄]:

$$5,6 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5,9 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]/2,6 \cdot 10^{-7} \text{ откуда } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 4052[\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2,$$

$$\text{тогда } [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 = 2,6 \cdot 10^{-7} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 4052[\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2 \text{ и}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1,45 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Следовательно, } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 8,53 \cdot 10^{-3}.$$

Найдем теперь величину $[\text{H}^+]$:

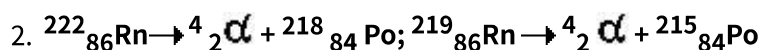
$$[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 8,53 \cdot 10^{-3} / 1,45 \cdot 10^{-3} = 0,33$$

$$C(\text{HCl}) = 0,33 + 1,45 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 8,53 \cdot 10^{-3} = 0,35 \text{ (M)}$$

8. Сера нерастворима в воде и поэтому не может ее ароматизировать (речь, вероятно, идет о сероводороде). Элемента **йод** не существует - есть элемент **иод**. Успокаивает не бром, а бромид калия или натрия. В бrome пусть купается и сам корреспондент.

Ответ на задачу 5. (автор Ю.Н. Сычев)

1. При распаде ^{238}U до ^{222}Rn массовое число уменьшается на 16 единиц (испускается 4- α и 2- β частицы). Если предположить, что ^{235}U распадается по аналогичной схеме, массовое число радона в ряду ^{235}U должно быть равно 219.



3. ^{222}Rn , ^{219}Rn полностью распадается примерно через 40 секунд после выделения из уранового образца и вряд ли достигнет поверхности воды.

4. Изотопы радона представляют опасность при попадании внутрь организма, как правило, через дыхательные пути.

Излучение полностью поглощается тканями организма. При этом происходит ионизация молекул, разрыв химических связей. В результате разрушаются исходные молекулы и образуются чрезвычайно реакционноспособные ион-радикалы, радикалы, вступающие в несвойственные организму реакции.

Среди продуктов распада ^{222}Rn есть достаточно долгоживущие изотопы, например, ^{210}Pb ($T_{1/2}=22$ года), ^{210}Po ($T_{1/2}=138,4$ дня), которые и накапливаются в организме при постоянном поступлении радона в организм даже в малых количествах.

5. Поскольку молярные и объемные проценты численно совпадают, можно сразу рассчитать число атомов радона в одном моле воздуха:

$$N = (6,02 \cdot 10^{23}) \cdot (2,3 \cdot 10^{-16}) = 1,4 \cdot 10^8 \text{ атомов}$$

Рассчитаем константу скорости распада в обратных секундах:

$$\lambda = 0,693/T_{1/2} = 0,693/(3,8 \cdot 24 \cdot 3600) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

Тогда радиоактивность воздуха будет равна:

$$a = 2,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,4 \cdot 10^8 = 300 \text{ Бк или } 300/22,4 = 13,4 \text{ Бк/л.}$$

6.

$$a = \frac{a_0}{2^n}$$

, где n — число периодов полураспада

$$a = \frac{a_0}{30}$$

$$2^n = 30, n = 5, t = 5 \cdot 3,8 = 19 \text{ (дней)}$$