

4.1. 330 К; -2,74 кДж/моль; 98,7 Дж/моль·К; 32,5 кДж/моль. 4.2. 2; 2; 2. 4.3.  $M_2 = M_1 \frac{g_2}{\frac{p^*}{p} - 1}$ . 4.4. 0,36 мол. %. 4.5.  $1,07 \cdot 10^{-3}$  М;  $1,11 \cdot 10^{-4}$  М;  $2,40 \cdot 10^{-6}$  М. 4.6. 0,1756 М. 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 В  $x \rightarrow 0$ , т.е.  $\Omega$  можно определить как теплоту растворения В в А при  $x \rightarrow 0$  из калориметрических измерений (либо из атомистической модели твердого раствора). Альтернативно можно выразить  $\Omega$  через сдвиг температуры кристаллизации А при добавлении в него В, 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;  $pK_T = 1,48$ ; 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 °С. 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. %  $\text{Cs}_3\text{LaCl}_6$  и 36 мол. %  $\text{CsLa}_2\text{Cl}_7$ . 5.8. 13 г. 5.9. 25,7 масс.%; 11 г. 5.10. 4,35 г интерметаллида  $\text{BaGa}_2$  и 3,65 г 50 % расплава. 5.11. 8,62 кДж. 5.12. 84 % (экспериментальная – 74 %); не ниже 0 °С; не выше 4 %; не выше 16 %. 5.13. 2 часа. 5.14. 30 мол. % В; 761 К.

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,  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{Ce}^{3+}$ ; 0,09 М  $\text{Ce}^{4+}$ ; 0,11 М  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\sim 3,75 \cdot 10^{-12}$  М  $\text{Fe}^{2+}$ ; 1,32 В. 6.9. 0,005 В. 6.10.  $1,82 \cdot 10^{-8}$  М<sup>2</sup>. 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  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{\text{Ав}}$ , где  $\text{Ni}^{2+}$  находится в оксидной фазе, а  $\text{Ni}_{\text{Ав}}$  – 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-

KSCN при этом составляет 0,769, а  $\text{AgNO}_3$  0,734. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{AgSCN}$ , считая что элемент работает обратимо.

**6.19.** Для измерения константы диссоциации слабой кислоты  $\text{HA}$  составлена следующая электрохимическая цепь:

$\text{Ag} | \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{NaA} (0,1 \text{ M}), \text{HA} (0,2 \text{ M}) || \text{NaI} (0,001 \text{ M}) | \text{AgI}_{(\text{тн})} | \text{Ag}$   
 ЭДС цепи при  $25^\circ\text{C}$  равна 0,201 В. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ В}$ , произведение растворимости  $\text{AgI}$  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  $\text{HA}$ .

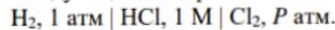
**6.20.** Для приведенной ниже электрохимической цепи запишите уравнения электродных реакций и суммарной реакции. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, и его ЭДС. Укажите направления самопроизвольного протекания реакций в данных условиях. Стандартные электродные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

$\text{Ag} | \text{Pt} | \text{Sn}^{4+} (10^{-4} \text{ M}), \text{Sn}^{2+} (10^{-4} \text{ M}) || \text{Br}^- (10^{-3} \text{ M}) | \text{AgBr}_{(\text{тн})} | \text{Ag}$   
**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  $25^\circ\text{C}$  равна 1,562 В, а при  $35^\circ\text{C}$  1,551 В. Какова максимальная полезная работа, совершаемая элементом при расходовании 1 моль  $\text{Zn}$  в указанных условиях? Какое количество тепла выделится внутри ячейки при ее обратимой разрядке через большое сопротивление  $R \rightarrow \infty$  (в расчете на 1 моль  $\text{Zn}$ )? 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  $\text{Au-Ni}$ . Для каждой температуры: а) постройте зависимость активности  $\text{Ni}$  или  $\text{Au}$  от концентрации  $x_{\text{Ni}}$ ; б) проверьте, выполняются ли законы Рауля и Генри; в) определите растворимость  $\text{Ni}$  в  $\text{Au}$  в виде твердого раствора; г) оцените теплоту растворения  $\text{Ni}$  в  $\text{Au}$ . Приблизительно постройте  $T$ - $x$  фазовую диаграмму  $\text{Au-Ni}$ .

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

**6.23.** Для определения константы равновесия реакции образования трихлорида была собрана следующая электрохимическая цепь:



Зависимость ЭДС цепи от давления газа в хлорном электроде при  $25^\circ\text{C}$  приведена в таблице. Определите по этим данным константу равновесия реакции  $\text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{Cl}^- = \text{Cl}_3^-$ .

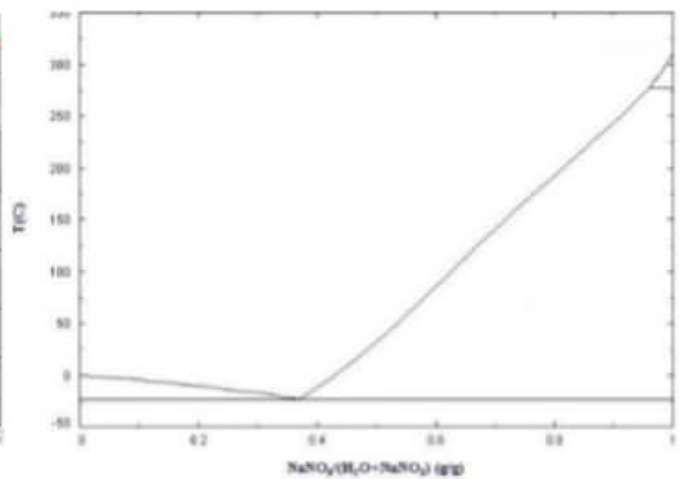
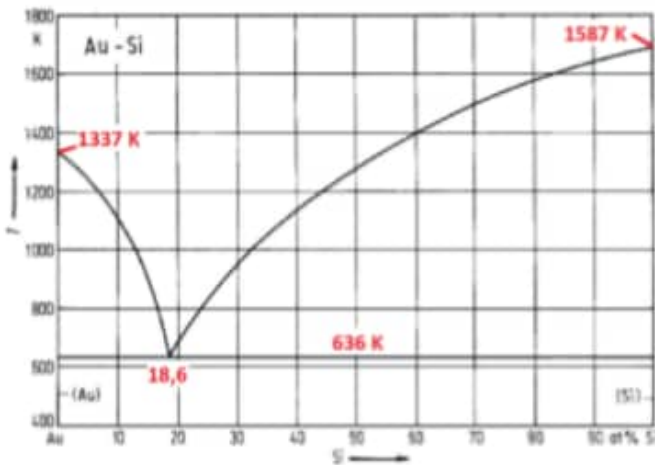
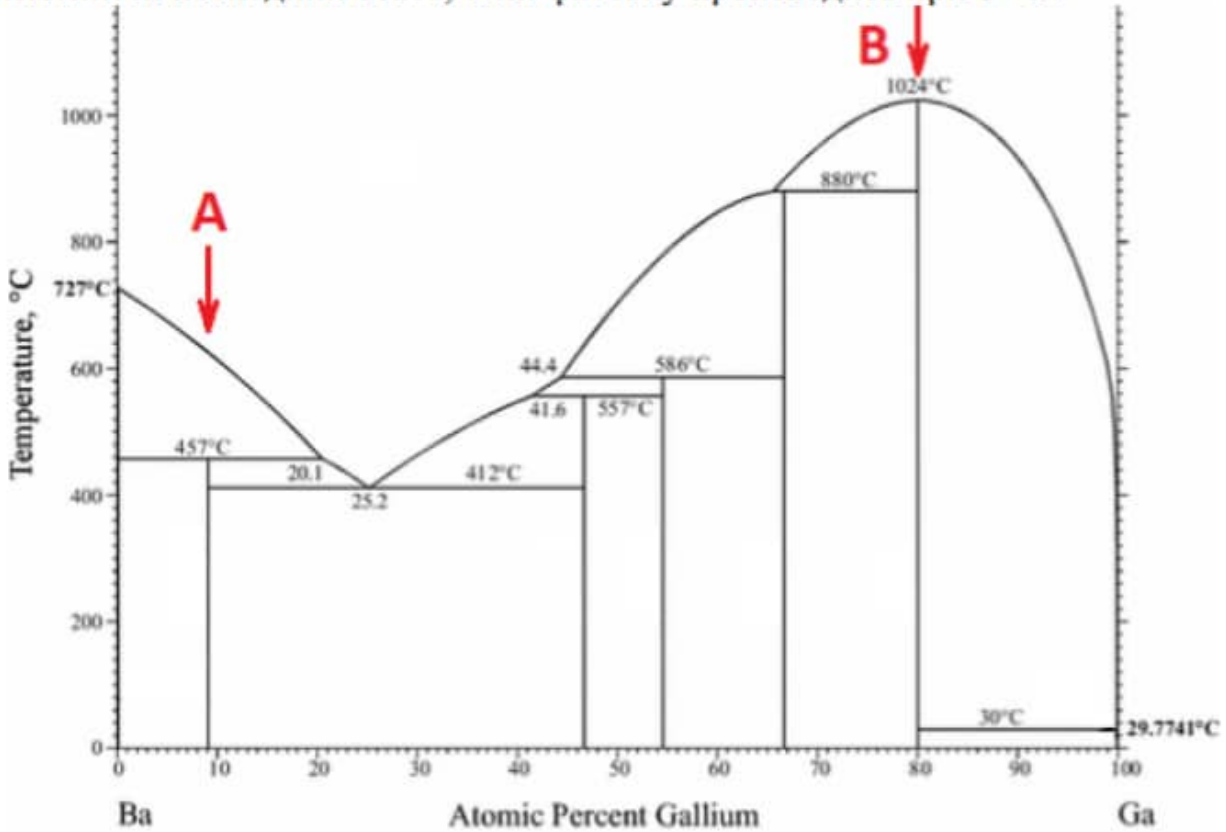
$E, \text{ В}$	1,33907	1,34417	1,35109	1,36370	1,36787	1,36924	1,36933
$P(\text{Cl}_2), \text{ атм}$	0,0946	0,1403	0,2406	0,6366	0,8719	0,9718	0,9758

**6.24.** Были измерены потенциалы амальгамного электрода (относительно хлорсеребряного в 3,5 М  $\text{KCl}$ ) после выдержки ртути массой 28,7 г при потенциале  $-2200 \text{ мВ}$  в 0,1 М растворе  $\text{NaF}$  в течение различного времени:

$t, \text{ с}$	30	60	120	240	425
Заряд $q, \text{ мКл}$	644	1288	2470	4814	8500
Потенциал $E, \text{ мВ}$	-1970	-1990	-2005	-2017	-2030

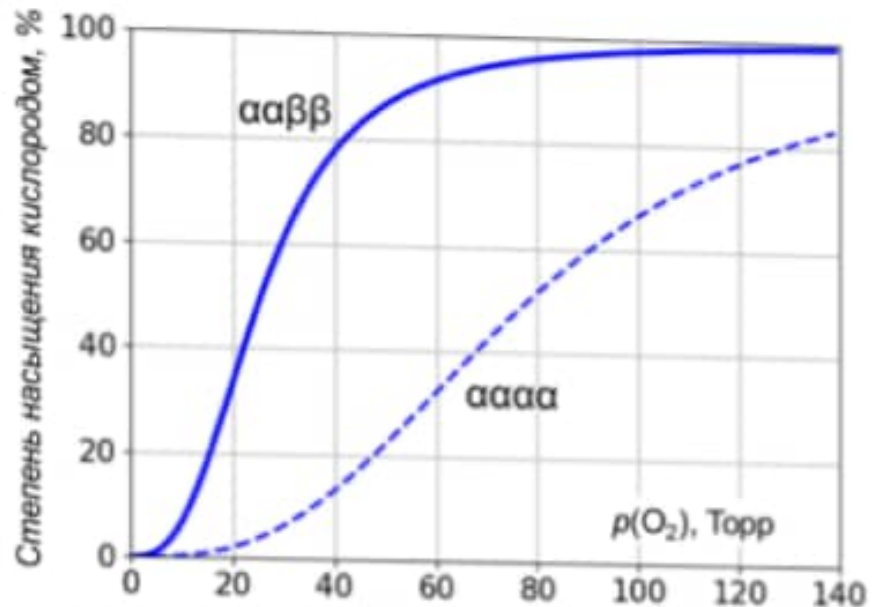
Объясните наблюдаемую зависимость  $E(q)$  потенциала амальгамного электрода от протекшего в цепи заряда. Чему равна свободная энергия переноса  $\text{Na}$  из металлического натрия в ртуть? Ртуть перед выдержкой чистая,  $\text{Na}$  не содержит.

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 °С и относительной влажности 21 %? Какую влажность нужно выдерживать в упаковочном цеху, чтобы фасованную в этом цеху при 25 °С селитру в герметичной таре можно было затем хранить при любой температуре? Как изменится последний ответ, если фасовку производить при 0 °С?



**5.13.** Фазовая диаграмма  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  изображена на рисунке. Температуры плавления чистых компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  равны соответственно 2317 К и 2180 К, температура и состав эвтектики 1780 К и 54 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ . 100 г 30 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  смеси при 25 °С помещен в термостат и медленно

**3.12.** В нормальном варианте гемоглобина является тетрамер, состоящий из двух  $\alpha$ - и двух  $\beta$ -субъединиц, обладающих различным сродством к кислороду. При *талассемии* – наследственном заболевании эритропоэза, – нарушен синтез одной из форм мономеров и поэтому тетрамеры состоят из четырех  $\alpha$ - или четырех  $\beta$ -субъединиц. На рисунке представлены кривые насыщения нормального  $Hb_{\alpha\alpha\beta\beta}$  (сплошная линия) и дефектного  $Hb_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$  гемоглобинов. Оцените разность энергий связи молекулы кислорода с  $\alpha$ - и  $\beta$ -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:

$P(Cl_2)$ , атм	0,0621	0,0655	0,104	0,109	0,174	0,270	0,551	0,589	0,961
$m(Cl)$ , 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  $\Delta G^0$  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.

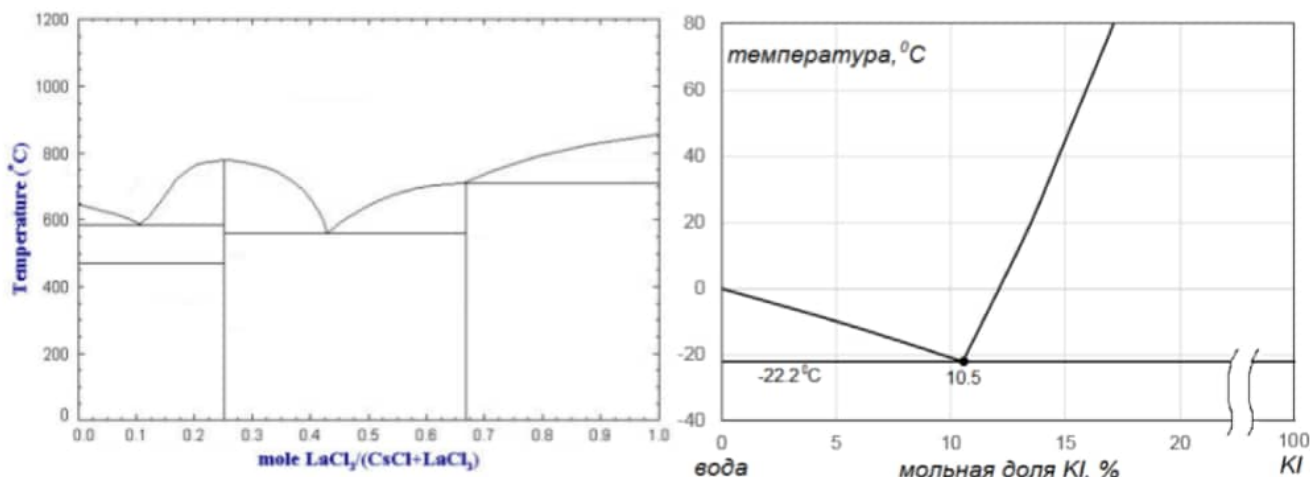
Межфазное натяжение при 298 К примите равным  $730 \text{ мДж/м}^2$ , плотность  $\text{CeO}_2$   $7,13 \text{ г/см}^3$ .

### Задачи домашнего задания

**4.16.** Бикарбонатная буферная система крови представляет собой сопряженную кислотно-основную пару из молекулы угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и бикарбонат-аниона  $\text{HCO}_3^-$ , находящихся между собой в равновесии  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{p-p})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{p-p})} + \text{HCO}_{3(\text{p-p})}^-$ , характеризующимся «истинной» константой диссоциации  $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ . Однако концентрация недиссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в крови незначительна и определяется концентрацией растворенного в ней углекислого газа  $\text{CO}_2$  в соответствии с реакцией  $\text{CO}_{2(\text{p-p})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{p-p})}$ . 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  $\text{CO}_2$  при стандартных условиях составляет  $1,45$  грамм на литр воды. Чему равна константа Генри растворения  $\text{CO}_2$  в воде? Рассчитайте pH  $0,01 \text{ М}$  раствора  $\text{NaOH}$ , 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  $\text{AgClO}_3$  замерзает при температуре  $-0,416 \text{ }^\circ\text{C}$ . При какой температуре закипит этот раствор? Энтальпии плавления льда и испарения воды равны соответственно  $6,0$  и  $40,6 \text{ кДж/моль}$ , энтальпия растворения соли равна  $31,8 \text{ кДж/моль}$ . 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  $80 \text{ г}$  гемоглобина в  $1 \text{ л}$ , составило  $0,026 \text{ атм}$  при температуре  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Рассчитайте количество атомов железа, содержащихся в одной молекуле и точное значение молекулярной массы белка.



### Задачи домашнего задания

**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 °С 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 °С. 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?

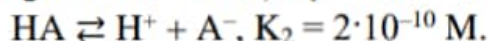
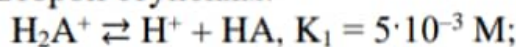
**5.10.** На рисунке приведена фазовая диаграмма бария и галлия. Смесь 3 г интерметаллида А и 5 г интерметаллида В в виде порошков смешали при комнатной температуре и медленно нагрели до 700 °С. Определите количество и агрегатные состояния получившихся фаз, молярный состав и массу каждой из фаз.

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

**5.12.** Образцы растворимых веществ обычно характеризуются определенной влажностью, поскольку вода присутствует на кристаллах растворимого вещества в виде раствора. Пользуясь фазовой диаграммой H<sub>2</sub>O–NaNO<sub>3</sub> и предполагая справедливость закона Рауля, определите *гигроско-*

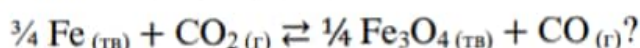
	10 °С	30 °С	50 °С
s, г/100 г воды	0,17	0,42	0,90

**2.34.** Рассчитайте рН 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 рН раствора; в) постройте зависимости рН 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 рН средний заряд молекулы аминокислоты равен нулю; д) определите рН 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  $C_p (T) = a + bT + c/T^2$ .

	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К	a, Дж/моль·К	$b \cdot 10^3$ , Дж/моль·К <sup>2</sup>	$c \cdot 10^{-5}$ , 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
$\text{C} (\text{тв})$	0	5,74	8,527	17,2	4,27	-8,79
$\text{CO} (\text{г})$	-110,53	197,67	29,14	28,4	4,10	-0,46
$\text{CO}_2 (\text{г})$	-393,51	213,74	37,11	44,14	9,04	-8,54
$\text{Fe} (\text{тв})$	0	27,15	25,23	19,25	21,0	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{тв})$	-1117	151,46	143,4	167,0	78,9	-41,9

## 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<sub>4</sub> и 89,42% CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. **1.8.** -132,86 кДж/моль. **1.9.** 1) Δ<sub>r</sub>H > 0, Δ<sub>r</sub>S ≈ 0; 2) Δ<sub>r</sub>H < 0, Δ<sub>r</sub>S < 0; 3) Δ<sub>r</sub>H < 0, Δ<sub>r</sub>S < 0; 4) Δ<sub>r</sub>H < 0, Δ<sub>r</sub>S ≈ 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 M<sup>2</sup>; 2) 4,16 M<sup>-1</sup>; 3) 0,4 M; 4) 10; 5) 10<sup>6</sup> M<sup>-3</sup>; 6) 3,33 M<sup>-1</sup>. **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<sup>-5</sup> M; 2) 9,07·10<sup>-6</sup> M; 3) 3,94·10<sup>-6</sup> M; 4) 6,52·10<sup>-6</sup> M; 5) 3,87·10<sup>-5</sup> M; 6) 1,32·10<sup>-5</sup> M; 7) 2,65·10<sup>-5</sup> M; 8) 3,41·10<sup>-5</sup> M. **2.4.** 4,2·10<sup>-5</sup> M. **2.5.** 6,98. **2.6.** 0,9943; 0,2403; 2,5·10<sup>-4</sup>. **2.7.** 6,07; сильнее изменится K<sub>2</sub>, поскольку связь протона в аминогруппе гораздо прочнее: ΔH<sup>0</sup><sub>1</sub> ~ 4,8 Дж/(К·моль) и ΔH<sup>0</sup><sub>2</sub> ~ 44,1 кДж/(К·моль); величина pH в изоэлектрической точке уменьшится с ростом температуры. **2.8.** 6,5·10<sup>-8</sup> M. **2.9.** 8,45. **2.10.** 8,5. **2.11.** A · C<sub>tot</sub> · f (1-f); 2,3·10<sup>-2</sup> M. **2.12.** 4,5·10<sup>-5</sup> 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<sub>eff</sub> =  $K_1 \frac{K_{CN+H}}{K_{AN+H}}$ ; K<sub>1</sub>K<sub>CN</sub> = K<sub>2</sub>K<sub>AN</sub>. **2.17.** 7,2·10<sup>-7</sup> M Ag<sup>+</sup>; 7,0·10<sup>-7</sup> M Br<sup>-</sup>; 0,22·10<sup>-7</sup> M CN<sup>-</sup>. **2.18.** 8,3·10<sup>-5</sup> 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<sup>-6</sup> 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<sup>-15</sup> M; 2,5·10<sup>-9</sup> M. **2.28.** 11,6 мМ. **2.30.** а) 5·10<sup>-5</sup> M; б) 2·10<sup>-4</sup> M. **2.31.** 6,625. **2.32.** 4·10<sup>-5</sup>; 159 кДж/моль. **2.33.** 95 кДж/моль; 212 Дж/моль·К. **2.34.** 3,1. **2.36.** 3·10<sup>-5</sup> атм CO<sub>2</sub>; 1·10<sup>-2</sup> 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<sup>+</sup>. **3.4.** Увеличится. **3.5.** Увеличится в 1,77 раза (в I приближении теории Дебая-Хюккеля, во II приближении - 1,54 раза). **3.6.** α(Ba<sup>2+</sup>) = 0,77 мМ, α(Cl<sup>-</sup>) = 1,86 мМ. **3.7.** 70 %. **3.9.** Увеличится примерно в 3 раза, до 1,6·10<sup>-4</sup> M. **3.10.** ΔH ≈ 0; ΔS ≈ 2Rln2; K ≈ 4; 36,5%. **3.12.** 3,7 кДж/моль. **3.13.** 113,5; 133; 133,5. **3.14.** 6,27·10<sup>-2</sup>; 3,25·10<sup>-4</sup>. **3.15.** 3,9·10<sup>-4</sup>; 19,4 кДж/моль; 3,8·10<sup>-4</sup> 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.**

$M_2 = M_1 \frac{\theta_1}{p-1}$ . **4.4.** 0,36 мол. %. **4.5.** 1,07·10<sup>-3</sup> M; 1,11·10<sup>-4</sup> M; 2,40·10<sup>-6</sup> M.

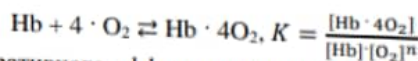
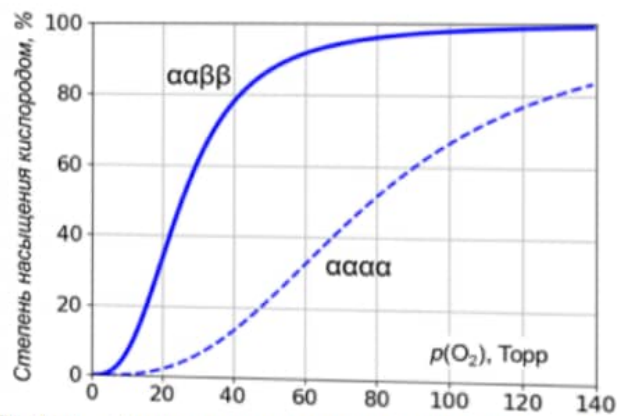
**4.6.** 0,1756 M. **4.7.** μ<sub>A</sub> = RT ln(1-x) + Ω · x<sup>2</sup>, μ<sub>B</sub> = RT ln(x) + Ω · (1-x)<sup>2</sup>. γ<sub>A</sub> = exp{Ω x<sup>2</sup>/(RT)}, γ<sub>B</sub> = exp{Ω (1-x)<sup>2</sup>/(RT)}. Видно, что Δ<sub>mix</sub>H → Ω при мольной доле В x → 0, т.е. Ω можно определить как теплоту растворения В в А при x → 0 из калориметрических измерений (либо из атомистической модели твердого раствора). Альтернативно можно выразить Ω через сдвиг температуры кристаллизации А при добавлении в него В, 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<sub>f</sub> = 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 °С. **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<sub>3</sub>LaCl<sub>6</sub> и 36 мол. % CsLa<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>. **5.8.** 13 г. **5.9.** 25,7 масс.%; 11 г. **5.10.** 4,35 г интерметаллида ВаGa<sub>2</sub> и 3,65 г 50 % расплава. **5.11.** 8,62 кДж. **5.12.** 84 % (экспериментальная - 74 %); не ниже 0 °С; не выше 4 %; не выше 16 %. **5.13.** 2 часа. **5.14.** 30 мол. % В; 761 К.

**6.1.** -0,18 В; 0,695 В. **6.2.** 0,799 В. **6.3.** 1,52·10<sup>12</sup> M. **6.4.** 0,484. **6.5.** 1,438 В. **6.6.** ~ 10<sup>-7</sup> атм. **6.7.** 111 мВ, CuSO<sub>4</sub> 0,104 M, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 0,0013 M, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> 0,0097 M, K ≈ 6. **6.8.** 0,58 В; 0,02 M Ce<sup>3+</sup>; 0,09 M Ce<sup>4+</sup>; 0,11 M Fe<sup>3+</sup>; ~ 3,75·10<sup>-12</sup> M Fe<sup>2+</sup>; 1,32 В. **6.9.** 0,005 В. **6.10.** 1,82·10<sup>-8</sup> M<sup>2</sup>. **6.11.** -0,0340 В.



3.12. В норме основным вариантом гемоглобина является тетрамер, состоящий из двух  $\alpha$ - и двух  $\beta$ -субъединиц, обладающих различным сродством к кислороду. При *та-лассемии* – наследственном заболевании эритропоэза, – нарушен синтез одной из форм мономеров и поэтому тетрамеры состоят из четырех  $\alpha$ - или четырех  $\beta$ -субъединиц. На рисунке представлены кривые насыщения нормального  $Hb_{\alpha\beta\beta}$  (сплошная линия) и дефектного  $Hb_{\alpha\alpha\alpha}$  гемоглобинов. Оцените разность энергий связи молекулы кислорода с  $\alpha$ - и  $\beta$ -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.

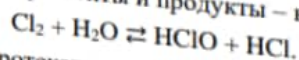
3.13. Оцените концентрации ионов гидроксония и теплоты нейтрализации (сильной щелочью) 0,0005 М, 0,5 М и 5 М растворов серной кислоты. Стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования ионов при 25 °С:  $-910,98$  и  $-745,65$  кДж/моль у  $SO_4^{2-}$ ;  $-889,20$  и  $-756,97$  кДж/моль у  $HSO_4^-$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

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

$P(Cl_2)$ , атм	0,0621	0,0655	0,104	0,109	0,174	0,270	0,551	0,589	0,961
$m(Cl_2)$ , 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  $\Delta G^0$  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.

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 рН такого раствора установился на величине рН = 1,54. Определите константу равновесия и  $\Delta G^0$  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  $[HCl] = 0,1$  М при начальных концентрациях  $[Cl_2] = 0,01$  М и  $[HClO] = 1$  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. рН дистиллированной легкой воды  $H_2O$  при 25 °С равен 7,0, а рD тяжелой воды  $D_2O$  в тех же условиях – 7,44. Найти рН и рD эквимолярной смеси  $H_2O$  и  $D_2O$ . Какова при этом доля полутяжелой воды  $HDO$ ? Оцените рD дистиллированной воды при естественном изотопном составе, когда на каждые 6400 атомов протия приходится один дейтрон.