

падать ил или он выпадет ещё до смешения с соленой водой? Произведение растворимости CaF_2 равно $4,0 \cdot 10^{-11}$.

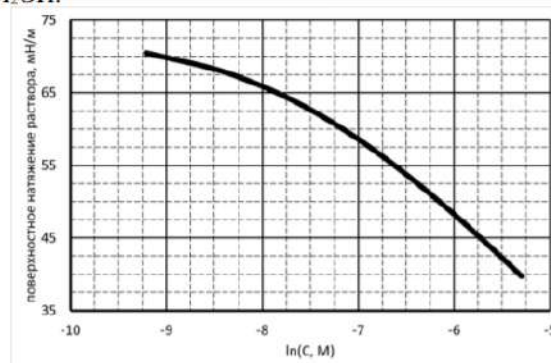
Задачи домашнего задания

9.16. Коэффициенты поверхностного натяжения эквимоллярных водных растворов соседних гомологов неионогенных ПАВ составляют 57 и 65 мН/м. Оценить поперечный размер более короткой молекулы, если коэффициент поверхностного натяжения чистой воды 73 мН/м.

9.17. В таблице приведены результаты тензиометрических измерений коэффициента поверхностного натяжения водных растворов гексадецилтриметиламмония хлорида НТАС с ККМ 3,5 мМ. Оценить по этим данным константу адсорбции НТАС и площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Какова приблизительно ККМ тетрадецилтриметиламмония хлорида ТТАС?

C, мМ	0	0,01	0,05	0,1	1	2	4
σ , мН/м	73,0	72,2	69,7	67,3	53,3	48,0	42,4

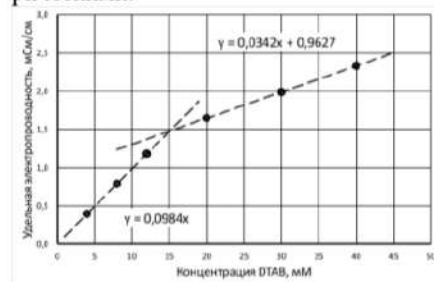
9.18. На рисунке приведена изотерма поверхностного натяжения водных растворов неионогенного ПАВ $\text{R}_8\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Определить по этим данным поверхностное натяжение 1 мМ водного раствора его гомолога $\text{R}_{10}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.



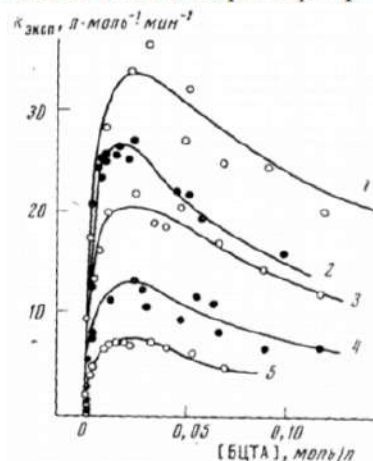
39

9.19. Приготовлено два водных раствора одинакового объёма, содержащих: 1) 18 мМ двузарядного белка B^{2+} с противоионами Cl^- и 2) 4 мМ LiCl . Оба раствора разделены мембраной, проницаемой для ионов, но не проницаемой для белка. Определите установившуюся трансмембранную разность потенциалов. Каков будет эдс между двумя хлорсеребряными электродами, находящимися в насыщенных растворах KCl и соединённых с растворами (1) и (2) солевыми мостиками? Как и почему изменится последний ответ, если электроды погрузить непосредственно в растворы (1) и (2)?

9.20. На рисунке приведены результаты кондуктометрических измерений электропроводности водных растворов додецилтриметиламмоний бромид (DTAB) при 25 °С. Предельная эквивалентная электропроводность иона Br^- равна $78,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, доля ионизованных молекул ПАВ в мицеллах равна 25 %. Оценить по этим данным ККМ и число агрегации мицелл, считая одиночные молекулы ПАВ в объёме водного раствора сферическими.



9.21. Химические реакции в растворах могут существенно ускоряться в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) по причине солюбилизации – растворении реагентов в мицеллах (так называемый *мицеллярный катализ*). С ростом концентрации ПАВ увеличивается количество мицелл – реакционных центров, но падает концентрация реагентов в каждой из них. Поэтому результирующая ско-



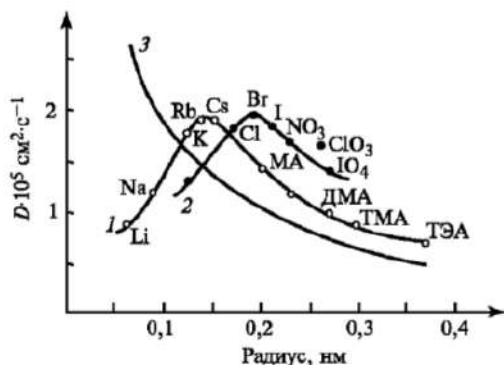
5.2. Нельзя. Сила взаимодействия между разноименными частицами больше, чем между одноименными. **5.3.** 1408 К; кремний; 0,9 кг; 845 К; 10 % кремния. **5.6.** Около 232 атм. **5.7.** Смесь кристаллов, 64 мол. % Cs_3LaCl_6 и 36 мол. % CsLa_2Cl_7 . **5.8.** 13 г. **5.9.** 25,7 масс.%; 11 г. **5.10.** 4,35 г интерметаллида BaGa_2 и 3,65 г 50 % расплава. **5.11.** 8,62 кДж. **5.12.** 84 % (экспериментальная – 74 %); не ниже 0 °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, 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; $\text{pK}_a = 4,55$.



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·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·К. **9.22.** –30 кДж/моль; 4.

Задачи домашнего задания

8.12. Поверхностный потенциал мембраны равен -35 мВ. Найти рН у поверхности мембраны, если рН в объеме среды 7,6.

8.13. Развитость поверхности платинированной платины (отношение истинной площади поверхности к видимой) определяют по уменьшению концентрации ионов меченого радиоизотопами сильного 1-1 валентного электролита в ячейке объемом 1 см^3 и площадью электрода 1 см^2 . При потенциале платинового электрода 322 мВ относительно п.н.з. убыль концентрации в $0,1\text{ М}$ растворе составила 1% . Оценить развитость поверхности, приняв ёмкость двойного слоя равной 30 мкФ/см^2 .

8.14. Оценить, насколько отличается плотность фиксированных зарядов от максимального значения σ_{max} для мембран из фосфатидилхолина при условии, что а) среда содержит 10 мМ MgSO_4 , потенциал поверхности мембраны $\varphi_s = -12,5$ мВ, а константа связывания Mg^{2+} с мембранами составляет 1 М^{-1} ; б) среда содержит 10 мМ CaSO_4 , потенциал поверхности мембраны $\varphi_s = -25$ мВ, а константа связывания Ca^{2+} с мембранами составляет 100 М^{-1} .

8.15. Поверхностное натяжение ртутного электрода, находящегося под 1 М раствором NaF , при потенциалах 0 и 100 мВ относительно стандартного водородного электрода оказалось равным $419,1$ и $410,7\text{ мН/м}$ соответственно. Оцените по этим данным: 1) потенциал нулевого заряда ртути; 2) ёмкость двойного электрического слоя; 3) толщину плотного слоя, приняв диэлектрическую проницаемость воды в нём равной 6 ; 4) среднее расстояние между ионами в плотном слое при этих потенциалах.

8.16. При окислительно-восстановительном титровании титрант приливают небольшими порциями, так что потенциал индикаторного электрода меняется на 20 мВ. Оцените, какова должна быть плотность тока обмена i_0 , чтобы изменение потенциала стабилизировалось в пределах 1 мВ через 1

сек. Ток при небольшом отклонении электродного потенциала E от равновесного E_0 задается выражением $i \approx i_0 F \cdot (E - E_0) / (RT)$.

8.17. Оцените величину удельного сопротивления тилакоидной мембраны хлоропласта, разделяющей растворы с содержанием $\text{KCl } 0,1\text{ М}$. Считайте, что основной вклад в проводимость мембраны вносят ионы калия, причем проницаемость мембраны для них $P(\text{K}^+) = 4 \cdot 10^{-8}\text{ см/с}$. Удельная ёмкость мембраны составляет 1 мкФ/см^2 . Каково характерное время установления мембранного потенциала после короткой заряжающей мембрану вспышки света? Оцените вклад ёмкости двойного электрического слоя в удельную ёмкость мембраны. Проводимость g вводится на основании выражения $i = g \cdot (\varphi - \varphi_0)$, где φ_0 – равновесный трансмембранный потенциал при заданных внешних условиях (концентрациях растворов).

8.18. Медь осаждают из раствора объемом $0,6\text{ л}$, содержащего $0,01\text{ М CuSO}_4$ и $0,1\text{ М H}_2\text{SO}_4$ на медный диск площадью 70 см^2 при постоянном токе $0,1\text{ А}$ с нерастворимым анодом. Оценить, через какое время начнется выделение водорода, если толщина неперемешиваемого слоя равна 70 мкм , а коэффициент диффузии ионов меди равен $0,75 \cdot 10^{-9}\text{ м}^2/\text{с}$.

Задачи домашнего задания

6.17. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} = \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$ при 25 °С. Оценить равновесную концентрацию ионов серебра, образующихся в 0,05 М растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при добавлении в него избытка измельченного серебра. Стандартные электродные потенциалы: $E^0(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0,799 \text{ В}$, $E^0(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$, $E^0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,037 \text{ В}$.

6.18. ЭДС элемента

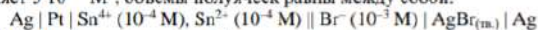


при 298,15 К равна 0,5692 В. Средний коэффициент активности раствора KSCN при этом составляет 0,769, а AgNO_3 0,734. Рассчитайте произведение растворимости AgSCN , считая что элемент работает обратимо.

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

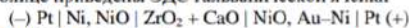
$\text{Ag} \mid \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм}) \mid \text{NaA} (0,1 \text{ М}), \text{HA} (0,2 \text{ М}) \parallel \text{NaI} (0,001 \text{ М}) \mid \text{AgI}_{(\text{тв})} \mid \text{Ag}$
ЭДС цепи при 25 °С равна 0,201 В. Стандартный электродный потенциал серебряного электрода $E^0(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0,7996 \text{ В}$, произведение растворимости AgI равно $8,3 \cdot 10^{-17} \text{ М}^2$. 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 $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ равны соответственно 0,150 В и 0,799 В, произведение растворимости AgBr составляет $5 \cdot 10^{-13} \text{ М}^2$, объемы полужеек равны между собой.



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



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 К), 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 К), 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 К), 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 °С приведена в таблице. Определите по этим данным константу равновесия реакции $\text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{Cl}^- = \text{Cl}_3^-$.

E , В	1,33907	1,34417	1,35109	1,36370	1,36787	1,36924	1,36933
$P(\text{Cl}_2)$, 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 KCl) после выдержки ртути массой 28,7 г при потенциале -2200 мВ в 0,1 М растворе NaF в течение различного времени:

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

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

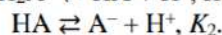
Задачи домашнего задания

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-

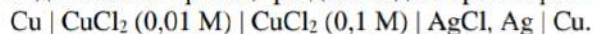
30

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.

