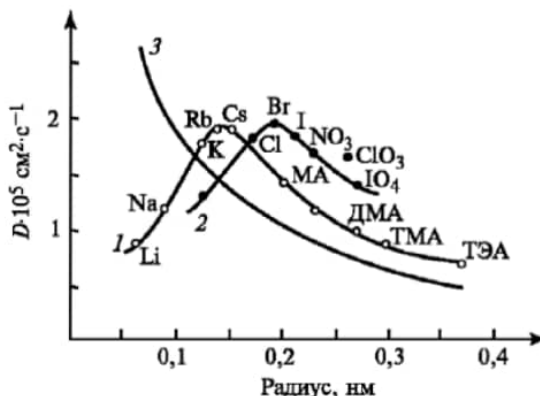


6.1. $-0,18$ В; $0,695$ В. **6.2.** $0,799$ В. **6.3.** $1,52 \cdot 10^{12}$ М. **6.4.** $0,484$. **6.5.** $1,438$ В. **6.6.** $\sim 10^{-7}$ атм. **6.7.** 111 мВ, CuSO_4 $0,104$ М, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $0,0013$ М, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ $0,0097$ М, $K \approx 6$. **6.8.** $0,58$ В; $0,02$ М Ce^{3+} ; $0,09$ М Ce^{4+} ; $0,11$ М Fe^{3+} ; $\sim 3,75 \cdot 10^{-12}$ М Fe^{2+} ; $1,32$ В. **6.9.** $0,005$ В. **6.10.** $1,82 \cdot 10^{-8}$ М². **6.11.** $-0,0340$ В. **6.12.** $0,5319$ В. **6.13.** а) Катодная поляризация: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ может начаться практически сразу от $0,1$ В; б) анодная поляризация: $\text{Sn}^{2+} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ при $0,15$ В; далее $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ около $1,2$ В (хотя она медленно идет на поверхности Pt и может стартовать при более высоких потенциалах) и еще возможна $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ около $1,3$ В. **6.14.** $-0,46$ В. **6.15.** 270 . **6.16.** $1,7 \cdot 10^{-14}$. **6.17.** $0,336$; $0,044$ М. **6.18.** $1,35 \cdot 10^{-12}$. **6.19.** $3,25$. **6.20.** 382 , $-0,101$ В. **6.21.** 301 кДж/моль, 63 кДж/моль, 364 кДж/моль. **6.22.** В ячейке идут реакции типа $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{\text{Au}}$, где Ni^{2+} находится в оксидной фазе, а Ni_{Au} – никель в сплаве; б) да, из графиков $a_{\text{Ni}}(x_{\text{Ni}})$ видно, что законы выполняются, но не во всем диапазоне концентраций; в) из наклонов графиков $a_{\text{Ni}}(x_{\text{Ni}})$ видно, растворимость Ni около 35 ат. % при 900 К, 55 ат. % при 1050 К и полная растворимость при 1200 К; г) около 21 кДж/моль. Для нахождения можно использовать температурную зависи-

46

мость $E(T)$ при $x_{\text{Ni}} \rightarrow 0$ и равенство: $-nF \cdot E = \Delta G_{\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_{\text{Au}}} = \Delta H_{\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_{\text{Au}}} - T \Delta S_{\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}_{\text{Au}}}$. **6.23.** $0,0119$. **6.24.** 75 кДж/моль.

7.1. $-768,65$ кДж/моль; -1121 кДж/моль. **7.2.** 200 $\text{см} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. **7.3.** $8,75$ $\text{см} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; $0,0227$; $2,27$ мМ; $1,09 \cdot 10^{-5}$ М. **7.4.** $0,0126$ В. **7.5.** -70 мВ. **7.6.** $642,2$ кДж/моль; 799 кДж/моль. **7.7.** См. зависимости коэффициента самодиффузии от кристаллографического радиуса ионов $D(r)$ на рис.: 1 – катионы; 2 – анионы; 3 – на основе формулы Стокса. **7.8.** pK_a $2,3$; pH $2,2$. **7.9.** $7,69 \cdot 10^{-17}$ М³; $2,68 \cdot 10^{-6}$ М. **7.10.** 33 мВ. **7.11.** 1 М и 10^{-3} М. **7.12.** $0,73$ мСм/см. **7.13.** $\approx 9,43$ ($9,58$ точно). **7.15.** 9 и 23 мВ. **7.16.** $103,5$ мВ и 61 мВ. **7.18.** $0,05$ М; $pK_a = 4,55$.



8.1. Вблизи п.н.з. – $7 \cdot 10^{-4}$ Кл, вдали от п.н.з. – $2 \cdot 10^{-8}$ Кл. При десятикратном разбавлении ответ изменится только в первом случае, уменьшится до $2 \cdot 10^{-4}$ Кл. **8.2.** а) $-0,12$ Кл/м², $\alpha = 0,72$, -153 мВ, в 390 раз; б) $-0,03$ Кл/м², $\alpha = 0,21$, -93 мВ, в 37 раз. **8.3.** 1 мН/м. **8.4.** $-183,7$ мВ. **8.5.** $45,4$ Кл/м²; 51 мВ. **8.6.** $3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\pi \approx 10^3$ Па. **8.7.** 10^{-9} моль. **8.8.** $29,4$ мкФ/см²; $0,12$ нм. **8.9.** $-188,0$ мВ. **8.10.** 119 мВ. **8.11.** Примерно в $0,37$ раз. **8.12.** $7,0$. **8.13.** 10^4 . **8.14.** $0,97$; $0,12$. **8.15.** 1) -229 мВ отн. с.в.э.; 2) 30 мкФ/см²; 3) $1,8$ Å; 4) 15 и 13 Å. **8.16.** $3,1$ мкА/см². **8.17.** $6,65$ Ом $\times$ м²; $66,5$ мс; $\sim 1,4$ %. **8.18.** 1 ч.

9.1. $3,1 \cdot 10^{-25}$ м³/молек. **9.2.** $-8,35$ кДж/моль. **9.3.** 129 мг. **9.4.** $12,34$ кПа. **9.5.** $72,96$ мН/м. **9.6.** $\Delta_{\text{mic}} H^0 \sim 0$, $\Delta_{\text{mic}} S^0 > 0$. **9.7.** 50 %. **9.8.** 54 и 24 мМ; 10 мВ. **9.9.** $2,89 \cdot 10^5$ м². **9.10.** $1,58 \cdot 10^3$ М⁻¹; $6,57 \cdot 10^{-2}$ моль/г. **9.11.** $0,760$; $0,856$; $0,897$. **9.12.** $34,5$ кДж/моль. **9.13.** $3,66$ мМ. **9.14.** -30 кДж/моль. **9.15.** Ил выпадет в соленой воде. **9.16.** $d \approx 6,4$ Å. **9.17.** 10^4 М⁻¹; 50 Å². **9.18.** 30 мН/м. **9.19.** 59 мВ. **9.20.** 15 мМ; 40 . **9.21.** ≈ 0 ; 49 Дж/моль $\cdot$ К. **9.22.** -30 кДж/моль; 4 .

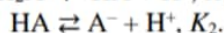
Задачи домашнего задания

7.12. Удельные проводимости двух растворов слабых одноосновных карбоновых кислот – бензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($\text{pK}_{\text{a}1} = 4,18$) и пропионовой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{pK}_{\text{a}1} = 4,87$) – равны 0,9 и 0,5 мСм/см соответственно. Оценить удельную проводимость смеси одинаковых объёмов этих двух растворов, если предельная эквивалентная электропроводность H^+ при 25 °С равна 350 См·см²/моль.

7.13. Удельная электропроводность 1 мМ раствора соли аминокислоты K^+A^- равна 0,134 мСм/см. Предельные эквивалентные электропроводности ионов аминокислоты A^- , H_2A^+ , калия K^+ , OH^- и H^+ равны соответственно 30, 30, 74, 199, 350 См·см²/моль. Оцените константу кислотной диссоциа-

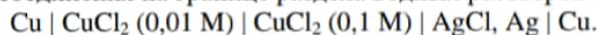
30

ции K_2 этой аминокислоты по второй ступени и pH данного раствора (считать, что $K_2 \ll K_1$):



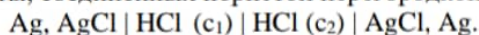
7.14. Удельная электропроводность дистиллированной воды в лаборатории при 25 °С составляет 2 мкСм/см. Оцените концентрации ионов, обеспечивающих такой уровень электропроводности. Предложите способ определения предельной эквивалентной электропроводности аниона – кислотного остатка слабой кислоты (рассмотреть pK_{a} 5, 7 и 10), если в наличии только такая вода.

7.15. Рассчитайте ЭДС гальванической ячейки. Каков вклад потенциала жидкостного соединения на границе раздела водных растворов?

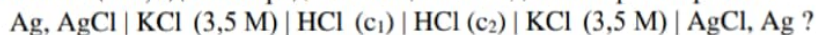


Стандартные электродные потенциалы медного и серебряного электродов $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$ и $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ В}$, произведение растворимости AgCl равно $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$. Что будет происходить в системе с течением времени?

7.16. Оцените ЭДС цепи из двух хлорсеребряных электродов в растворах соляной кислоты, соединённых пористой перегородкой:

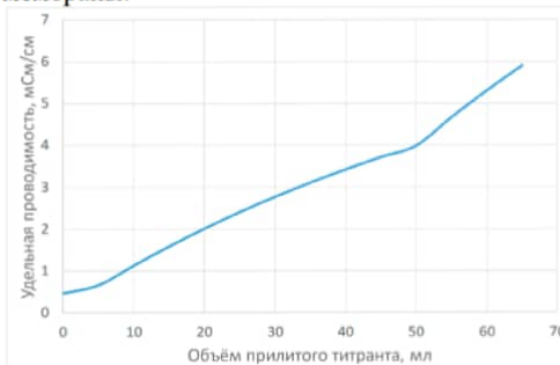


После разбавления растворов HCl дистиллированной водой в 100 раз удельные электропроводности при 25 °С получились равными 836 мкСм/см и 7190 мкСм/см. Какова была бы разность потенциалов для аналогичной цепи, где электроды помещены в отдельные растворы KCl :



7.17. При работе Na^+/K^+ -АТФазы за один акт из клетки выводится 3 иона Na^+ в обмен на 2 иона K^+ . Оцените потенциал, возникающий на мембране при работе фермента в стационарных условиях, когда ток, обусловленный работой АТФазы, компенсируется пассивным током утечки, обусловленным проницаемостью мембраны.

7.18. На рисунке изображена кривая кондуктометрического титрования 100 мл слабой одноосновной кислоты 0,1 М раствором NaOH . Эквивалентные электропроводности H^+ и Na^+ равны соответственно 350 и 50 См·см²/моль. Определить по этим данным концентрацию и константу диссоциации кислоты.



при 298,15 К равна 0,5692 В. Средний коэффициент активности раствора KSCN при этом составляет 0,769, а AgNO_3 0,734. Рассчитайте произведение растворимости AgSCN , считая что элемент работает обратимо.

6.19. Для измерения константы диссоциации слабой кислоты HA составлена следующая электрохимическая цепь:

$\text{Ag} | \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{NaA} (0,1 \text{ M}), \text{HA} (0,2 \text{ M}) || \text{NaI} (0,001 \text{ M}) | \text{AgI}_{(\text{тв.})} | \text{Ag}$
ЭДС цепи при 25 °С равна 0,201 В. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ В}$, произведение растворимости AgI равно $8,3 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2$. Напишите уравнения реакций, происходящих на электродах и уравнение полной реакции, происходящей в цепи. Укажите направление самопроизвольного протекания этой реакции. Определите константу диссоциации кислоты HA .

6.20. Для приведенной ниже электрохимической цепи запишите уравнения электродных реакций и суммарной реакции. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, и его ЭДС. Укажите направления самопроизвольного протекания реакций в данных условиях. Стандартные электродные потенциалы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и Ag^+/Ag равны соответственно 0,150 В и 0,799 В, произведение растворимости AgBr составляет $5 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$, объемы получаеок равны между собой.

$\text{Ag} | \text{Pt} | \text{Sn}^{4+} (10^{-4} \text{ M}), \text{Sn}^{2+} (10^{-4} \text{ M}) || \text{Br}^- (10^{-3} \text{ M}) | \text{AgBr}_{(\text{тв.})} | \text{Ag}$

6.21. В электрохимической цепи протекает реакция $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$. ЭДС цепи в стандартных условиях при 25 °С равна 1,562 В, а при 35 °С 1,551 В. Какова максимальная полезная работа, совершаемая элементом при расходовании 1 моль Zn в указанных условиях? Какое количество тепла выделится внутри ячейки при ее обратимой разрядке через большое сопротивление $R \rightarrow \infty$ (в расчете на 1 моль Zn)? Какое количество тепла выделится при протекании этой реакции в калориметре, без электродов, если считать, что активности компонентов практически неизменны?

6.22. В таблице приведены ЭДС гальванической ячейки

$(-) \text{Pt} | \text{Ni}, \text{NiO} | \text{ZrO}_2 + \text{CaO} | \text{NiO}, \text{Au-Ni} | \text{Pt} (+)$

при 900, 1050 и 1200 К. Эта ячейка с твердым анион-проводящим электролитом ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$) предназначена для измерения активностей элементов в сплаве Au-Ni . Для каждой температуры: а) постройте зависимость активности Ni или Au от концентрации x_{Ni} ; б) проверьте, выполняются ли законы Рауля и Генри; в) определите растворимость Ni в Au в виде твердого раствора; г) оцените теплоту растворения Ni в Au . Приблизительно постройте T - x фазовую диаграмму Au-Ni .

ат. доля x_{Ni}	0,03	0,06	0,1	0,15	0,21	0,35	0,55	0,73	0,8	0,87	1,0
$E (900 \text{ К}), \text{ мВ}$	65,7	42,1	23,2	12,8	5,7	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	0,0
$E (1050 \text{ К}), \text{ мВ}$	95,1	67,3	44,9	31,8	20,5	9,5	4,2	4,2	4,3	3,9	0,0
$E (1200 \text{ К}), \text{ мВ}$	124,6	92,5	66,7	50,8	35,3	21,0	10,9	6,4	5,6	4,7	0,0

Ответы к задачам

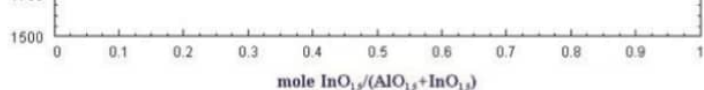
1.1. 0; 0; -38,3 Дж/моль·К; 0; 0; -38,3 Дж/моль·К; 967,2 Дж/моль; 0; 0; 376,9 Дж/моль; 0; 0. **1.2.** -24,3 кДж/моль. **1.3.** -6,56 кДж/моль. **1.4.** -973,69 кДж/моль. **1.5.** 4300 К. **1.6.** 10,58 масс. % CuSO_4 и 89,42% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. **1.8.** -132,86 кДж/моль. **1.9.** 1) $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S \approx 0$; 2) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S < 0$; 3) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S < 0$; 4) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S \approx 0$. **1.10.** Диметилпероксид. **1.11.** 25 кДж/моль. **1.12.** 15,75 кДж/г; 3,8 трот. экв. **1.13.** -69,3 кДж/моль. **1.15.** -21 кДж/моль.

2.1. 1) $0,03 \text{ M}^2$; 2) $4,16 \text{ M}^{-1}$; 3) $0,4 \text{ M}$; 4) 10 ; 5) 10^6 M^{-3} ; 6) $3,33 \text{ M}^{-1}$. **2.2.** $[A]_e = \frac{[A]_0}{1+K_1+K_1K_2}$; $[B]_e = \frac{K_1[A]_0}{1+K_1+K_1K_2}$; $[C]_e = \frac{K_1K_2[A]_0}{1+K_1+K_1K_2}$. **2.3.** 1) $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2) $9,07 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 3) $3,94 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 4) $6,52 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 5) $3,87 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 6) $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 7) $2,65 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 8) $3,41 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. **2.4.** $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. **2.5.** 6,98. **2.6.** 0,9943; 0,2403; $2,5 \cdot 10^{-4}$. **2.7.** 6,07; сильнее изменится K_2 , поскольку связь протона в аминогруппе гораздо прочнее: $\Delta H^0_1 \sim 4,8 \text{ Дж/(K} \cdot \text{моль)}$ и $\Delta H^0_2 \sim 44,1 \text{ кДж/(K} \cdot \text{моль)}$; величина pH в изоэлектрической точке уменьшится с ростом температуры. **2.8.** $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. **2.9.** 8,45. **2.10.** 8,5. **2.11.** $A \cdot C_{\text{tot}} \cdot f(1-f)$; $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. **2.12.** $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 0,036 M. **2.13.** 17 %. **2.14.** 304,4 К. **2.15.** $[AB]_e \approx \frac{K_1[A]_0[B]_0}{1+K_1[B]_0+K_1K_2[B]_0^2}$; $[AB_2]_e \approx \frac{K_1K_2[A]_0[B]_0^2}{1+K_1[B]_0+K_1K_2[B]_0^2}$. **2.16.** $K_{\text{eff}} = K_1 \frac{K_{\text{CH}^+[\text{H}]}}{K_{\text{AH}^+[\text{H}]}}$, $K_1K_{\text{CH}} = K_2K_{\text{AH}}$. **2.17.** $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ M Ag}^+$; $7,0 \cdot 10^{-7} \text{ M Br}^-$; $0,22 \cdot 10^{-7} \text{ M CN}^-$. **2.18.** $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. **2.19.** 4,8; 76% и 25%. **2.20.** 5,89; 2,05. **2.21.** 60 и 40 мл. **2.22.** 4,35. **2.23.** 6,98. **2.24.** $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 0,0032 M. **2.25.** 135 мл; 9,1. **2.26.** ... в нужном количестве, сохранив дороговатистую кислоту для более важного случая. **2.27.** $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ M}$; $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$. **2.28.** 11,6 mM. **2.30.** а) $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; б) $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. **2.31.** 6,625. **2.32.** $4 \cdot 10^{-5}$, 159 кДж/моль. **2.33.** 95 кДж/моль; 212 Дж/моль·К. **2.34.** 3,1. **2.36.** $3 \cdot 10^{-5} \text{ атм CO}_2$; $1 \cdot 10^{-2} \text{ атм CO}$; нет.

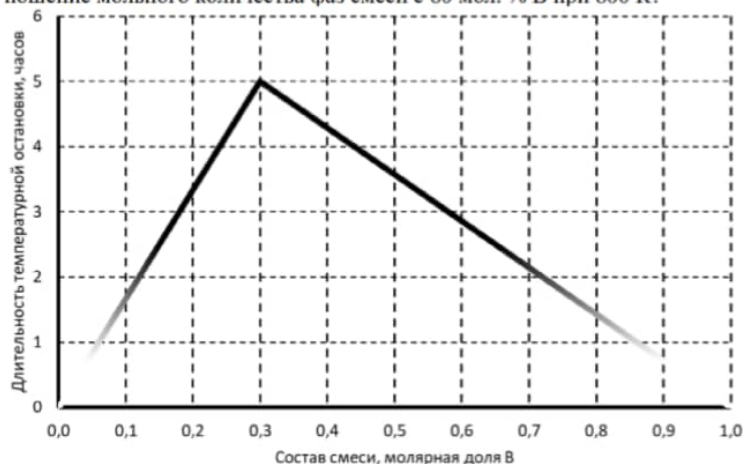
3.1. 86 %. **3.2.** 9,2 кДж/моль; -53,5 кДж/моль; 53; 4. **3.3.** 41,7 кДж в расчете на 3 моля Na^+ . **3.4.** Увеличится. **3.5.** Увеличится в 1,77 раза (в I приближении теории Дебая-Хюккеля, во II приближении – 1,54 раза). **3.6.** $a(\text{Ba}^{2+}) = 0,77 \text{ mM}$, $a(\text{Cl}^-) = 1,86 \text{ mM}$. **3.7.** 70 %. **3.9.** Увеличится примерно в 3 раза, до $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. **3.10.** $\Delta H \approx 0$; $\Delta S \approx 2R \ln 2$; $K \approx 4$; 36,5%. **3.12.** 3,7 кДж/моль. **3.13.** 113,5; 133; 133,5. **3.14.** $6,27 \cdot 10^{-2}$; $3,25 \cdot 10^{-4}$. **3.15.** $3,9 \cdot 10^{-4}$; 19,4 кДж/моль; $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. **3.16.** 7,18 и 8,06; 11,69.

4.1. 330 К; -2,74 кДж/моль; 98,7 Дж/моль·К; 32,5 кДж/моль. **4.2.** 2; 2; 2. **4.3.** $M_2 = M_1 \frac{\theta_2}{\theta_1}$. **4.4.** 0,36 мол. %. **4.5.** $1,07 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $1,11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $2,40 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. **4.6.** 0,1756 M. **4.7.** $\mu_A = RT \ln(1-x) + \Omega \cdot x^2$, $\mu_B = RT \ln(x) + \Omega \cdot (1-x)^2$. $\gamma_A = \exp\{\Omega x^2/(RT)\}$, $\gamma_B = \exp\{\Omega (1-x)^2/(RT)\}$. Видно, что $\Delta_{\text{mix}}H \rightarrow \Omega$ при мольной доле $B \rightarrow 0$, т.е. Ω можно определить как теплоту растворения B в A при $x \rightarrow 0$ из калориметрических измерений (либо из атомистической модели твердого раствора). Альтернативно можно выразить Ω через сдвиг температуры кристаллизации A при добавлении в него B, т.е. из наклона линии ликвидуса на фазовой диаграмме. **4.8.** 38,0 кДж/моль. **4.9.** В 28 раз. **4.10.** 26,9 К; 31,6 К. Хлороформ. **4.11.** 29,4 кПа; 58 и 42 мол. %. **4.12.** 8. **4.13.** 7,8 атм. **4.14.** 718 Па; 73,3 мм. **4.15.** 0,29 мкм. **4.16.** 5,7; $pK_f = 1,48$; 9,3 (отличие от «идеального» на 2,7 единицы!); 558 мкг и 560 мг на литр раствора – рост в более чем тысячу раз. **4.17.** 100,75 °C. **4.18.** 17 кДа; 4; 68,1 кДа.

5.2. Нельзя. Сила взаимодействия между разноименными частицами больше, чем между одноименными. **5.3.** 1408 К; кремний; 0,9 кг; 845 К; 10 % кремния. **5.6.** Около 232 атм. **5.7.** Смесь кристаллов, 64 мол. % Cs_3LaCl_6 и 36 мол. % CsLa_2Cl_7 . **5.8.** 13 г. **5.9.** 25,7 масс.%; 11 г. **5.10.** 4,35 г интерметаллида BaGa_2 и 3,65 г 50 % расплава. **5.11.** 8,62 кДж. **5.12.** 84 % (экспериментальная – 74 %); не ниже 0 °C; не выше 4 %; не выше 16 %. **5.13.** 2 часа. **5.14.** 30 мол. % B; 761 К.



5.14. Вещества А и В с температурами плавления $T_A = 800$ К и $T_B = 1000$ К при смешении образуют системы с простой эвтектикой. Смеси общим количеством вещества 1 моль различного состава помещаются в термостат и медленно подогреваются нагревателем с полезной мощностью 1 Вт. На графике приведена зависимость длительности температурной остановки от состава смеси. Определить по этим данным состав и температуру эвтектики. Каково фазовое состояние, состав каждой из фаз и соотношение мольного количества фаз смеси с 60 мол. % В при 800 К?



Контрольная работа № 1.

23

Лекция 6

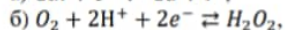
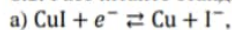
Электрохимия гетерогенных систем. Вольта- и гальвани-потенциалы. Разность потенциалов на фазовых границах. Гальванический элемент и электролитическая ячейка. Электродный потенциал и потенциалы окислительно-восстановительных реакций. Запись гальванической цепи, вычисление её ЭДС. Анод и катод в гальванической и электролитической ячейках.

Термодинамика гальванических элементов. Уравнение Нернста. Стандартный электродный потенциал. Стандартный водородный электрод. Правило Лютера. Методы измерения ЭДС цепи. Метод ЭДС для определения коэффициентов активности и произведений растворимости. Электроды I и II рода. Электроды сравнения.

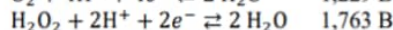
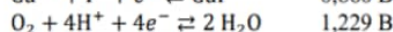
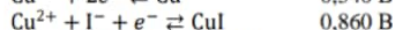
Доннановский потенциал. Стекланный электрод и рН-метрия. Уравнение Никольского.

Задачи семинаров 9–10

6.1. Рассчитайте стандартные потенциалы E^0 следующих полуреакций:

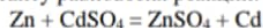


основываясь на величинах E^0 относительно нормального водородного электрода для полуреакций:



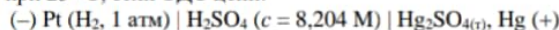
6.2. Рассчитайте значение стандартного потенциала серебряного электрода, если ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ (0,038 М, $\gamma_{\pm} = 0,86$) и стандартного водородного электрода, при 25 °С равна 0,711 В.

6.3. Вычислить константу равновесия реакции:



при 25 °С, если стандартный потенциал цинкового электрода равен -0,763 В, а кадмиевого электрода равен -0,402 В. Составьте цепь и напишите реакции на электродах.

6.4. Определить средний коэффициент активности H_2SO_4 в 8,204 М растворе при 25 °С, если ЭДС цепи:



равна 0,5506 В. Средний коэффициент активности серной кислоты в 0,0506 М растворе равен 0,394. а ЭДС цепи:

Межфазное натяжение при 298 К примите равным 730 мДж/м², плотность CeO₂ 7,13 г/см³.

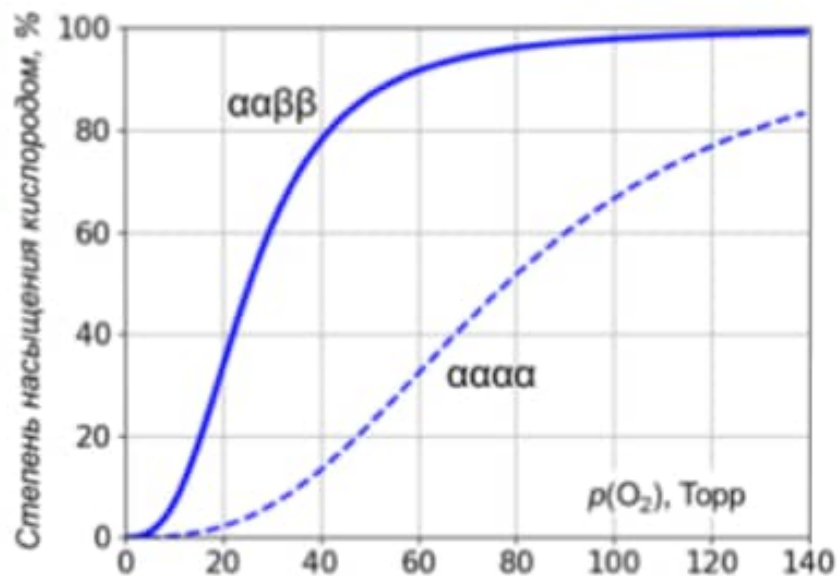
Задачи домашнего задания

4.16. Бикарбонатная буферная система крови представляет собой сопряженную кислотно-основную пару из молекулы угольной кислоты H₂CO₃ и бикарбонат-аниона HCO₃⁻, находящихся между собой в равновесии $H_2CO_{3(p-p)} \rightleftharpoons H^+_{(p-p)} + HCO_{3(p-p)}^-$, характеризующимся «истинной» константой диссоциации $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$. Однако концентрация недиссоциированных молекул H₂CO₃ в крови незначительна и определяется концентрацией растворенного в ней углекислого газа CO₂ в соответствии с реакцией $CO_{2(p-p)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_{3(p-p)}$. В связи с этим обычно используют «кажущуюся» константу диссоциации $K = 4,27 \cdot 10^{-7}$. Определите по этим данным pH дистиллированной воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, если растворимость CO₂ при стандартных условиях составляет 1,45 грамм на литр воды. Чему равна константа Генри растворения CO₂ в воде? Рассчитайте pH 0,01 М раствора NaOH, длительное время находившегося в открытой таре. Каково содержание углекислоты во всех формах в воде до и после приготовления этого раствора щелочи?

4.17. Насыщенный водный раствор малорастворимого хлората серебра AgClO₃ замерзает при температуре -0,416 °С. При какой температуре закипит этот раствор? Энтальпии плавления льда и испарения воды равны соответственно 6,0 и 40,6 кДж/моль, энтальпия растворения соли равна 31,8 кДж/моль. Раствор считать насыщенным при всех температурах.

4.18. Определите минимально возможную молекулярную массу белка гемоглобина, если установлено, что обезвоженный белок содержит 0,328 % железа. Осмотическое давление водного раствора, содержащего 80 г гемоглобина в 1 л, составило 0,026 атм при температуре 4 °С. Рассчитайте количество атомов железа, содержащихся в одной молекуле и точное значение молекулярной массы белка.

3.12. В норме основным вариантом гемоглобина является тетрамер, состоящий из двух α - и двух β -субъединиц, обладающих различным сродством к кислороду. При *талассемии* – наследственном заболевании эритропоэза, – нарушен синтез одной из форм мономеров и поэтому тетрамеры состоят из четырех α - или четырех β -субъединиц. На рисунке представлены кривые насыщения нормального $\text{Hb}_{\alpha\alpha\beta\beta}$ (сплошная линия) и дефектного $\text{Hb}_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ гемоглобинов. Оцените разность энергий связи молекулы кислорода с α - и β -мономерами в рамках модели Хилла, предполагающей полную оксигенацию без промежуточных стадий:



Вследствие кооперативного эффекта показатель Хилла n не совпадает со стехиометрией связывания и по опытным данным составляет примерно 2,7 для всех форм гемоглобина. Энтропии связывания кислорода с каждым из мономеров можно считать одинаковыми.

3.13. Оцените концентрации ионов гидроксония и теплоты нейтрализации (сильной щелочью) 0,0005 М, 0,5 М и 5 М растворов серной кислоты. Стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования ионов при 25 °С: –910,98 и –745,65 кДж/моль у SO_4^{2-} ; –889,20 и –756,97 кДж/моль у HSO_4^- .

3.14. Объясните наблюдаемую в эксперименте нелинейную зависимость растворимости хлора в дистиллированной воде (Cl – во всех формах) от его парциального давления при 25 °С:

$P(\text{Cl}_2)$, атм	0,0621	0,0655	0,104	0,109	0,174	0,270	0,551	0,589	0,961
$m(\text{Cl})$, г/100 г H_2O	0,104	0,106	0,139	0,143	0,189	0,246	0,391	0,418	0,628

Предложите координаты, линеаризующие приведенную зависимость. Определите константы равновесия и ΔG^0 реакций, происходящих при растворении хлора в воде, считая, что в данных условиях образуются только HClO и HCl . Сопоставьте полученные величины с оценками на основе справочных данных по термическим константам веществ.

5.8. На рисунке приведена фазовая диаграмма системы вода–KI. Укажите, из каких фаз состоит система в различных областях этой диаграммы. Оцените, сколько граммов KI можно получить при охлаждении от 80 до 0 °C 53 г раствора, содержащего 15 мольных % KI? Сколько степеней свободы имеет система «насыщенный раствор KI – кристаллический KI – лед»? Ответ обосновать. Изменится ли число фаз в этой системе при понижении температуры на один градус?

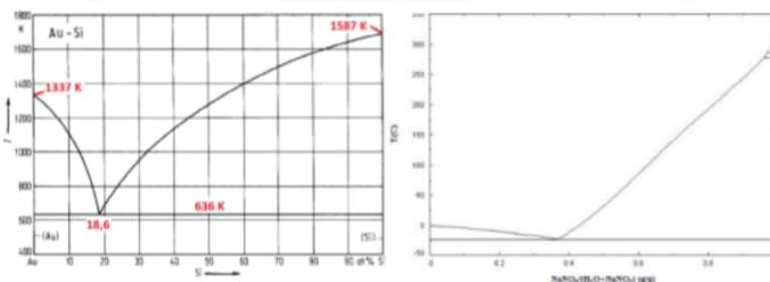
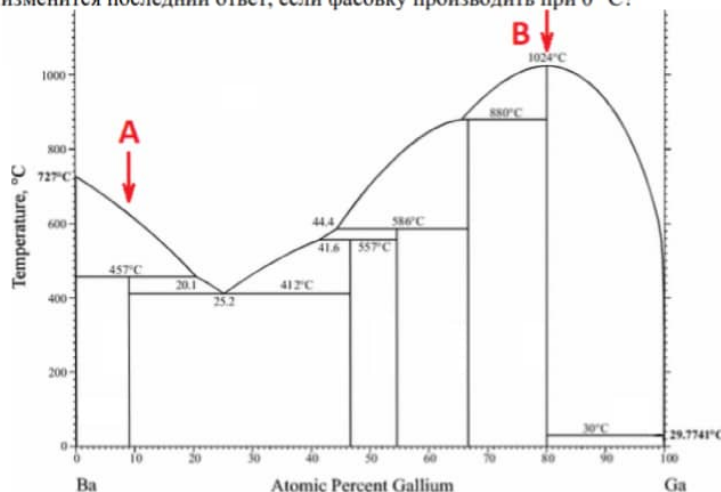
5.9. Для определения содержания соли рассол массой 100 г охладили до температуры –20 °C. Выпавшие при этом кристаллы отделили от остальной жидкости и взвесили, получилось 7 г. Добавление к слитой жидкости, термостатируемой при прежней температуре, дистиллированной воды по каплям привело к новому выпадению кристаллов, но не сразу, а только начиная с некоторого минимального количества воды. Определите по этим данным состав исходного рассола и минимально необходимую массу дистиллята, необходимого для вторичного выпадения кристаллов. Каков молярный состав кристаллов, выпавших первыми и кристаллов, выпавших вторыми?

5.10. На рисунке приведена фазовая диаграмма бария и галлия. Смесь 3 г интерметаллида A и 5 г интерметаллида B в виде порошков смешали при комнатной температуре и медленно нагрели до 700 °C. Определите количество и агрегатные состояния получившихся фаз, молярный состав и массу каждой из фаз.

5.11. На рисунке представлена фазовая диаграмма золото–кремний. Оцените тепловой эффект смешения порошкообразных золота и кремния по 1 молью каждого при температуре 1000 K.

5.12. Образцы растворимых веществ обычно характеризуются определенной влажностью, поскольку вода присутствует на кристаллах растворимого вещества в виде раствора. Пользуясь фазовой диаграммой H_2O – NaNO_3 и предполагая справедливость закона Рауля, определите *гигроско-*

пическую точку натриевой селитры – максимальную относительную влажность воздуха, при которой вещество не поглощает влагу и не подсыхает. При каких температурах можно хранить упакованную в герметичную тару селитру без увлажнения, если фасовка производилась при 25 °C и относительной влажности 21 %? Какую влажность нужно выдерживать в упаковочном цеху, чтобы фасованную в этом цеху при 25 °C селитру в герметичной таре можно было затем хранить при любой температуре? Как изменится последний ответ, если фасовку производить при 0 °C?



5.13. Фазовая диаграмма Al_2O_3 – In_2O_3 изображена на рисунке. Температуры плавления чистых компонентов Al_2O_3 и In_2O_3 равны соответственно

2.26. Химик, имея в распоряжении 0,1 моль дорогостоящей кислоты ($pK_a = 0,7$) и желая приготовить 1 литр буферного раствора с pH 0,7, растворил кислоту в воде; добавил 0,05 моля гидроксида натрия, чтобы нейтрализовать половину кислоты и добиться равенства $[кислота] = [соль]$; разбавил раствор до 1 л. Оцените pH полученного им раствора. Чего и в каком количестве следовало бы добавить, чтобы получить желаемый pH ?

2.27. Произведение растворимости сульфида меди (II) равно $6,3 \cdot 10^{-36} M^2$. Константы кислотной диссоциации сероводородной кислоты $pK_{a1} = 7$ и $pK_{a2} = 13$. Оцените растворимость CuS а) в чистой воде; б) в 0,1 М растворе сильной хлорной кислоты $HClO_4$. Образованием ионных пар $Cu^{2+} \dots S^{2-}$ пренебречь.

Задачи домашнего задания

2.28. Какой должна быть концентрация сильного основания KOH в 0,01 М растворе фосфорной кислоты H_3PO_4 , чтобы pH раствора составил 6,5? Константы диссоциации H_3PO_4 : $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3} M$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} M$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13} M$. Можно ли приготовить такой раствор смешением солей фосфорной кислоты? Если да, то каких?

2.29. Определить концентрацию гидрокарбоната калия $KHCO_3$, при которой степень его гидролиза составляет 50 %. pK_a угольной кислоты H_2CO_3 составляет 6,35 по первой ступени диссоциации и 10,33 по второй. Раствор считать идеальным.

2.30. Оцените растворимость CaC_2O_4 а) в дистиллированной воде; б) в 1 М растворе HCl . Произведение растворимости оксалата кальция $2,5 \cdot 10^{-9} M^2$. Константа диссоциации щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ по второй ступени $K_a = 5,6 \cdot 10^{-5} M$.

2.31. Метаванадат аммония NH_4VO_3 – малорастворимая в воде соль метаванадиевой кислоты HVO_3 ($pK_a = 4$) и гидроксида аммония NH_4OH ($pK_b = 4,75$). При каком pH её растворимость минимальна?

2.32. Сосуд постоянного объёма заполнен парами частично диссоциированного фтора. Величины суммарного давления газа при различных температурах приведены в таблице.

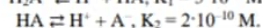
T, K	298	400	500	600	700	800
$P, мПа$	1000	1342	1679	2040	2612	3900

Рассчитать величину константы равновесия реакции $F_2 \rightleftharpoons 2F$ при температуре 800 К. Определить стандартную энтальпию этой реакции, считая её не зависящей от температуры. Представить схематически график $P/T = \varphi(T)$ при дальнейшем увеличении температуры.

2.33. В таблице приведены растворимости иодата кальция $Ca(IO_3)_2$ ($M = 389,88$ г/моль) при различных температурах. Оценить по этим данным стандартные энтальпию и энтропию растворения, считая их не зависящими от температуры.

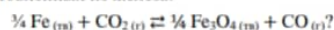
	10 °C	30 °C	50 °C
$s, г/100 г$ воды	0,17	0,42	0,90

2.34. Рассчитайте pH раствора соли аминокислоты аланина $H_2A^+Cl^-$ в концентрации 1 мМ, если известны константы кислотной диссоциации аланина по первой и второй ступеням:



2.35. Для аминокислот глицин (Gly), гистидин (His), аспарагиновая кислота (Asp), лизин (Lys) и тирозин (Tyr): а) определите заряд наиболее протонированной формы; б) постройте зависимости долей каждой из протонированных форм от pH раствора; в) постройте зависимости pH раствора от среднего заряда молекул аминокислоты $\langle z \rangle$ и от количества молей титранта ($NaOH$ или HCl), добавляемых в 0,001 М раствор; г) определите, при каком значении pH средний заряд молекулы аминокислоты равен нулю; д) определите pH 0,001 М раствора. Средний заряд молекулы рассчитывается по формуле: $\langle z \rangle = \sum (z_i \cdot c_i) / \sum c_i$, где z_i – заряд i -й формы аминокислоты с концентрацией c_i . Данные по константам диссоциации аминокислот приведены в таблице 4 (см. в конце).

2.36. При изготовлении оксидного термоэмиссионного катода вакуумного прибора на подложку наносят суспензию карбоната бария с органическим связующим. Прибор вакуумируется и далее производится нагрев до температуры 1000 К. Органическое связующее при этом разлагается с образованием углерода, а карбонат – с образованием оксида: $BaCO_3 (тв) \rightleftharpoons BaO (тв) + CO_2 (г)$. Оцените, каков будет состав газовой фазы. Будет ли в этой атмосфере происходить окисление металлических деталей вакуумного прибора, изготовленных из железа:



В таблице приведены коэффициенты аппроксимации температурной зависимости теплоемкости вида $C_p(T) = a + bT + c/T^2$.

	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К	a , Дж/моль·К	$b \cdot 10^3$, Дж/моль·К ²	$c \cdot 10^3$, Дж·К/моль
$BaCO_3(тв)$	-1202	112,1	85,35	86,90	48,95	-12,0
$BaO(тв)$	-556,5	70,29	47,24	53,30	4,35	-8,28
$C(г)$	0	5,74	8,527	17,2	4,27	-8,79
$CO(г)$	-110,53	197,67	29,14	28,4	4,10	-0,46
$CO_2(г)$	-393,51	213,74	37,11	44,14	9,04	-8,54
$Fe(тв)$	0	27,15	25,23	19,25	21,0	0
$Fe_3O_4(тв)$	-1117	151,46	143,4	167,0	78,9	-41,9

(11/48) Задавальник Физхимия 2022 осень

2.26. Химик, имея в распоряжении 0,1 моль дорогостоящей кислоты ($pK_a = 0,7$) и желая приготовить 1 литр буферного раствора с pH 0,7, растворил кислоту в воде; добавил 0,05 моля гидроксида натрия, чтобы нейтрализовать половину кислоты и добиться равенства [кислота] = [соль]; разбавил раствор до 1 л. Оцените pH полученного им раствора. Чего и в каком количестве следовало бы добавить, чтобы получить желаемый pH?

2.27. Произведение растворимости сульфида меди (II) равно $6,3 \cdot 10^{-36} \text{ M}^2$. Константы кислотной диссоциации сероводородной кислоты $pK_{a,1} = 7$ и $pK_{a,2} = 13$. Оцените растворимость CuS а) в чистой воде; б) в 0,1 М растворе сильной хлорной кислоты HClO_4 . Образованием ионных пар $\text{Cu}^{2+} \dots \text{S}^{2-}$ пренебречь.

Задачи домашнего задания

2.28. Какой должна быть концентрация сильного основания KOH в 0,01 М растворе фосфорной кислоты H_3PO_4 , чтобы pH раствора составил 6,5? Константы диссоциации H_3PO_4 : $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13} \text{ M}$. Можно ли приготовить такой раствор смешением солей фосфорной кислоты? Если да, то каких?

2.29. Определить концентрацию гидрокарбоната калия KHCO_3 , при которой степень его гидролиза составляет 50 %. pK_a угольной кислоты H_2CO_3 составляет 6,35 по первой ступени диссоциации и 10,33 по второй. Раствор считать идеальным.

2.30. Оцените растворимость CaC_2O_4 а) в дистиллированной воде; б) в 1 М растворе HCl. Произведение растворимости оксалата кальция $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$. Константа диссоциации щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по второй ступени $K_a = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

2.31. Метаванадат аммония NH_4VO_3 – малорастворимая в воде соль метаванадиевой кислоты HVO_3 ($pK_a = 4$) и гидроксида аммония NH_4OH ($pK_b = 4,75$). При каком pH её растворимость минимальна?

2.32. Сосуд постоянного объёма заполнен парами частично диссоциированного фтора. Величины суммарного давления газа при различных температурах приведены в таблице.

T, K	298	400	500	600	700	800
P, мПа	1000	1342	1679	2040	2612	3900

Рассчитать величину константы равновесия реакции $\text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{F}$ при температуре 800 К. Определить стандартную энтальпию этой реакции, считая её не зависящей от температуры. Представить схематически график $P/T = \varphi(T)$ при дальнейшем увеличении температуры.

2.33. В таблице приведены растворимости иодата кальция $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ($M = 389,88 \text{ г/моль}$) при различных температурах. Оценить по этим данным стандартные энтальпию и энтропию растворения, считая их не зависящими от температуры.

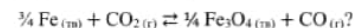
	10 °C	30 °C	50 °C
s, г/100 г воды	0,17	0,42	0,90

2.34. Рассчитайте pH раствора соли аминокислоты аланина $\text{H}_2\text{A}^+\text{Cl}^-$ в концентрации 1 мМ, если известны константы кислотной диссоциации аланина по первой и второй ступеням:



2.35. Для аминокислот глицин (Gly), гистидин (His), аспарагиновая кислота (Asp), лизин (Lys) и тирозин (Tyr): а) определите заряд наиболее протонированной формы; б) постройте зависимости долей каждой из протонированных форм от pH раствора; в) постройте зависимости pH раствора от среднего заряда молекул аминокислоты $\langle z \rangle$ и от количества молей титранта (NaOH или HCl), добавляемых в 0,001 М раствор; г) определите, при каком значении pH средний заряд молекулы аминокислоты равен нулю; д) определите pH 0,001 М раствора. Средний заряд молекулы рассчитывается по формуле: $\langle z \rangle = \sum (z_i \cdot c_i) / \sum c_i$, где z_i – заряд i-й формы аминокислоты с концентрацией c_i . Данные по константам диссоциации аминокислот приведены в таблице 4 (см. в конце).

2.36. При изготовлении оксидного термоэмиссионного катода вакуумного прибора на подложку наносят суспензию карбоната бария с органическим связующим. Прибор вакуумируется и далее производится нагрев до температуры 1000 К. Органическое связующее при этом разлагается с образованием углерода, а карбонат – с образованием оксида: $\text{BaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$. Оцените, каков будет состав газовой фазы. Будет ли в этой атмосфере происходить окисление металлических деталей вакуумного прибора, изготовленных из железа:



В таблице приведены коэффициенты аппроксимации температурной зависимости теплоемкости вида $C_p(T) = a + bT + c/T^2$.

	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$C_{p,298}$, Дж/моль·К	a, Дж/моль·К	$b \cdot 10^3$, Дж/моль·К ²	$c \cdot 10^4$, Дж·К/моль
$\text{BaCO}_3(\text{тв})$	-1202	112,1	85,35	86,90	48,95	-12,0
$\text{BaO}(\text{тв})$	-556,5	70,29	47,24	53,30	4,35	-8,28
$\text{CO}(\text{г})$	0	5,74	8,527	17,2	4,27	-8,79
$\text{CO}_2(\text{г})$	-110,53	197,67	29,14	28,4	4,10	-0,46
$\text{Fe}(\text{тв})$	-393,51	213,74	37,11	44,14	9,04	-8,54
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв})$	0	27,15	25,23	19,25	21,0	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв})$	-1117	151,46	143,4	167,0	78,9	-41,9

(14/48) Задавальник Физхимия 2022 осень

–9,24 кДж/моль. Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса при окислении 1 моля глюкозы и синтезе 1 моля АТФ при температуре 37 °С в условиях, близких к физиологическим: напряжение CO_2 40 мм рт. ст., кислорода – 100 мм рт. ст., содержание глюкозы составляет 1 мг/мл, $[\text{АТФ}] = [\text{АДФ}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-4} \text{ М}$, pH 7. Если при окислении молекулы глюкозы образуется 38 молекул АТФ, какова эффективность процесса превращения энергии в клетке в условиях, близких к физиологическим?

3.8. Рассчитайте, чему равна термодинамическая константа равновесия реакции кислотной диссоциации воды при стандартной температуре и при 37 °С. Чему равно pH и каковы концентрации ионов в нейтральной воде при 37 °С? Стандартные энтальпии и энтропии образования воды и гидратированных ионов H^+ и OH^- из простых веществ равны соответственно:

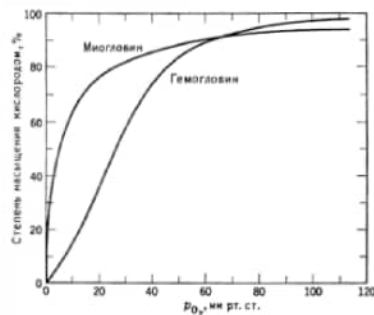
	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	–285,83	69,95
$\text{H}^+_{(р-р)}$	0	0
$\text{OH}^-_{(р-р)}$	–230,02	–10,71

3.9. Как повлияет на растворимость оксалата кальция присутствие в растворе KCl в концентрации 0,1 М? Произведение растворимости CaC_2O_4 равно $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ М}^2$.

3.10. Оцените стандартные энтальпию и энтропию реакции изотопного обмена в молекулах газообразного хлора: $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \rightleftharpoons 2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. Чему равна константа равновесия этой реакции? Сравните константы равновесия гомолитической диссоциации молекул хлора с различным изотопным составом. Оцените долю гетероядерных молекул хлора в газовой фазе при нормальных условиях, если природная распространенность стабильного изотопа ^{37}Cl составляет 24%.

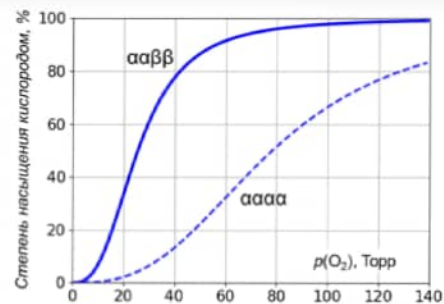
Задачи домашнего задания

3.11. На рисунке приведены кривые сатурации (степени насыщения) кислородом миоглобина и гемоглобина. Определите по этим данным количество центров связывания молекулы кислорода в обоих белках и константы связывания, считая, что оксигенирование центров происходит одинаково и независимо. Сравните полученные значения количества центров связывания со справочными и объясните причину расхождений.



13

3.12. В норме основным вариантом гемоглобина является тетрамер, состоящий из двух α - и двух β -субъединиц, обладающих различным сродством к кислороду. При *та-лассемии* – наследственном заболевании эритропоэза, – нарушен синтез одной из форм мономеров и поэтому тетрамеры состоят из четырех α - или четырех β -субъединиц. На рисунке представлены кривые насыщения нормального $\text{Hb}_{\text{норм}}$ (сплошная линия) и дефектного $\text{Hb}_{\text{аном}}$ гемоглобинов. Оцените разность энергий связи молекулы кислорода с α - и β -мономерами в рамках модели Хилла, предполагающей полную оксигенацию без промежуточных стадий:



$$\text{Hb} + 4 \cdot \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Hb} \cdot 4\text{O}_2, K = \frac{[\text{Hb} \cdot 4\text{O}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]^4}$$

Вследствие кооперативного эффекта показатель Хилла n не совпадает со стехиометрией связывания и по опытным данным составляет примерно 2,7 для всех форм гемоглобина. Энтропии связывания кислорода с каждым из мономеров можно считать одинаковыми.

3.13. Оцените концентрации ионов гидроксония и теплоты нейтрализации (сильной щелочью) 0,0005 М, 0,5 М и 5 М растворов серной кислоты. Стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования ионов при 25 °С: –910,98 и –745,65 кДж/моль у SO_4^{2-} ; –889,20 и –756,97 кДж/моль у HSO_4^- .

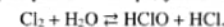
3.14. Объясните наблюдаемую в эксперименте нелинейную зависимость растворимости хлора в дистиллированной воде (Cl_2 – во всех формах) от его парциального давления при 25 °С:

$P(\text{Cl}_2)$, атм	0,0621	0,0655	0,104	0,109	0,174	0,270	0,551	0,589	0,961
$m(\text{Cl}_2)$, г/100 г H_2O	0,104	0,106	0,139	0,143	0,189	0,246	0,391	0,418	0,628

Предложите координаты, линеаризующие приведенную зависимость. Определите константы равновесия и ΔG° реакций, происходящих при растворении хлора в воде, считая, что в данных условиях образуются только HClO и HCl . Сопоставьте полученные величины с оценками на основе справочных данных по термическим константам веществ.

14

3.15. Хлор растворяют в дистиллированной воде. В насыщенном водном растворе хлора при 25 °С полная концентрация Cl_2 (во всех формах) составила 0,09 М, при этом pH такого раствора установился на величине pH = 1,54. Определите константу равновесия и ΔG° реакции, происходящей при растворении (все реагенты и продукты – в растворе):



Будет ли эта реакция протекать в прямом или в обратном направлении в водном растворе соляной кислоты $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ М}$ при начальных концентрациях $[\text{Cl}_2] = 0,01 \text{ М}$ и $[\text{HClO}] = 1 \text{ мкМ}$? Какова будет концентрация HClO при установлении равновесия? Раствор находится в закрытом сосуде, не контактирует с паром. В каких условиях следует проводить эту реакцию, чтобы увеличить степень превращения хлора в HClO ?

3.16. pH дистиллированной легкой воды H_2O при 25 °С равен 7,0, а pD тяжелой воды D_2O в тех же условиях – 7,44. Найдите pH и pD эквимольной смеси H_2O и D_2O . Какова при этом доля полутяжелой воды HDO ? Оцените pD дистиллированной воды при естественном изотопном составе, когда на каждые 6400 атомов протия приходится один дейтрон.

15

Ответы к задачам

1.1. 0; 0; -38,3 Дж/моль·К. 0; 0; -38,3 Дж/моль·К. 967,2 Дж/моль; 0; 0. 376,9 Дж/моль; 0; 0. **1.2.** -24,3 кДж/моль. **1.3.** -6,56 кДж/моль. **1.4.** -973,69 кДж/моль. **1.5.** 4300 К. **1.6.** 10,58 масс. % CuSO₄ и 89,42% CuSO₄·5H₂O. **1.8.** -132,86 кДж/моль. **1.9.** 1) $\Delta_r H > 0$, $\Delta_r S \approx 0$; 2) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S < 0$; 3) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S < 0$; 4) $\Delta_r H < 0$, $\Delta_r S \approx 0$. **1.10.** Диметилпероксид. **1.11.** 25 кДж/моль. **1.12.** 15,75 кДж/г; 3,8 трот. экв. **1.13.** -69,3 кДж/моль. **1.15.** -21 кДж/моль.

2.1. 1) 0,03 M²; 2) 4,16 M⁻¹; 3) 0,4 M; 4) 10; 5) 10⁶ M⁻³; 6) 3,33 M⁻¹. **2.2.** $[A]_e = \frac{[A]_0}{1+K_1+K_1K_2}$; $[B]_e = \frac{K_1[A]_0}{1+K_1+K_1K_2}$; $[C]_e = \frac{K_1K_2[A]_0}{1+K_1+K_1K_2}$. **2.3.** 1) 1,32·10⁻⁵ M; 2) 9,07·10⁻⁶ M; 3) 3,94·10⁻⁶ M; 4) 6,52·10⁻⁶ M; 5) 3,87·10⁻⁵ M; 6) 1,32·10⁻⁵ M; 7) 2,65·10⁻⁵ M; 8) 3,41·10⁻⁵ M. **2.4.** 4,2·10⁻⁵ M. **2.5.** 6,98. **2.6.** 0,9943; 0,2403; 2,5·10⁻⁴. **2.7.** 6,07; сильнее изменится K₂, поскольку связь протона в аминогруппе гораздо прочнее: $\Delta H_1^0 \sim 4,8$ Дж/(К·моль) и $\Delta H_2^0 \sim 44,1$ кДж/(К·моль); величина pH в изоэлектрической точке уменьшится с ростом температуры. **2.8.** 6,5·10⁻⁸ M. **2.9.** 8,45. **2.10.** 8,5. **2.11.** $A \cdot C_{\text{tot}} \cdot f(1-f)$; 2,3·10⁻² M. **2.12.** 4,5·10⁻⁵ M; 0,036 M. **2.13.** 17 %. **2.14.** 304,4 К. **2.15.** $[AB]_e \approx \frac{K_1[A]_0[B]_0}{1+K_1[B]_0+K_1K_2[B]_0^2}$; $[AB_2]_e \approx \frac{K_1K_2[A]_0[B]_0^2}{1+K_1[B]_0+K_1K_2[B]_0^2}$. **2.16.** $K_{eff} = K_1 \frac{K_{\text{CH}^+[\text{H}]}}{K_{\text{AH}^+[\text{H}]}}$, $K_1K_{\text{CH}} = K_2K_{\text{AH}}$. **2.17.** 7,2·10⁻⁷ M Ag⁺; 7,0·10⁻⁷ M Br⁻; 0,22·10⁻⁷ M CN⁻. **2.18.** 8,3·10⁻⁵ M. **2.19.** 4,8; 76% и 25%. **2.20.** 5,89; 2,05. **2.21.** 60 и 40 мл. **2.22.** 4,35. **2.23.** 6,98. **2.24.** 2,0·10⁻⁶ M; 0,0032 M. **2.25.** 135 мл; 9,1. **2.26.** ... в нужном количестве, сохранив дороговатистую кислоту для более важного случая. **2.27.** 3,5·10⁻¹⁵ M; 2,5·10⁻⁹ M. **2.28.** 11,6 mM. **2.30.** а) 5·10⁻⁵ M; б) 2·10⁻⁴ M. **2.31.** 6,625. **2.32.** 4·10⁻⁵, 159 кДж/моль. **2.33.** 95 кДж/моль; 212 Дж/моль·К. **2.34.** 3,1. **2.36.** 3·10⁻⁵ атм CO₂; 1·10⁻² атм CO; нет.

3.1. 86 %. **3.2.** 9,2 кДж/моль; -53,5 кДж/моль; 53; 4. **3.3.** 41,7 кДж в расчете на 3 моля Na⁺. **3.4.** Увеличится. **3.5.** Увеличится в 1,77 раза (в I приближении теории Дебая-Хюккеля, во II приближении - 1,54 раза). **3.6.** $a(\text{Ba}^{2+}) = 0,77$ mM, $a(\text{Cl}^-) = 1,86$ mM. **3.7.** 70 %. **3.9.** Увеличится примерно в 3 раза, до 1,6·10⁻⁴ M. **3.10.** $\Delta H \approx 0$; $\Delta S \approx 2R \ln 2$; $K \approx 4$; 36,5%. **3.12.** 3,7 кДж/моль. **3.13.** 113,5; 133; 133,5. **3.14.** 6,27·10⁻²; 3,25·10⁻⁴. **3.15.** 3,9·10⁻⁴; 19,4 кДж/моль; 3,8·10⁻⁴ M. **3.16.** 7,18 и 8,06; 11,69.