

1) Дано:
 $V_{\text{раств. к-ты}} = 0,25 \text{ л}$
 $C_{\text{раств. к-ты}} = 0,15 \text{ М}$

$V(\text{KOH}) = 5 \text{ мл}$

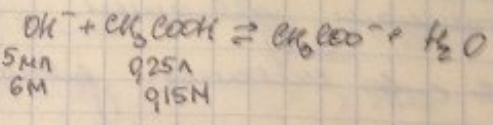
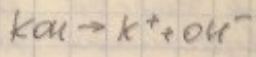
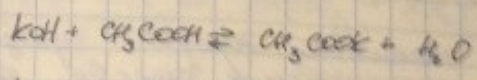
$C_{\text{KOH}} = 6 \text{ М}$

$Q = 1,7 \text{ кДж}$

$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр. к-ты}} = ?$

$\Delta H^{\circ}_{\text{метр. к-ты}} = -55,8 \text{ кДж/моль}$

Решение:



$Q = 1,7 \text{ кДж}$

$$\nu(\text{KOH}) = V_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}} = 0,005 \text{ л} \cdot 6 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,03 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{OH}^-) = 0,03 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = V_{\text{раств.}} \cdot C_{\text{раств.}} = 0,25 \text{ л} \cdot 0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,0375 \text{ моль}$$

т.е. CH_3COOH в избытке

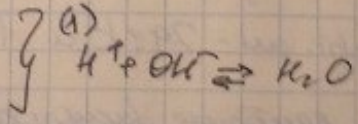
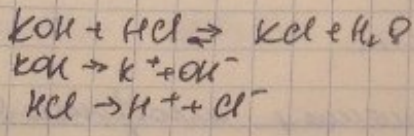
считаем по недостатку, т.е. по $\nu(\text{KOH}) = 0,03 \text{ моль}$

$\Delta H = -1,7 \text{ кДж}$ практически по цел. для $0,03 \text{ моль}$

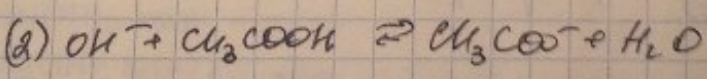
$\Delta H^{\circ} = x \text{ кДж}$ для 1 моль

$$\frac{-1,7}{x} = \frac{0,03}{1}$$

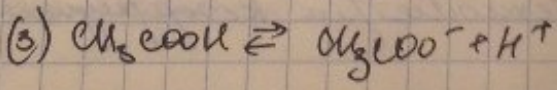
$$x = \frac{-1,7}{0,03} = -56,67 \text{ кДж} = \Delta H^{\circ}_{\text{метр. к-ты}} = \Delta H^{\circ}_{\text{метр. к-ты}} - \Delta H^{\circ}_{\text{гидр. к-ты}}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{метр. к-ты}} = -55,8 \text{ кДж} = \Delta H^{\circ}_1$$

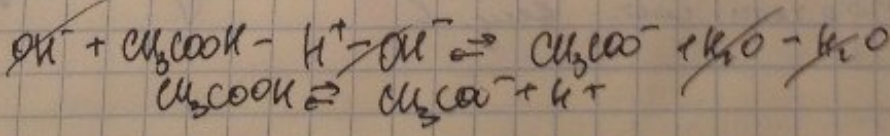


$$\Delta H^{\circ}_{\text{метр. к-ты}} = -56,67 \text{ кДж} = \Delta H^{\circ}_2$$



$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}} = ?$

$$\text{(3)} = \text{(2)} - \text{(1)}$$



$$\Delta H^{\circ}_{\text{гидр.}} = \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_1 =$$

(по знаку минус из формулы Гесса)

$$= (-56,67 + 55,8) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = -0,86 \text{ кДж}$$

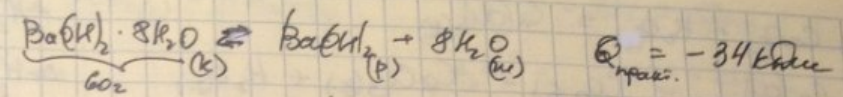
Ответ: $-0,86 \text{ кДж}$

2) Дано:

$$m(\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 60\text{г}$$

$$Q_{\text{раствор. кристаллогидр.}} = -34 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^\circ (\text{Ba(OH)}_2) = ?$$



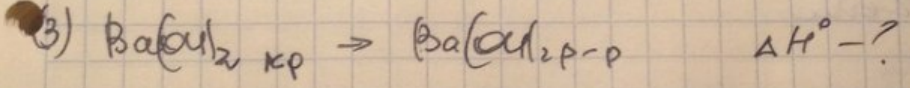
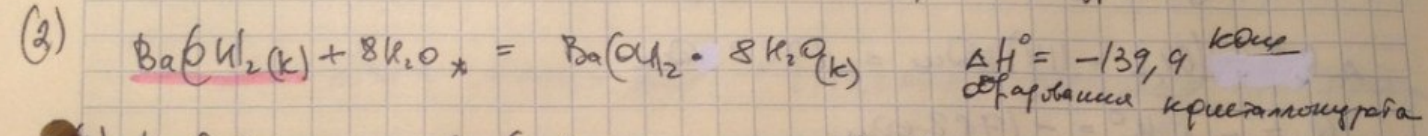
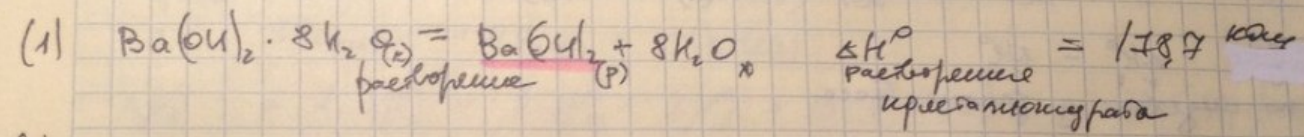
$$\nu(\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = \frac{\text{масса кристаллогидрата}}{\text{Молярная масса}} = \frac{60\text{г}}{311 + 8 \cdot 18} = \frac{60}{415} = 0,14\text{ моль}$$

$$0,14 \text{ моль} \cdot Q_{\text{реакт.}} = -34 \text{ кДж}$$

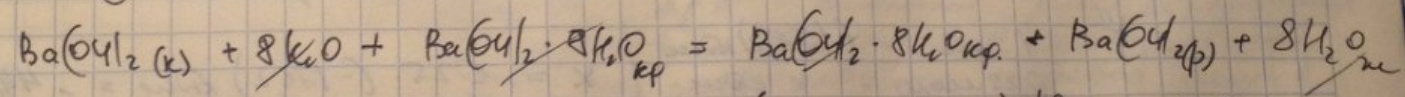
$$1 \text{ моль} \cdot Q_{\text{р.}} = x \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{р.}} = \frac{-34}{0,14} = -242,9 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^\circ = 242,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$



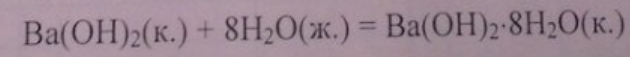
$$(3) = (2) + (1)$$



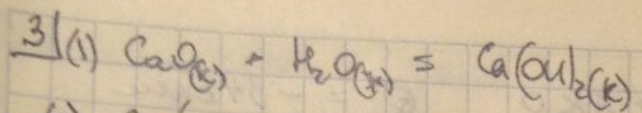
$$\Delta H^\circ_{\text{растворения безводного гидроксида}} = \Delta H^\circ_{\text{образование кристаллогидрата}} + \Delta H^\circ_{\text{раствор. кристаллогидрата}} = (-139,9 + 242,9) \text{ кДж} = 103 \text{ кДж}$$

Ответ: 103 кДж

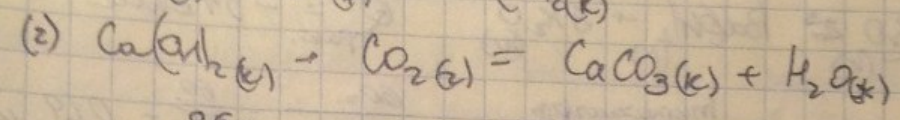
2. Вычислите энтальпию растворения безводного гидроксида бария Ba(OH)_2 , если известно, что при растворении 60 г кристаллогидрата $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ поглощается 34 кДж теплоты, а энтальпия реакции:



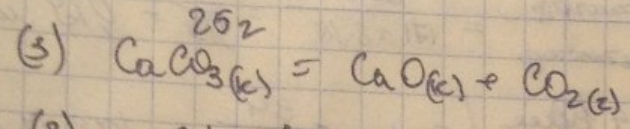
равна -139,9 кДж/моль.



$$\Delta_r H_1^\circ = -64,2 \text{ кДж}$$

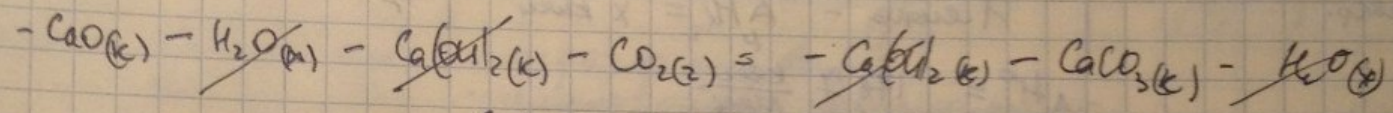


$$\Delta_r H_2^\circ = -114 \text{ кДж}$$



$$\Delta_r H_3^\circ$$

$$(3) = -(1) - (2)$$



$$\text{i.e. CaCO}_3(к.) = \text{CaO}(к.) + \text{CO}_2(г.)$$

$$\Delta_r H_3^\circ = -\Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ$$

по методу Гесса

$$\Delta_r H_3^\circ = (64,2 + 114) \text{ кДж} = 178,2 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{теор.}} = -\Delta_r H_3^\circ = -178,2 \text{ кДж}$$

имеем 25 г CaCO_3 : $\nu(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{25}{100} = 0,25 \text{ моль}$

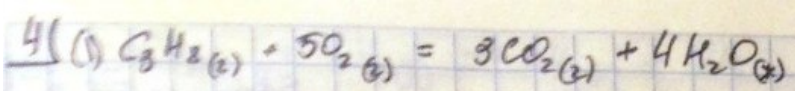
$$\begin{array}{l|l} \downarrow & \\ 1 \text{ моль} & - (-178,2) \text{ кДж} \\ 0,25 \text{ моль} & - x \text{ кДж} \end{array} \quad \left| \quad x = 0,25 \cdot (-178,2) \text{ кДж} = -44,55 \text{ кДж} \right.$$

Ответ: $-44,55 \text{ кДж}$

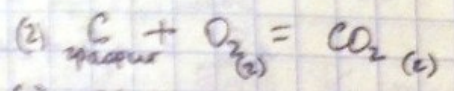
3. Вычислите количество теплоты, необходимое для разложения 25 г карбоната кальция, если известны энтальпии следующих реакций:

$\text{CaO}(к.) + \text{H}_2\text{O}(ж.) = \text{Ca}(\text{OH})_2(к.) \quad \Delta_r H^\circ = -64,2 \text{ кДж}$

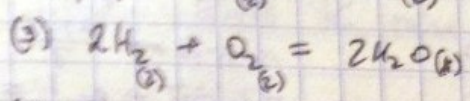
$\text{Ca}(\text{OH})_2(к.) + \text{CO}_2(г.) = \text{CaCO}_3(к.) + \text{H}_2\text{O}(ж.) \quad \Delta_r H^\circ = -114 \text{ кДж}$



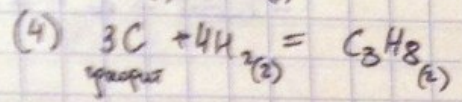
$\Delta_r H_1^\circ = -2220 \text{ кДж}$



$\Delta_r H_2^\circ = -393,5 \text{ кДж}$

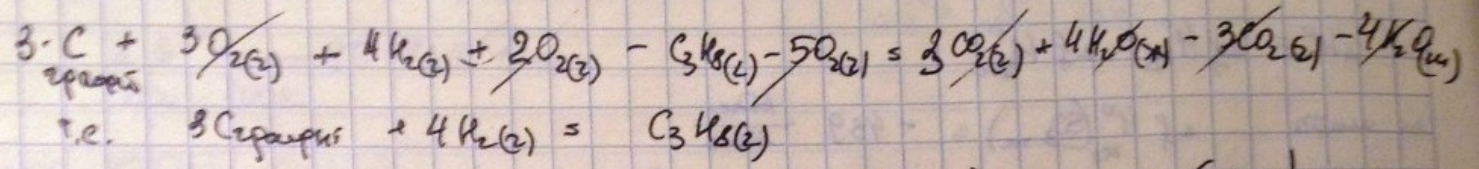


$\Delta_r H_3^\circ = -571,6 \text{ кДж}$



$\Delta_r H_4^\circ - ? = \Delta_r H_f^\circ(C_3H_8(g))$

(4) = 3 · (2) + 2 · (3) - (1)



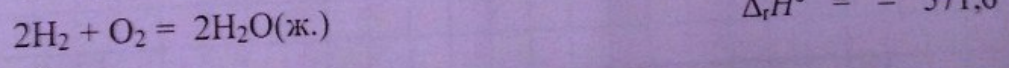
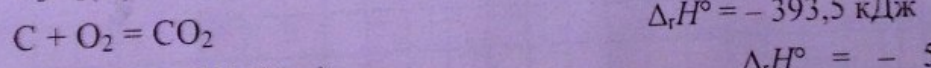
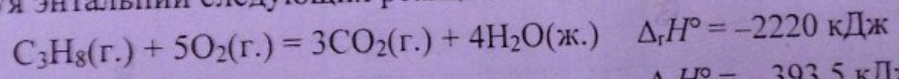
$\Delta_r H_4^\circ = 3 \cdot \Delta_r H_2^\circ + 2 \cdot \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_1^\circ = 3 \cdot (-393,5) \text{ кДж} + 2 \cdot (-571,6) \text{ кДж} +$

$+ 2220 \text{ кДж} = -1180,5 \text{ кДж} - 1143,2 \text{ кДж} + 2220 \text{ кДж} = -103,7 \text{ кДж}$

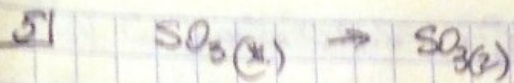
$\Delta_r H_{298}^\circ(C_3H_8) = -103,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

т.к. стандартная тепловая сгорания
 бенз-га $\Delta_r H^\circ$ - тепловая сгорания
 1 моль по бенз-га в стандартном
 сос. и соответствующую простую бенз-г,
 бенз-га в стандартном сос.

4. Рассчитайте стандартную энтальпию образования бутана при 298 К, используя энтальпии следующих реакций



кДж



изменение энтропии ΔS - ?

при равновесии переходе $\Delta G_{пр}^0 = \Delta G_{обр}^0 = 0$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T_{\text{прод.перех.}}} = \frac{\Delta H^0}{T_{\text{прод.перех.}}}$$

$$S_{\text{вещ.ср}} = \frac{Q}{T} = \frac{-\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{осред}} = \Delta S_r + \Delta S_{\text{вещ.ср}} =$$

$$= \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

$$-\Delta S T + \Delta H = \Delta G^0$$

$$\Delta H^0 = \Delta_f H^0_{SO_2} - \Delta_f H^0_{SO_3}$$

по таблицам $\Delta_f H^0_{SO_2(г)} = -439 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

$$\Delta_f H^0_{SO_3(ж)} = -395,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H^0 = (-395,8 + 439) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} = 43,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta S^0 = \frac{43,2 \text{ кДж}}{\text{моль} \cdot 317,8 \text{ К}} = 135,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$T_{\text{жид}}(SO_3) = 44,8^\circ \text{C} = 317,8 \text{ К}$$

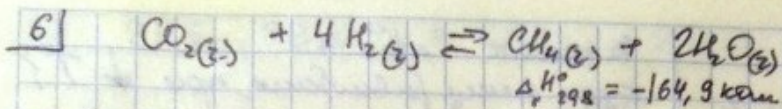
при переходе из жидкого в газообразное состояние энтропия ↑, т.к. кол-во микросостояний газа больше.

$$S = k \cdot \ln W$$

где W - термодинамическая вероятность - число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию.

k - постоянная Больцмана $= 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

5. По табличным данным вычислите изменение энтропии при переходе оксида серы(VI) SO_3 из жидкого в газообразное состояние.



$T = 400 \text{ K}$
 $K = 3,54 \cdot 10^{12}$

Рассчитать K при $T = 975 \text{ K}$

$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$-\ln(3,54 \cdot 10^{12}) \cdot 8,314 \cdot 400 = \Delta G^\circ$

$\Delta G^\circ = -96093,7 \text{ Дж}$
 при 400 K

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

при 975 K :

$\Delta H^\circ = -164,9 \text{ кДж}$

$\Delta S^\circ = S(\text{CH}_4) + 2 \cdot S(\text{H}_2\text{O}) - S(\text{CO}_2) - 4 \cdot S(\text{H}_2) =$

$= (186,3 + 2 \cdot 188,7 - 213,4 - 4 \cdot 130,5) \frac{\text{Дж}}{\text{K}} = (550 - 522) \frac{\text{Дж}}{\text{K}} =$

$= -172 \frac{\text{Дж}}{\text{K}}$

$\Delta G^\circ_{975} = \Delta H^\circ - 975 \cdot \Delta S^\circ = -164900 \text{ Дж} + 975 \text{ K} \cdot 172 \frac{\text{Дж}}{\text{K}} = 2800 \text{ Дж}$

$K_{975} = e^{\frac{-2800}{8,314 \cdot 975}} = e^{-0,345} = 0,708$

$K_{975} < K_{400}$

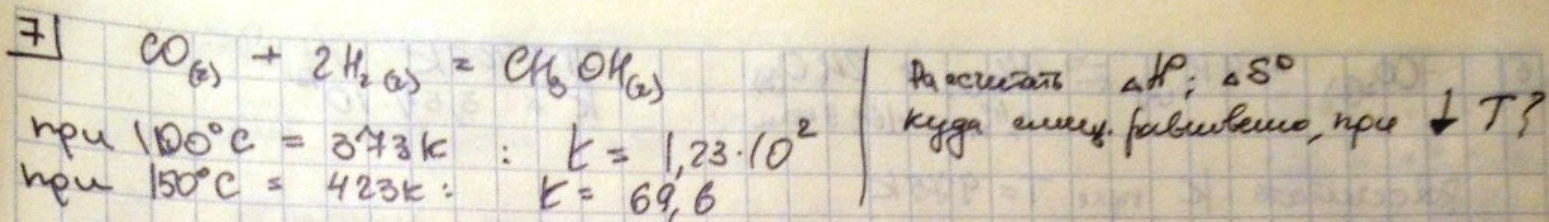
$0,708 < 3,54 \cdot 10^{12}$

$975 \text{ K} > 400 \text{ K}$

\Rightarrow с ростом $T \uparrow$

равновесие смещается \leftarrow
 (\Rightarrow экзотермический процесс)

6. Константа равновесия реакции: $\text{CO}_2(\text{г.}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ при 400 K равна $3,54 \cdot 10^{12}$. Рассчитайте константу равновесия при 975 K , если известно, что стандартная энтальпия реакции при 298 K равна $-164,9 \text{ кДж}$. Зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры можно пренебречь. В какую сторону смещается равновесие реакции при повышении температуры?



$K_{423\text{K}} > K_{373\text{K}}$
 $1,23 \cdot 10^2 > 69,6$
 $423\text{K} > 373\text{K}$ | \Rightarrow при $\downarrow T$ равновесие смещается \leftarrow

$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \Leftrightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K$

при $100^\circ\text{C} = 373\text{K}$: $\Delta G^\circ = -8,314 \cdot 373 \cdot \ln 1,23 \cdot 10^2$
 $\Delta G^\circ = -14923,2 \text{ Дж}$

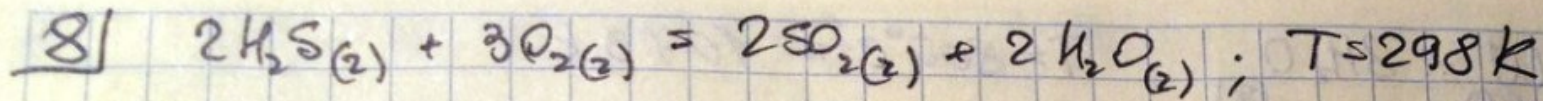
при $150^\circ\text{C} = 423\text{K}$: $\Delta G^\circ = -8,314 \cdot 423 \cdot \ln 69,6 = -14921 \text{ Дж}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; с ростом T энтальпия и энтропия \uparrow неизменно \Rightarrow процесс \rightarrow

$-14923,2 = \Delta H^\circ - 373\Delta S^\circ$
 $-14921 = \Delta H^\circ - 423\Delta S^\circ$ | $-14921 = \Delta H^\circ - 423\Delta S^\circ$
 $-2,2 = 50\Delta S^\circ$ | $\Delta H^\circ = 14902,4$
 $\Delta S^\circ = 0,044 \text{ Дж/К}$

$\Delta H^\circ = 14902,4 \text{ Дж} = 14,9 \text{ кДж}$
 $\Delta S^\circ = 0,044 \text{ Дж/К}$

7. Для реакции: $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_2_{(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ константы равновесия при температурах 100 и 150°C равны, соответственно, $1,23 \cdot 10^2$ и 69,6. Рассчитайте по приведенным данным энтальпию и энтропию реакции. В какую сторону смещается равновесие реакции при понижении температуры?



$$\Delta H^\circ = -1233,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -1193 \text{ кДж}$$

$$K - ? \text{ при } 750 \text{ K} \quad K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad -1193000 = -1233400 - \Delta S^\circ \cdot 298$$

$$40400 = -\Delta S^\circ \cdot 298$$

$$\Delta S^\circ = -135,57 \text{ Дж}$$

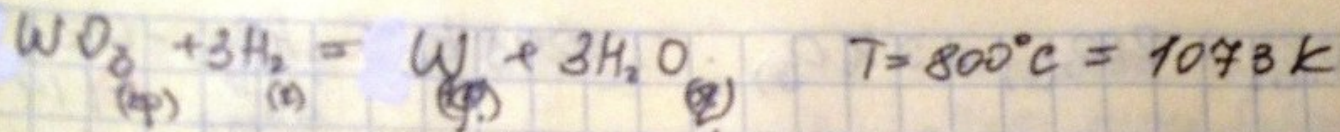
$$\Delta G^\circ_{750} = -1233400 + 135,57 \cdot 750 = -1131722,15 \text{ Дж}$$

$$K = e^{\frac{1131722,15}{8,314 \cdot 750}} = e^{181,5}$$

В приведенных расчетах уменьшились значения температуры. Изначально же равновесие от температуры.

8. Для реакции: $2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 298 K стандартная энтальпия равна $-1233,4$ кДж, а стандартная энергия Гиббса равна -1193 кДж. Вычислите по приведенным данным константу равновесия реакции при 750 K.

19



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 0 + 3 \cdot (-241,8) + 8612,7 - 3 \cdot 0 = 117,3 \text{ кДж} \approx \Delta H_{1073}^\circ$$

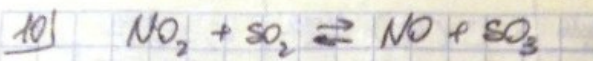
$$\Delta S_{298}^\circ = 32,68 + 3 \cdot 70,1 - 45,9 - 3 \cdot 130,5 = 131,38 \text{ Дж} \approx \Delta S_{1073}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 117300 - 1073 \cdot 131,38 = -23640,74 < 0$$

⇓
самопроизвольный процесс
при 800°C

⇓
при стандартных соед. веществ при
такой температуре возможно
восстановление WO_3 до W

9. Определите, возможно ли при стандартных состояниях веществ и температуре 800°C восстановление оксида вольфрама WO_3 до свободного металла водородом? Зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры можно пренебречь.



$S^\circ(\text{SO}_{3, \text{ж}}) = 128,4 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$

Рассчитать K при 300 К
 K при 450 К
 $k = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

следовательно, что ΔH° и ΔS° можно найти от t : $\Delta H^\circ_{300} \approx \Delta H^\circ_{450} \approx \Delta H^\circ_{198}$

$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) =$
 $= 90,2 + (-439) - 33,4 + 296,9 = -85,3 \text{ кДж}$

при 300 К
 $\text{SO}_3 - \text{ж}$

$\Delta S^\circ = 210,6 + 128,4 - 240,2 - 248,1 = -149,3 \text{ Дж}$

1) $\Delta G^\circ_{300} = \Delta H^\circ - 300\Delta S^\circ = -85300 + 149,3 \cdot 300 = -40510 \text{ Дж} = -40,5 \text{ кДж}$

$k = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{40510}{8,314 \cdot 300}} = e^{16,24} = 11315462 \approx 1,13 \cdot 10^7$

2) при 450 К (177°C) $\text{SO}_3 - \text{газ, ж. Точка } (\text{SO}_3) = 44,8^\circ\text{C}$

$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) =$

$= 90,2 - 395,8 - 33,4 + 296,9 = -42,1 \text{ кДж}$

$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{NO}) + S^\circ(\text{SO}_3) - S^\circ(\text{NO}_2) - S^\circ(\text{SO}_2) =$

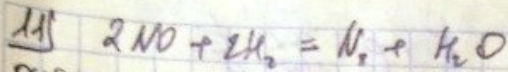
$= 210,6 + 256,7 - 240,2 - 248,1 = -21 \text{ Дж}$

$\Delta G^\circ_{450} = \Delta H^\circ - 450\Delta S^\circ = -42100 - 450 \cdot (-21) = -32650 \text{ Дж}$

$k = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{32650}{8,314 \cdot 450}} = e^{8,95} = 6166,7 \approx 6,17 \cdot 10^3$

10. По табличным данным рассчитайте константы равновесия при температурах 300 и 450 К для реакции: $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$.

$S^\circ(\text{SO}_{3, \text{ж}}) = 128,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$



определить порядок р-ии, по
концентрациям, отн.иср. р-ии и
константу скорости при данной t.

$C(NO) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$C(H_2) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$r, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$
0,10	0,10	$1,23 \cdot 10^{-3}$
0,10	0,20	$2,46 \cdot 10^{-3}$
0,30	0,10	$4,92 \cdot 10^{-3}$

Реш:

$$v = k \cdot C_{NO}^\alpha \cdot C_{H_2}^\beta - \text{кинет. ур.}$$

1. определяем α -порядок р-ии по NO: сравниваем реакцию 1-ую и 3-ую сгруппир. $C(H_2) = \text{const}$

$$C(H_2) = \text{const} : \frac{r_3}{r_1} = \frac{k \cdot (C_3(NO))^\alpha \cdot (C_3(H_2))^\beta}{k \cdot (C_1(NO))^\alpha \cdot (C_1(H_2))^\beta} = \frac{4,92 \cdot 10^{-3}}{1,23 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,3}{0,1}\right)^\alpha$$

$$4 = (3)^\alpha \quad \alpha = \log_3 4 = \frac{\ln 4}{\ln 3} = \frac{1,38}{1,098} = 1,26$$

2. определяем β -порядок р-ии по H_2 : сравниваем реакцию 1-ую и 2-ую сгруппир. $C(NO) = \text{const}$

$$C(NO) = \text{const} : \frac{r_2}{r_1} = \frac{k \cdot (C_2(NO))^\alpha \cdot (C_2(H_2))^\beta}{k \cdot (C_1(NO))^\alpha \cdot (C_1(H_2))^\beta} = \frac{2,46 \cdot 10^{-3}}{1,23 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^\beta$$

$$2 = 2^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

3. общий пор. р-ии $n = \alpha + \beta = 1 + 1,26 = 2,26$

4. определяем k - константу скорости р-ии при данной t:

$$1,23 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,1)^{1,26} \cdot (0,1)^1$$

$$k = \frac{1,23 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}}{\underbrace{10^{-1,26}}_{\left(\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right)^{1,26}} \cdot \underbrace{10^{-1} \frac{\text{моль}}{\text{л}}}_{\frac{\text{моль}}{\text{л}}}} = 1,23 \cdot 10^{-0,74} = 0,224 \frac{\text{л}^{1,26}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

$$v = 0,224 \cdot C_{NO}^{1,26} \cdot C_{H_2}$$

11. Для реакции $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$ при некоторой температуре получены следующие экспериментальные данные:

Концентрации реагентов, моль/л		r, моль/л·с
NO	H ₂	
0,10	0,10	$1,23 \cdot 10^{-3}$
0,10	0,20	$2,46 \cdot 10^{-3}$
0,30	0,10	$4,92 \cdot 10^{-3}$

Определите порядок реакции по компонентам, общий порядок реакции и константу скорости при данной температуре.

12. При 25°C константа скорости некоторой реакции, имеющей энергию активации 122 кДж/моль , равна $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Определите константу скорости этой реакции при 100°C . Укажите порядок реакции.

$$E_a = 122 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$k = 1,35 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

при 100°C - ?

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ - ур. Аррениуса}$$

$$A = \frac{k}{e^{-\frac{E_a}{RT}}} = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$= 1,35 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{122000}{8,314 \cdot 298}} = 1,35 \cdot 10^{-4} \cdot e^{4924} = 3,28 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{21} = 3,28 \cdot 10^{17}$$

$$k_2 = 3,28 \cdot 10^{17} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 3,28 \cdot 10^{17} \cdot e^{-\frac{122000}{8,314 \cdot 373}} = 2,694 \cdot 10^{17} \cdot 10^{-17} = 2,694$$

k измеряется в $\text{с}^{-1} \Rightarrow$ порядок реакции = 1 ?

Энергия активации E_a - минимал. энергия, коес. нужна молекулам для взаимодействия в р-ию.

доля активных молекул - $e^{-\frac{E_a}{RT}}$

13. Константа скорости некоторой реакции при 40°C равна $5 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. При какой температуре константа скорости реакции будет равна $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, если энергия активации равна 98 кДж/моль . Вычислите предэкспоненциальный множитель и укажите порядок реакции.

$40^\circ\text{C} = 313\text{K}$; $k = 5 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ $E_a = 98 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
 $T = ? \text{ K}$; $k = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$

$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ - ур Аррениуса

$A = \frac{k}{e^{-\frac{E_a}{RT}}} = k \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{98000}{2,314 \cdot 313}} = 1,133 \cdot 10^{17} \cdot 10^{-6} = 1,133 \cdot 10^{11}$

~~$2,5 \cdot 10^{-4} = 1,133 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{98000}{2,314 \cdot T}}$
 $2,2 \cdot 10^{-17} \cdot 10^{-4} = 10^{-21} \cdot e^{-\frac{98000}{2,314 \cdot T}}$
 $2,2 \cdot 10^{-25} = e^{-\frac{98000}{2,314 \cdot T}}$
 $\ln 2,2 \cdot 10^{-25} = -\frac{98000}{2,314 \cdot T}$
 $-14,9 = -\frac{98000}{2,314 \cdot T}$~~

$2,5 \cdot 10^{-4} = 1,133 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{98000}{2,314 \cdot T}}$
 $2,2 \cdot 10^{-15} = e^{-\frac{98000}{2,314 \cdot T}}$
 $-33,45 = -\frac{98000}{2,314 \cdot T}$

$280,67 = \frac{98000}{2,314}$

$T = 349,25 \approx 349,3 \text{ K}$

$[k] = \text{c}^{-1} \Rightarrow \text{пор. р-ции} = 1$

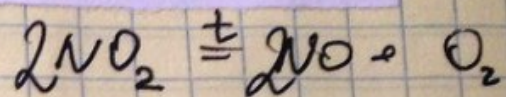
14. При температуре 319°C константа скорости реакции разложения оксида азота(IV) на NO и O₂ равна 0,522 л/моль·с, а при температуре 383°C — 5,03 л/моль·с. Определите энергию активации реакции и укажите порядок реакции. ?

$$t = 319^\circ\text{C} = 592\text{K}$$

$$t = 383^\circ\text{C} = 656\text{K}$$

$$v_1 = 0,522 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

$$v_2 = 5,03 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$



$v = k \cdot \prod C_i^{\alpha}$
 при одинаковых концентрациях реагентов, отношение скоростей равно отношению констант скорости

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{5,03}{0,522} = 9,636$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = e^{\frac{-E_a(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}} = e^{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}$$

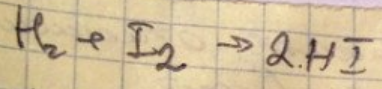
$$9,636 = e^{\frac{E_a(656 - 592)}{8,314 \cdot 592 \cdot 656}}$$

$$2,2655 = e^{\frac{E_a \cdot 0,0000198}{8,314 \cdot 592 \cdot 656}}$$

$$E_a = 114293 \text{ Дж} = \underline{114,3 \text{ кДж}}$$

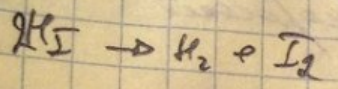
15. В реакции синтеза иодоводорода из простых веществ энергия активации реакции равна 177 кДж/моль. Обратная реакция диссоциации иодоводорода на простые вещества имеет энергию активации 186 кДж/моль. Во сколько раз возрастут скорости прямой и обратной реакций при увеличении температуры от 300 до 500°C? В какую сторону при этом сместится химическое равновесие?

300°C = 573 K
500°C = 773 K



$E_a = 177 \frac{kJ}{mole}$

при одинаковых концентрациях реагентов соотношение скоростей равно соотношению констант скорости



$E_a = 186 \frac{kJ}{mole}$

для прямой р-ии: $\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}$

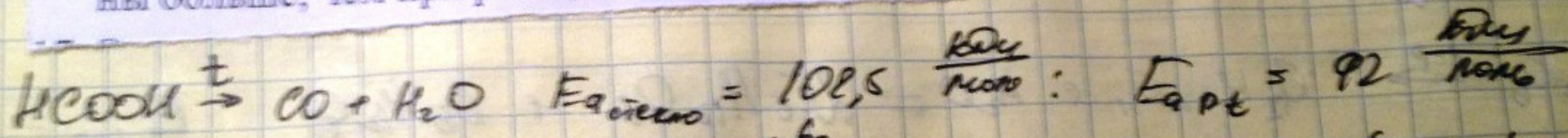
$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1}} = e^{\frac{177000 \cdot 200}{8,314 \cdot 573 \cdot 773}} = e^{9,613} = 14958$
т.е. при увеличении t от 300 до 500°C скорость прямой р-ии возрастает в 14958 раз

для обратной р-ии: $\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}$

$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1}} = e^{\frac{186000 \cdot 200}{8,314 \cdot 573 \cdot 773}} = e^{10,102} = 24386,9 \approx 24387$
т.е. при увеличении t от 300 до 500°C скорость обратной р-ии возрастает в 24387 раз

Скорость обратной р-ии увеличится в большем число раз
равновесие сместится ←
 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

16. Энергия активации разложения паров муравьиной кислоты при 300°C на стекле равна $102,5$ кДж/моль, а на поверхности платины 92 кДж/моль. Во сколько раз доля активных молекул при реакции на поверхности платины больше, чем при реакции на стекле?



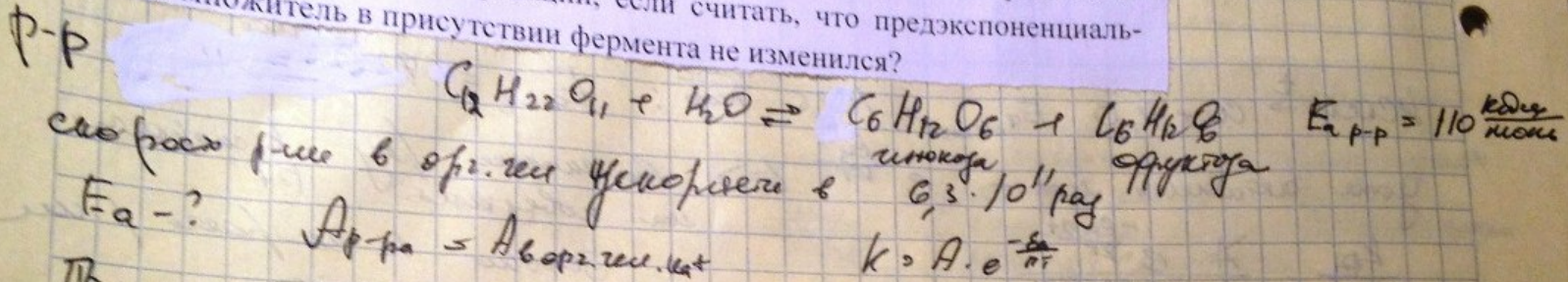
доля активных мол - $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ \Rightarrow во сколько раз k скорость на поверхности Pt больше k скорости реакции на поверхности стекла

$$\frac{k_{\text{Pt}}}{k_{\text{ст.}}} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт.п.}}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт.ст.}}}{RT}}}$$

$$\frac{k_{\text{Pt}}}{k_{\text{ст.}}} = e^{\frac{-E_{\text{акт.п.}} + E_{\text{акт.ст.}}}{RT}} = e^{\frac{-92000 + 102500}{8,314 \cdot 573}} = e^{2,2} \approx 9$$

в 9 раз

19. Энергия активации гидролиза сахарозы в водном растворе составляет 110 кДж/моль. В человеческом организме под действием фермента инвертина эта реакция ускоряется в $6,3 \cdot 10^{11}$ раз. Чему равна энергия активации ферментативной реакции, если считать, что предэкспоненциальный множитель в присутствии фермента не изменился?



При постоянных концентрациях реагентов отличаются скорости реакции \rightarrow равны константы скорости.

$$\frac{k_{кат}}{k} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{a,кат}}{RT_{кат}}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_{P-P}}}}$$

$T_{кат} = 36,6^\circ\text{C} = 309,6\text{ K}$
 $T_{P-P} = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$

$$6,3 \cdot 10^{11} = e^{-\frac{E_{a,кат}}{RT_{кат}} + \frac{E_a}{RT_{P-P}}}$$

$$6,3 \cdot 10^{11} = e^{\frac{E_a \cdot T_{кат} - E_{a,кат} \cdot T_{P-P}}{R \cdot T_{кат} \cdot T_{P-P}}}$$

$$27,17 = \frac{110000 \cdot 309,6 - E_{a,кат} \cdot 298}{8,314 \cdot 298 \cdot 309,6}$$

$$20840141 = 34056000 - E_{a,кат} \cdot 298$$

$$E_{a,кат} \cdot 298 = 13215859$$

$$E_{a,кат} = 44348,52 \text{ Дж} = \underline{44,35 \text{ кДж}}$$

18. Для элементарной обратимой реакции $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ при $380^\circ C$ константа скорости прямой реакции равна $1,46 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, а обратной — $3,06 \cdot 10^{-9}$ л/моль·с. Определите константу равновесия этой реакции при $450^\circ C$. Энергия активации прямой реакции $180,5$ кДж/моль, а обратной $317,6$ кДж/моль.

Скорость
K?

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{+} C_2H_6 \quad t = 380^\circ C = 653 K \quad k_{пр} = 1,46 \cdot 10^{-4} \quad E_{a,пр} = 180,5 \frac{kJ}{mol}$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{-} C_2H_4 + H_2 \quad t = 653 K \quad k_{обр} = 3,06 \cdot 10^{-9} \frac{л}{mol \cdot c} \quad E_{a,обр} = 317,6 \frac{kJ}{mol}$$

для прямой р-ции: $k_{пр} = A_{пр} \cdot e^{-\frac{E_{a,пр}}{RT}}$

$$A_{пр} = \frac{1,46 \cdot 10^{-4}}{e^{-\frac{180500}{8,314 \cdot 653}}} = 1,46 \cdot 10^{-4} \cdot e^{33,25} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{14} = 4 \cdot 10^{10}$$

для обрат. р-ции: $3,06 \cdot 10^{-9} = A_{обр} \cdot e^{-\frac{317600}{8,314 \cdot 653}}$

$$A_{обр} = 3,06 \cdot 10^{-9} \cdot e^{58,5} = 7,8 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{25} = 7,8 \cdot 10^{16}$$

считаем при $450^\circ C = 723 K$:

$$k_{пр} = 4 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{180500}{8,314 \cdot 723}} = 4 \cdot 10^{10} \cdot 9,1 \cdot 10^{-13} = 3,64 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{обр} = 7,8 \cdot 10^{16} \cdot e^{-\frac{317600}{8,314 \cdot 723}} = 7,8 \cdot 10^{16} \cdot 1,131 \cdot 10^{-22} = 8,82 \cdot 10^{-7}$$

для прямой р-ции верно: $\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = K$

$k_{пр} = k_{пр} \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{H_2}$
 $k_{обр} = k_{обр} \cdot C_{C_2H_6}$
 в состоянии хим. равновесия $k_{пр} = k_{обр}$
 равновесие смещено влево при суррешиии
 равновесия концент. участников

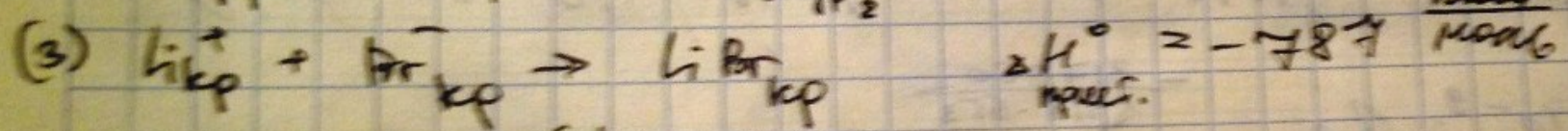
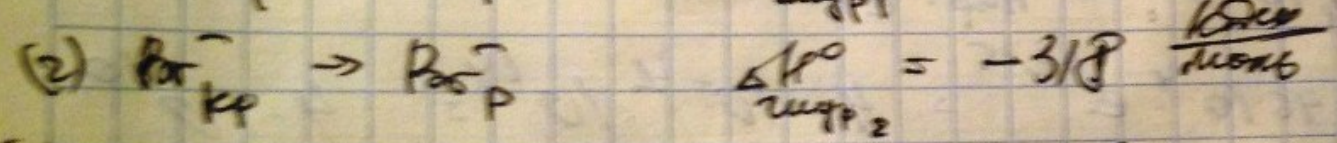
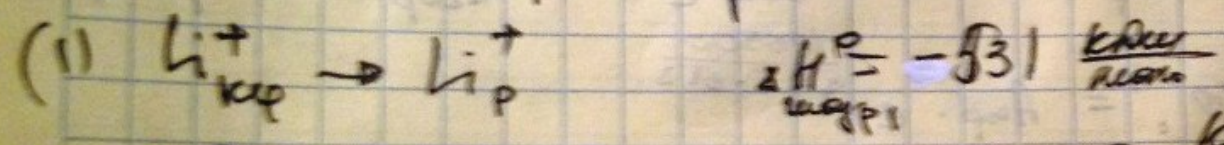
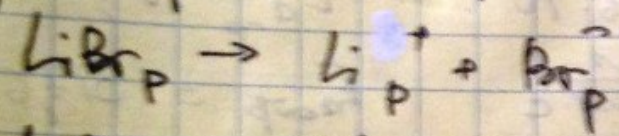
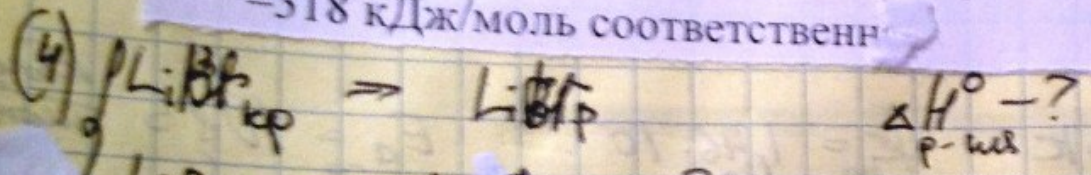
$$k_{пр} \cdot [C_2H_4] \cdot [H_2] = k_{обр} [C_2H_6]$$

$$\frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4] \cdot [H_2]} = \frac{k_{пр}}{k_{обр}} = K$$

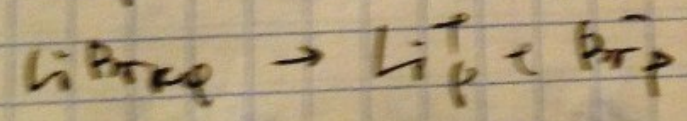
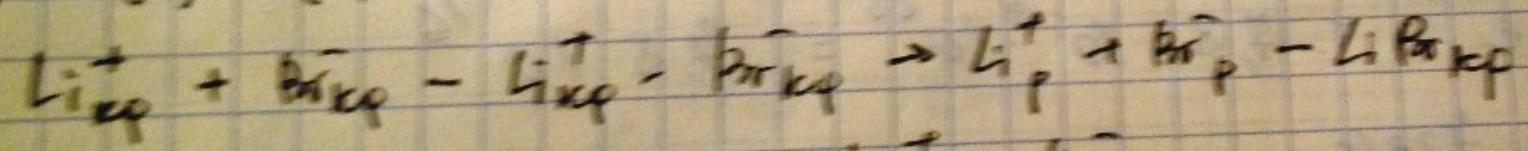
$$K = \frac{3,64 \cdot 10^{-3}}{8,82 \cdot 10^{-7}} = 0,413 \cdot 10^4 = 4,13 \cdot 10^2$$

19

19. Рассчитайте энтальпию растворения кристаллического LiCl в воде, если энтальпия образования кристаллической решетки хлорида лития равна -787 кДж/моль, а энтальпии гидратации ионов Li⁺ и Br⁻ равны -531 и -318 кДж/моль соответственно

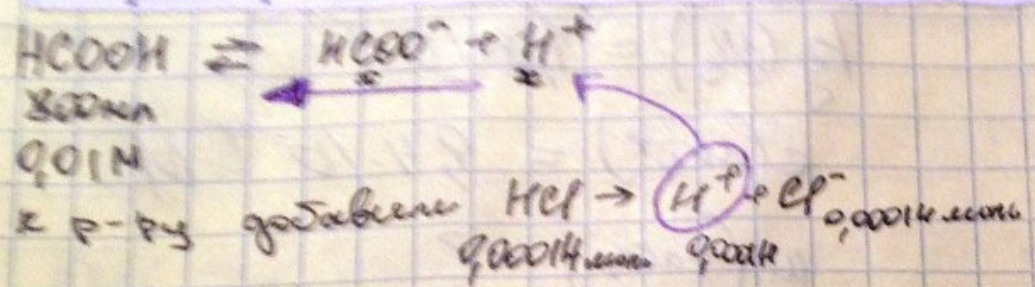


(4) = (1) + (2) - (3)



$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_3 = -531 - 318 + 787 = -62 \frac{кДж}{моль}$

20. К 800 мл 0,01 М раствора муравьиной кислоты HCOOH добавили 0,00014 моль HCl. Вычислите концентрацию формат-ионов и степень диссоциации HCOOH в полученном растворе. Изменением объема при растворении HCl пренебречь.



Найти: $c(\text{HCOO}^-) - ?$
 $\alpha(\text{HCOOH}) - ?$

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{x \cdot (x + 0,000175)}{0,01 - x} = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{0,00014 \text{ моль}}{0,8 \text{ л}} = 0,000175 \text{ М}$$

по полной формуле:

$$x^2 + 1,78 \cdot 10^{-4} x - 1,78 \cdot 10^{-6} + 1,78 \cdot 10^{-4} x = 1,78 \cdot 10^{-4} \cdot (0,01 - x)$$

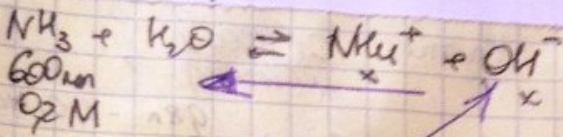
$$x^2 + 3,53 \cdot 10^{-4} x - 1,78 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$D = 7,24 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 0,00117 = 1,17 \cdot 10^{-3} = [\text{HCOO}^-]$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c} = \frac{1,17 \cdot 10^{-3} + 0,000175}{0,01} = 0,117$$

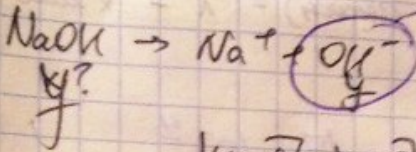
21. Сколько граммов гидроксида натрия нужно добавить к 600 мл 0,2 М раствора аммиака, чтобы концентрация ионов аммония NH_4^+ в этом растворе стала равна $9,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л? Изменением объема при растворении NaOH пренебречь.



$$K_g(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$m(\text{NaOH}) = ?$$



$$K_g(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{— 90 градусов по Цельсию}$$

$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} (0,2 - x); \quad x^2 - 3,6 \cdot 10^{-6} + 1,8 \cdot 10^{-5} x = 0$$

$$x = 0,00189 = 1,89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_g(\text{NH}_3) = \frac{9,4 \cdot 10^{-4}}{0,2 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$9,4 \cdot 10^{-4} x = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 = 3,6 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 0,383 \cdot 10^{-2} = 3,83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}} = [\text{OH}^-]$$

$$c_1[\text{OH}^-] = 1,89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \Rightarrow \nu_1(\text{OH}^-) = 1,89 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л}} = 1,134 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$c_2[\text{OH}^-] = 3,83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \Rightarrow \nu_2(\text{OH}^-) = 3,83 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{л}} = 2,298 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\Delta \nu = \nu_2(\text{OH}^-) - \nu_1(\text{OH}^-) = 2,298 \cdot 10^{-3} - 1,134 \cdot 10^{-3} = 1,164 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

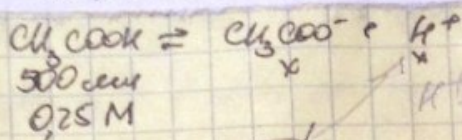
$$\nu(\text{NaOH}) = 1,164 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = \nu M = 1,164 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 46,56 \cdot 10^{-3}$$

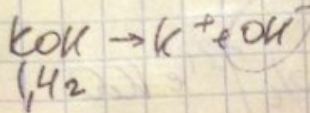
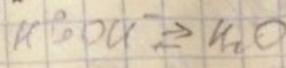
$$= 4,66 \cdot 10^{-2}$$

22

22. К 500 мл 0,25 М раствора уксусной кислоты добавили 1,4 г кристаллического KOH. Определите концентрацию ионов H⁺ и степень диссоциации уксусной кислоты в полученном растворе. Изменением объема при растворении KOH пренебречь.



[H⁺] - ?
 α - ?

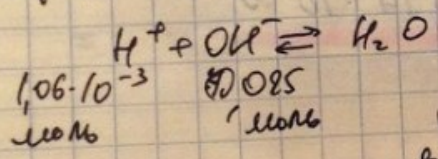


ν(KOH) = $\frac{m}{M} = \frac{1,4 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,025 \text{ моль} \Rightarrow \nu(\text{OH}^-) = 0,025 \text{ моль}$
 c(KOH) = $\frac{0,025 \text{ моль}}{0,5 \text{ л}} = 0,05 \text{ М}$

$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,25 - x} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$x^2 = 0,25 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,45 \cdot 10^{-5} = 4,5 \cdot 10^{-6}$
 $x = 2,123 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}} = [\text{H}^+]$

$\nu[\text{H}^+] = c \cdot V = 2,123 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 0,5 \text{ л} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$



[OH⁻] в избытке → по правилу концентрации ионов H⁺ [H⁺] = 0 в р-ре, так как все будет связываться с аммонийными OH⁻ в логг.

$K = \frac{d^2 c}{1 - d}$

$d^2 c + d k_a - k_a = 0$

$d \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$ - формула разбавленного раствора

$d \approx \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,25}} \approx \sqrt{7,2 \cdot 10^{-5}} \approx 0,0268$

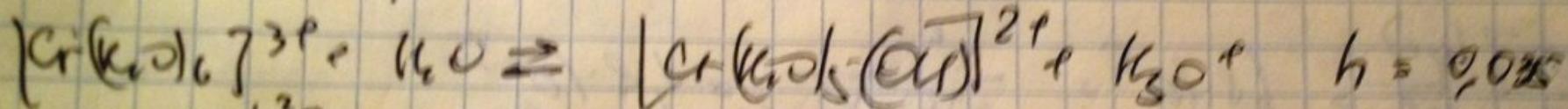
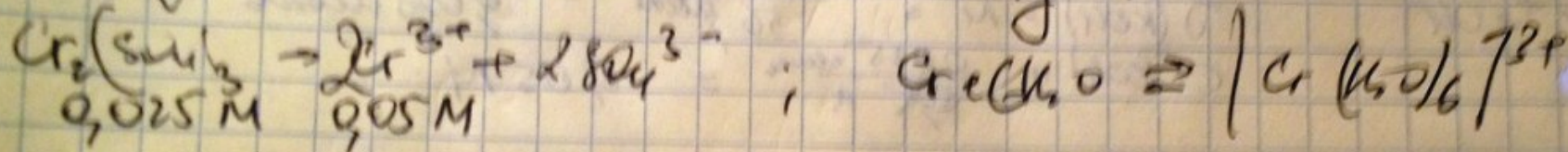
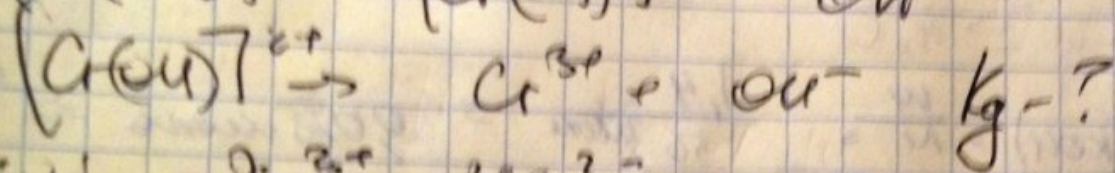
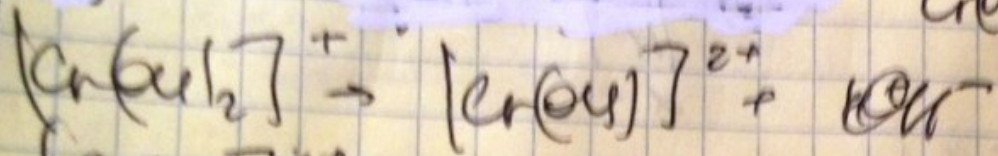
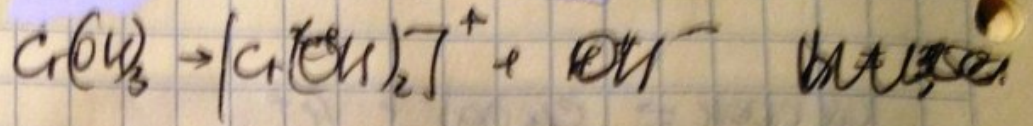
$0,25 d^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} d - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$

$d^2 + 7,2 \cdot 10^{-5} d - 7,2 \cdot 10^{-5} = 0$

$d = 0,008449 = 8,45 \cdot 10^{-3}$

23

23. Вычислите константу диссоциации гидроксида хрома по 3 ступени, если степень гидролиза катиона Cr^{3+} по первой ступени в 0,025 M растворе $Cr_2(SO_4)_3$ составляет 3,5 %.

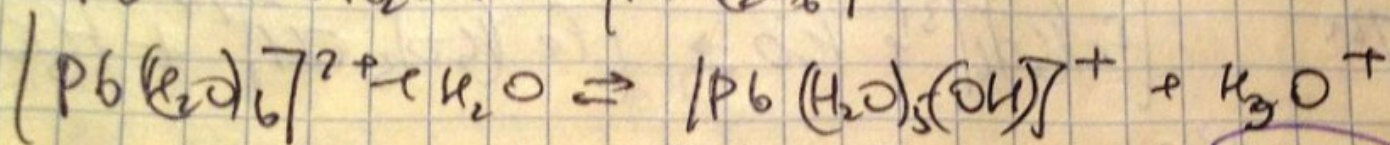
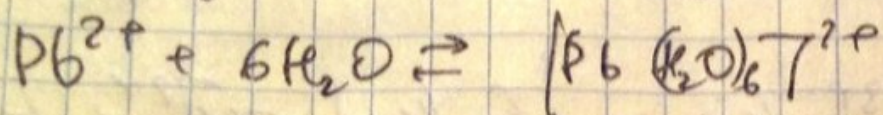
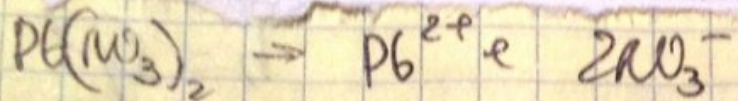


$$K_2 = \frac{h^2 c}{1-h} = \frac{0,035^2 \cdot 0,05}{1-0,035} = 0,000635 = 6,35 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{K_{SO_4}} Cr(OH)_3 \rightarrow K_{g_{III}} Cr(OH)_3 = \frac{k_2}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6,35 \cdot 10^{-5}}$$

$$= 0,1575 \cdot 10^{-9} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

24. Рассчитайте константу и степень гидролиза иона Pb^{2+} по первой ступени в 0,02 М растворе $Pb(NO_3)_2$ при температуре $60^\circ C$.



$$K_2 = \frac{[Pb(H_2O)_5(OH)]^+ \cdot [H_3O^+]}{[Pb(H_2O)_6]^{2+}} = \frac{[Pb(OH)]^+ \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[Pb^{2+}] \cdot [H^+]} = \frac{K_{60^\circ}}{K_{79}} =$$

$$= \frac{9,614 \cdot 10^{-14}}{3,0 \cdot 10^{-8}} = 3,2 \cdot 10^{-6}$$

$$h \approx \sqrt{\frac{K_2}{c}} = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{0,02}} = \sqrt{160 \cdot 10^{-6}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-4}} = 1,265 \cdot 10^{-2}$$

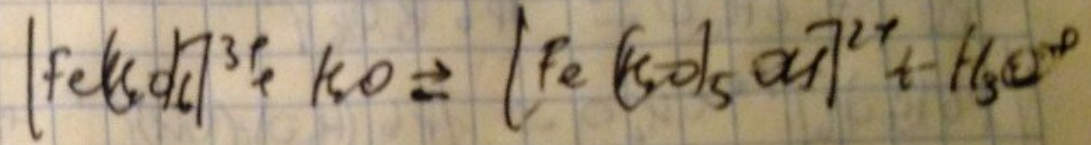
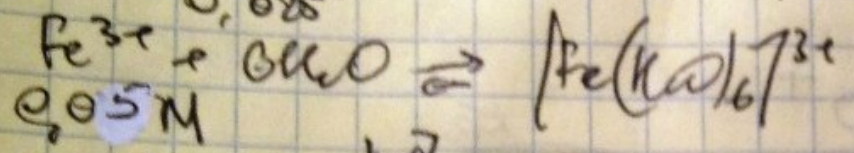
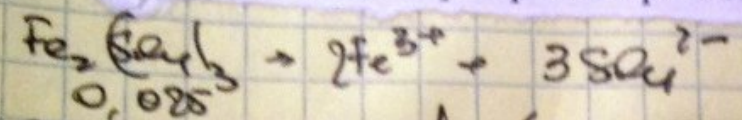
$$= 0,0126 \ll 1$$

(именно право использовать эту формулу)

25

25. Степень гидролиза катиона по первой ступени в 0,025 М растворе Fe₂(SO₄)₃ составляет 10%. Определите константу гидролиза катиона по первой ступени и pH раствора соли.

K₂ - ?
pH - ?
h = 0,1



$h_2 = \frac{[H^+]}{C}$ $K_2 = \frac{h^2 C}{1-h}$

$K_2 = \frac{0,1^2 \cdot 0,025}{1 - 0,1} = 5,56 \cdot 10^{-4}$

$[H^+] = h \cdot C_{\text{соль}} = 0,1 \cdot 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-3}$

$pH = -\lg [H^+] = 2,6$

26. Вычислите, сколько граммов кристаллического NaOH нужно добавить к 500 мл раствора, в котором содержится 0,3 моль HF и 0,45 моль KF, чтобы его pH увеличился на 0,5. Изменением объема при этом пренебречь.

0,3 моль HF
0,45 моль KF

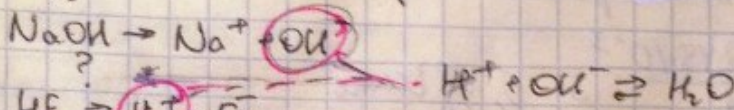
$$c(\text{HF}) = \frac{0,3}{0,5} = 0,6 \text{ M}$$

$$c(\text{KF}) = \frac{0,45}{0,5} = 0,9 \text{ M}$$

$w(\text{NaOH}) = ?$
 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{исх}}$

$$\text{pH}_{\text{исх}} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{осн}}} = 3,2 - \lg \frac{0,6}{0,9} = 3,38$$

значит, что $\text{pH}_{\text{кон}} = 3,88$



При добавлении сильного основания OH⁻ вытеснит часть ионов H⁺, сформировавшихся в буферной смеси. Вследствие реакции - вода, и равновесие сместится →

При этом равновесная концентрация к-та уменьшится на $\frac{x \text{ моль}}{\Lambda}$

$[\text{HF}] = 0,6 - x$, а равновес. конц. $[\text{F}^-]$ увеличится на x :

$$[\text{F}^-] = 0,9 + x$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = 3,2 - \lg \frac{0,6 - x}{0,9 + x} = 3,88$$

$$\lg \frac{0,6 - x}{0,9 + x} = -0,676$$

$$\frac{0,6 - x}{0,9 + x} = 0,21$$

$$0,6 - x = 0,189 + 0,21x$$

$$0,411 = 0,21x$$

$$x = 0,34 \frac{\text{моль}}{\Lambda} = c[\text{OH}^-]$$

$$0,34 \text{ моль} - 1 \Lambda \quad | \quad x = 0,17 \text{ моль } [\text{OH}^-]$$

$$0,45 \text{ моль} - 0,5 \Lambda$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,17 \text{ моль} \cdot 40 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 6,8 \text{ г}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,17 \text{ моль}$$

27

27. Как изменится pH раствора, полученного смешиванием 500 мл 0,6 M раствора NH₃ и 700 мл 0,5 M раствора NH₄Cl, если пропустить через полученный раствор при давлении 88,6 кПа и температуре 18°C 2,45 л газообразного NH₃?

P-P NH₃ 0,5 л 0,6 M P-P NH₄Cl 0,7 л 0,5 M T-раствор → NH₃ газ 18°C = 291 K P = 88,6 кПа V = 2,45 л pH = ?

PV = nRT - *зр. Менделеева - Клапейрона*

$$n(\text{NH}_3) = \frac{PV}{RT} = \frac{88,6 \cdot 10^3 \cdot 2,45 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 291} = 0,93 \text{ моль}$$

концентрация c(NH₃): 0,6 моль - 1 л x моль - 0,5 л | n(NH₃) = 0,3 моль P-P

$$c(\text{NH}_3)_{\text{P-P}} = \frac{n}{V} = \frac{0,3 \text{ моль}}{1,2 \text{ л}} = 0,25 \text{ M}$$

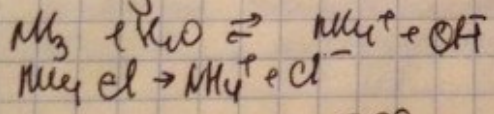
концентрация c(NH₄Cl): 0,5 моль - 1 л x моль - 0,7 л | n = 0,35 моль = n(NH₄Cl) P-P

$$c(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{P-P}} = \frac{n}{V} = \frac{0,35}{1,2} = 0,29 \text{ M}$$

$$\text{pH}_{\text{раствора}} = 14 - \text{p}K + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,25}{0,29} = 9,18$$

при добавлении NH₃

при добавлении n(NH₃) = 0,09 моль



$$c(\text{NH}_3)_{\text{газ}} = \frac{0,09}{1,2} = 0,075 \text{ M}$$

$$c(\text{NH}_3)_{\text{общ}} = 0,075 + 0,25 = 0,325 \text{ моль}$$

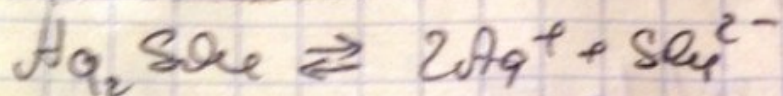
$$\text{pH} = 14 - \text{p}K + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,325}{0,29} = 9,3$$

$$\Delta \text{pH} = 9,3 - 9,18 = 0,12$$

т.е. pH P-P увеличится на 0,12

28. Вычислите произведение растворимости сульфата серебра Ag_2SO_4 при 25°C , если в 400 мл его насыщенного раствора при этой температуре содержится 1,8 г соли.

$25^\circ\text{C} = 298\text{K}$



Ag_2SO_4 р-р $V = 0,4\text{ л}$ в насыщенном р-ре (р-р соли)

↑
концентрация в равновесии с осадком

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ТР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

растворимость

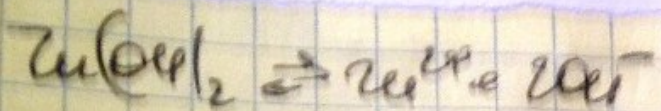
$$c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1,8\text{ г}}{312\text{ г/моль} \cdot 0,4\text{ л}} = 0,014423\text{ М}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = 0,014423\text{ М}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,02885\text{ М}$$

$$\text{ТР} = 0,02885^2 \cdot 0,014423 = \underline{1,2 \cdot 10^{-5}}$$

29) Определите произведение растворимости $Zn(OH)_2$, если pH его насыщенного раствора равен 8,59.



$$MP = [Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \text{ (в насыщенном р-ре)} = [Zn^{2+}] = [OH^-]$$

$$pH = 8,59 \Rightarrow pOH = |4 - 8,59| = 5,41$$

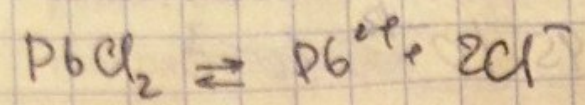
$$p(OH) = -\lg [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-(4-pH)} = 3,89 \cdot 10^{-6} = [Zn^{2+}] \cdot 0,5$$

$$[Zn^{2+}] = 1,945 \cdot 10^{-6}$$

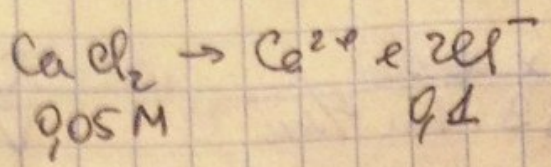
$$MP = 1,945 \cdot 10^{-6} \cdot (3,89 \cdot 10^{-6})^2 = 29,432 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-12}$$

$$= 29,432 \cdot 10^{-18} = 2,943 \cdot 10^{-17}$$

30. Растворимость $PbCl_2$ при $25^\circ C$ в $0,05 M$ растворе $CaCl_2$ составляет $0,473 g$. Определите произведение растворимости $PbCl_2$.



$$c(PbCl_{2p}) = 0,473 g$$



$$ПР (PbCl_2) - ?$$

$$D (PbCl_{2p}) = \frac{m}{M} = \frac{0,4732}{(207 + 71) \cdot 2 / \text{моль}} = 0,0017 \text{ моль} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

в р-н $c(PbCl_{2p}) = 1,7 \cdot 10^{-3} M$

$$[Pb^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-3} M$$

из $PbCl_2$: $[Cl^-] = 1,7 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 3,4 \cdot 10^{-3} M$

из $CaCl_2$: $[Cl^-] = 0,1 M$

$$[Cl^-]_{\text{общ}} = 0,1034 M$$

ПР = $1,7 \cdot 10^{-3} \cdot (0,1034)^2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

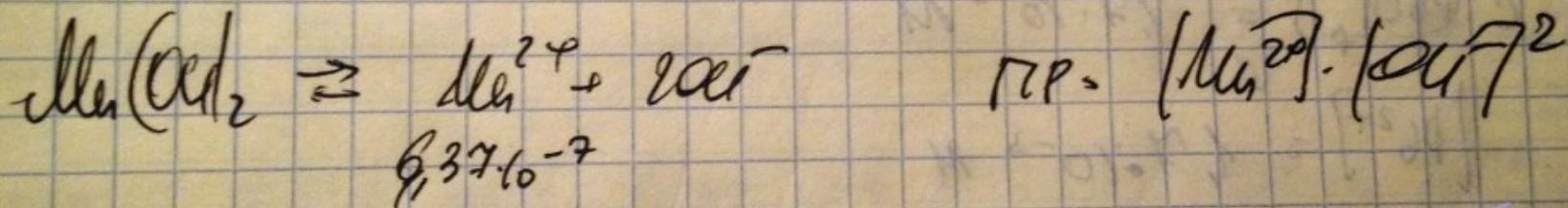
3.31. Растворимость гидроксида марганца в растворе с $\text{pH} = 11,7$ равна $6,37 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

$$\text{pH} = 11,7 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-(14-\text{pH})} = 10^{-(14-11,7)} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{расфрешенная } \text{Mn}(\text{OH})_2 = 6,37 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{л}} = \frac{x \text{ г}}{89 \cdot 1 \text{ л} \cdot \frac{1}{1000}} \quad \frac{D}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$m(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 89 \cdot 6,37 \cdot 10^{-7} = 566,93 \cdot 10^{-7} = 5,67 \cdot 10^{-5}$$

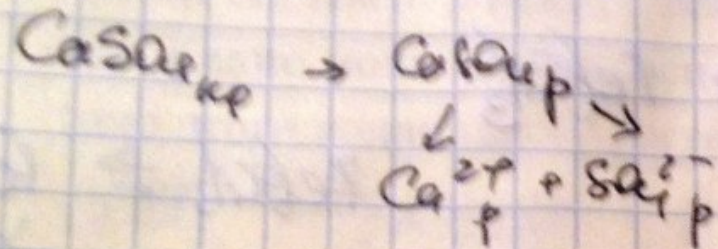
$$\gamma(\text{Mn}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{5,67 \cdot 10^{-5}}{89} = 6,37 \cdot 10^{-7}$$



$$\text{ПР} = 6,37 \cdot 10^{-7} \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 =$$

$$= 15925 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-6} = 1,59 \cdot 10^{-11}$$

32. Энтальпия и энтропия реакции растворения кристаллического CaSO_4 равны соответственно $-17,8$ кДж и $-145,4$ Дж/К. Определите произведение растворимости CaSO_4 при 50°C .



$$\Delta H^{\circ}_{\text{реш}} = -17,8 \text{ кДж}$$

$$50^\circ\text{C} = 323\text{K}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{раств}} = -145,4 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Сделаем изменение энергии

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реш}}$$

и $\Delta S^{\circ}_{\text{раств}}$ с учетом \pm направления

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

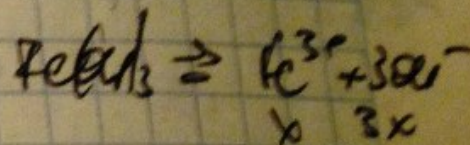
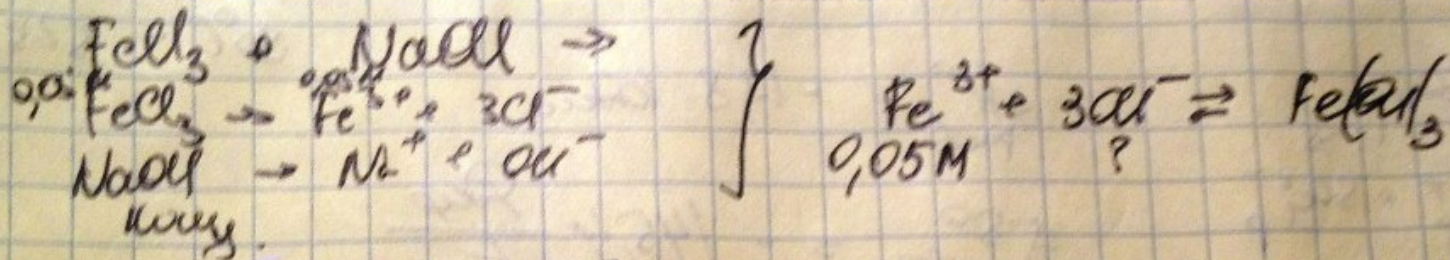
$$\Delta G^{\circ} = -17800 + 323 \cdot 145,4 = 29164,2 \text{ Дж}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \Pi P$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = \Pi P$$

$$\Pi P = e^{-\frac{29164,2}{8,314 \cdot 323}} = e^{-10,86} = 1,92 \cdot 10^{-5}$$

33. При каком значении pH должно начаться осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при постепенном добавлении концентрированной щелочи к 0,05 M раствору FeCl_3 ?
Изменением объема раствора можно пренебречь.



$$[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = K_{\text{sp}} = 2,79 \cdot 10^{-39}$$

условие возникновения осадка: $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 > K_{\text{sp}}$

$$0,05 \cdot [\text{OH}^-]^3 > 2,79 \cdot 10^{-39}$$

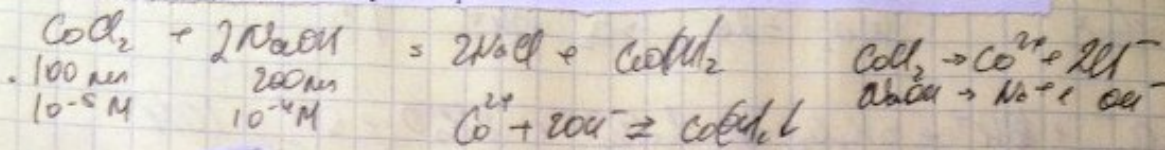
$$[\text{OH}^-]^3 > 55,8 \cdot 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] > 3,82 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = -\lg[\text{OH}^-] > 12,42$$

$$\text{pH} < 1,58$$

34. Образуется ли осадок при смешении 100 мл 10^{-5} М раствора CoCl_2 и 200 мл 10^{-4} М раствора NaOH ? Если осадок образуется, предположите что он выпадает в виде коллоида и изобразите строение мицеллы коллоидной системы. Укажите знак электрического заряда коллоидной частицы. Какие ионы можно использовать для того, чтобы вызвать коагуляцию этого коллоидного раствора?



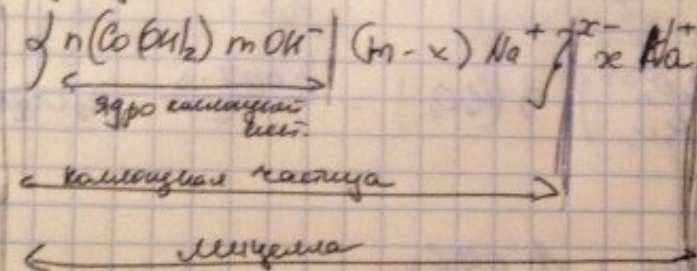
$$c(\text{Co}^{2+}) = \frac{10^{-5}}{0,3} \cdot 0,1 = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,3} \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,3} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 3,33 \cdot 10^{-6} \cdot 6,67^2 \cdot 10^{-10} = 148,15 \cdot 10^{-16} = 1,48 \cdot 10^{-14} > \text{ПР} = 5,49 \cdot 10^{-15}$$

Образуются кристаллы Co(OH)_2 , кот. и. агароватого коллоидного раствора.



Многочисленные микрокристаллы Co(OH)_2 , кристаллы, кот. каждого составляет молекулярные ионы, вступают в состав. При смешивании р-ра NaOH с р-ром CoCl_2 образуется осадок \Rightarrow это ионы OH^- .

Микрокристаллы Co(OH)_2 с приближением к иону OH^- образуют отрицательно заряженные ядро кристаллической мицеллы. Ядро (ядро) притягивает к себе катионы противоположно Na^+ и вместе с ними образует коллоидную частицу, кот. это формирует отрицательно, но ее заряд меньше, чем заряд ядра кристаллической мицеллы.

Силы отталкивания между одинаково заряженными частицами препятствуют их сближению друг с другом. Большая частица с противоположно заряженными

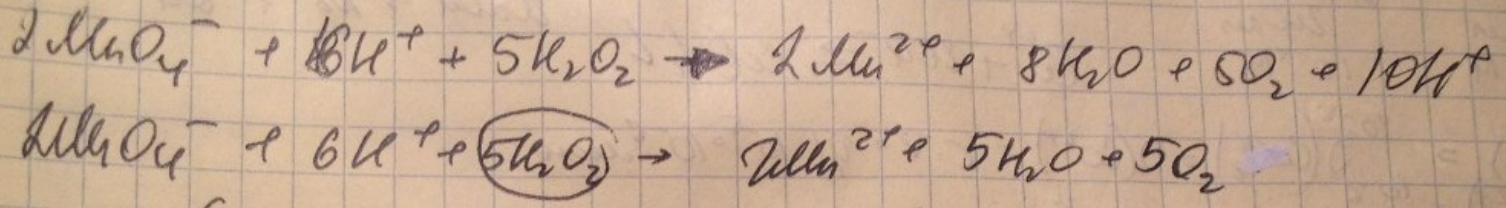
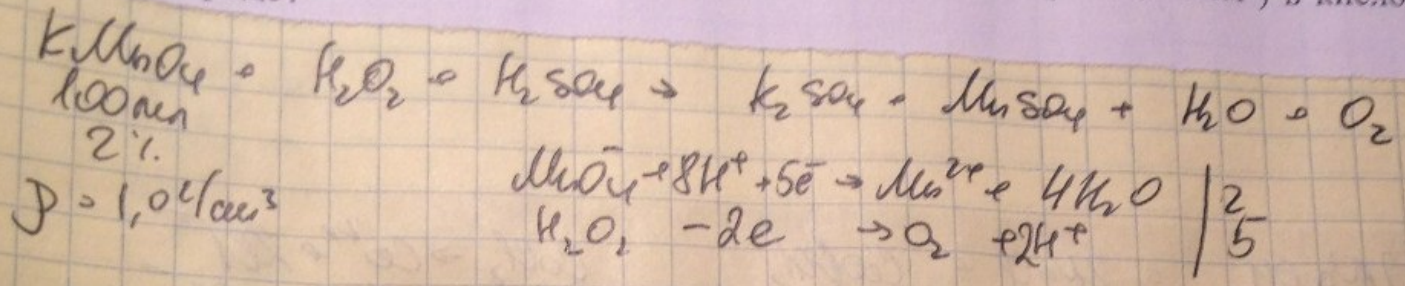
Противоположно - катионы Na^+ притягивают отриц. заряд ядра. Но во всем их притягивает с коллоидной частицей - так и будет благодаря ионной оболочке. Ионная оболочка увеличивается или не на увеличение расстояния. Поэтому коллоидная частица имеет отрицательный заряд.

Подвижение к кристаллической мицелле. Кому р-ра нейтральной воды и ионизированного заряда дисперсионной частицы вследствие приведения к ионной оболочке противоположно заряженных ионов. Подвижение катионов к отрицательной частице р-ра с урчном, т.е. разрушение коллоидной мицеллы - коагуляция.

Для коагуляции коллоидного р-ра Co(OH)_2 , мицеллы которого имеют отрицательный заряд, можно использовать кому р-ра CoCl_2 и AlCl_3 т.е. ионы Ca^{2+} и Al^{3+} .

35

Сколько граммов пероксида водорода необходимо для того чтобы полностью восстановить 100 мл 2% раствора $KMnO_4$ ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$) в кислой среде?



$m_{p-pa} (KMnO_4) = \rho V = 1 \text{ г/см}^3 \cdot 100 \text{ см}^3 = 100 \text{ г}$

$\frac{0,1 \text{ г} - x \text{ см}^3}{1000 \text{ г} - 1 \text{ см}^3} \quad | \quad x = 10^{-4} \text{ см}^3$

$\frac{1 \text{ см}^3 - 10^{-4} \text{ см}^3}{10^{-4} \text{ см}^3 - y \text{ см}^3} \quad | \quad y = 10^{-2} \text{ см}^3$

$m(KMnO_4) = 0,02 \cdot 100 \text{ г} = 2 \text{ г}$

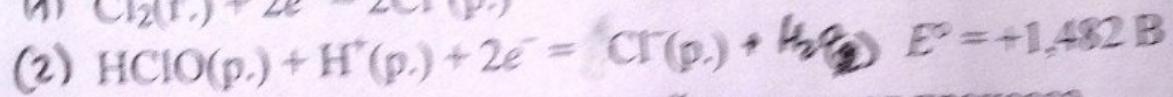
$\nu(KMnO_4) = \frac{m}{M} = \frac{2 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0,0127 \text{ моль} \Rightarrow \nu(MnO_4^-) = 0,0127 \text{ моль}$

ПУР: $2 \text{ моль } MnO_4^- - 5 \text{ моль } H_2O_2$
 ПУЗ: $0,0127 \text{ моль } MnO_4^- - x \text{ моль } H_2O_2$
 $\nu(H_2O_2) = \frac{0,0127 \cdot 5}{2} = 0,032 \text{ моль}$

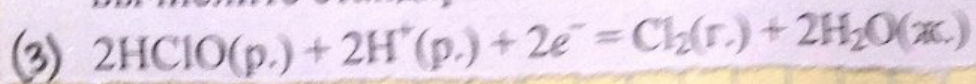
$m(H_2O_2) = \nu M = 0,032 \cdot 34 \text{ г/моль} = 1,046 \text{ г}$

36

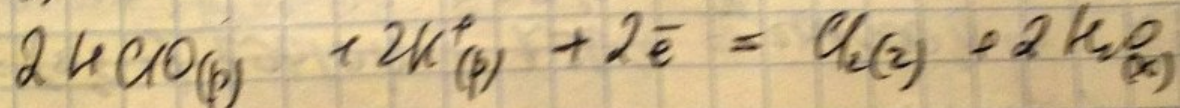
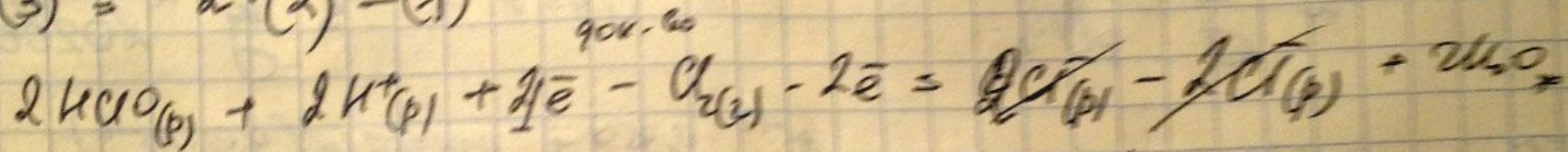
36. По известным значениям стандартных электродных потенциалов полу-
реакций



вычислите стандартный электродный потенциал процесса



$$(3) = 2 \cdot (2) - (1)$$



$$\Delta_3 G^\circ = 2\Delta_2 G^\circ - \Delta_1 G^\circ$$

$$\Delta_1 G^\circ = -nFE = -1,36 \cdot 2 \cdot 96485 = -262439,2 \text{ Дж}$$

$$\Delta_2 G^\circ = -nFE = -2 \cdot 1,482 \cdot 96485 = -285981,54 \text{ Дж}$$

$$\Delta_3 G^\circ = 2 \cdot (-285981,54) + 262439,2 = -309523,88 \text{ Дж}$$

$$E_3^\circ = -\frac{\Delta_3 G^\circ}{nF} = \frac{309523,88}{2 \cdot 96485} = 1,604 \text{ В}$$

(в табл. 1,61 В)

37

37. Вычислите электродный потенциал полуреакции $\text{NO}_3^-(\text{p.}) + 4\text{H}^+(\text{p.}) + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{r.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ при $C(\text{NO}_3^-)$ 0,1 моль/л, парциальном давлении NO 0,2 атм и pH равном 2,5.

$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}} = 0,957 \text{ В}$

$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3}$

Ур. Нернста:

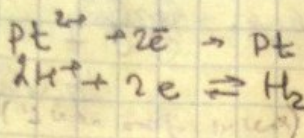
$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{p(\text{NO})} = 0,957 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{(3,16 \cdot 10^{-3})^4 \cdot 0,1}{0,2}$

$= 0,957 + 0,01967 \cdot \lg 49,86 \cdot 10^{-12}$

$= 0,957 + 0,01967 \cdot (-10,3) = 0,754$

38. Платиновая пластинка опущена в 0,1 М раствор слабой кислоты, через который пропускают водород при давлении 0,1 атм. Электродный потенциал этой пластинки равен -0,140 В. Вычислите константу диссоциации слабой кислоты.

lg - ?

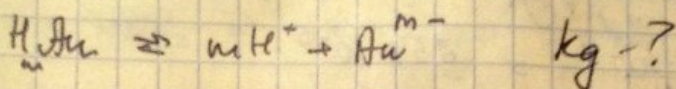


$$E^{\circ} = 1,18 \text{ В}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

$$p = 0,1 \text{ атм} = 10130 \text{ Па}$$

$$E_{\text{плос}} = -0,140 \text{ В}$$



по ур. Нернста для $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2} = 0 + 0,0295 \lg \frac{0,1}{[\text{H}^+]^2} = -0,14$$

$$\lg \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1} = -4,746$$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0,1} = 10^{-4,746}$$

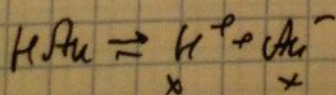
$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0,1} = 1,796 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1,796 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = 0,00134 = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Au}^-]}{[\text{H}_m\text{Au}]} = \frac{(1,34 \cdot 10^{-3})^2}{0,1 - 1,34 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,796 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 1,796 \cdot 10^{-5}$$

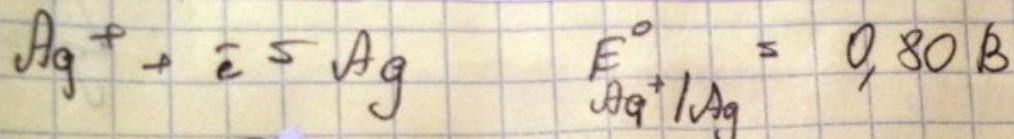
можно упростить



$$\approx 1,8 \cdot 10^{-5}$$

(Будучи в CH_3COOH)

39. Вычислите электродный потенциал серебряной пластинки, опущенной в насыщенный раствор хромата серебра.



Рассчитать E серебрян. электр. погружен. в насыщ. р-р. Ag_2CrO_4

$$K_{\text{пр}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,12 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

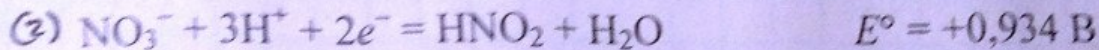
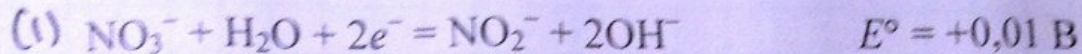
тк насыщ. р-р $\rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{CrO}_4^{2-}] = x$ т.е. $K_{\text{пр}} = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{пр}}}{4}} = 0,65 \cdot 10^{-4} = 6,54 \cdot 10^{-5}$$

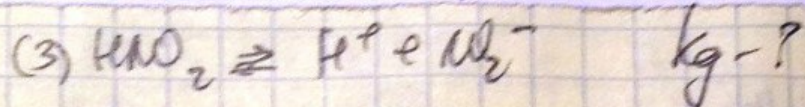
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ag}^+]}{1} = 0,8 + 0,059 \lg 6,54 \cdot 10^{-5} = 0,553 \text{ В}$$

40

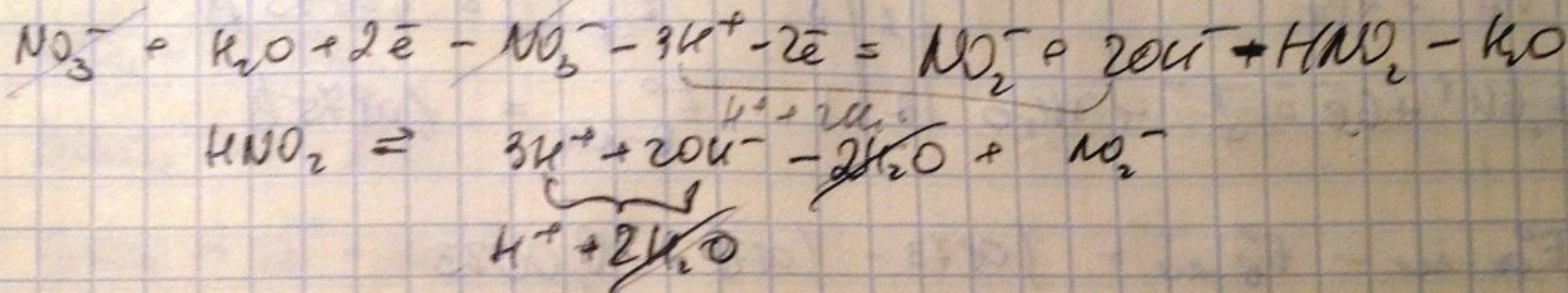
40. По известным значениям стандартных электродных потенциалов полуреакций



вычислите константу диссоциации азотистой кислоты HNO_2 .



$$(3) = (1) - (2)$$



$$\Delta G_1^\circ = -nFE_1^\circ = -0,01 \cdot 2 \cdot 96485 = -1929,7 \text{ Дж}$$

$$\Delta G_2^\circ = -nFE_2^\circ = -0,934 \cdot 2 \cdot 96485 = -180233,98 \text{ Дж}$$

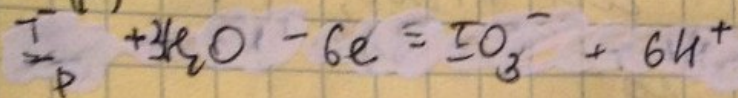
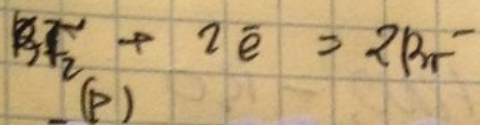
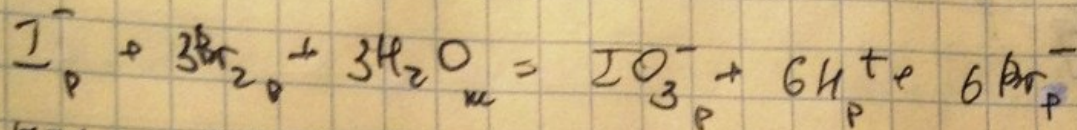
$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -1929,7 + 180233,98 = 178304,28 \text{ Дж}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_g \Rightarrow K_g = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$K_g = e^{-\frac{178304,28}{8,314 \cdot 298}} = e^{-71,97} = 5,56 \cdot 10^{-32}$$

41. Напишите уравнение реакции, которая будет самопроизвольно протекать в растворе, содержащем бром, а также ионы Γ , IO_3^- , Br^- и H^+ при $\text{pH} = 3$ и следующих концентрациях реагентов: $C(\text{Br}_2) = 0,1$ моль/л, $C(\Gamma) = 0,1$ моль/л, $C(\text{Br}^-) = 0,005$ моль/л, $C(\text{IO}_3^-) = 0,01$ моль/л.

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} = 10^{-3}$$



$$\begin{array}{r|l} 6 & 3 \\ \hline 2 & 1 \end{array}$$

$$E_{\text{ок-ме}}^{\circ} = 1,0873 \text{ В}$$

$$E_{\text{в-ме}}^{\circ} = 1,085 \text{ В}$$

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{ок-ме}}^{\circ} - E_{\text{в-ме}}^{\circ} = 1,0873 - 1,085 = 0,0023$$

$$E_{\text{ок-ме}} = E_{\text{ок-ме}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} = 1,0873 + 0,0295 \cdot \lg \frac{0,1}{0,005^2} = 1,1936 \text{ В}$$

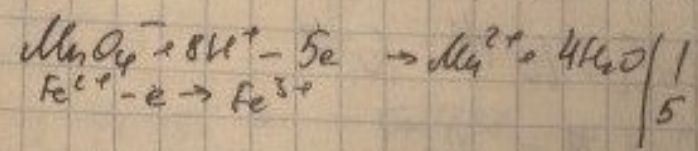
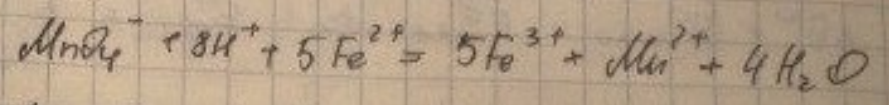
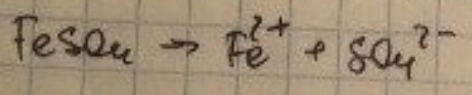
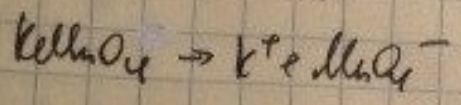
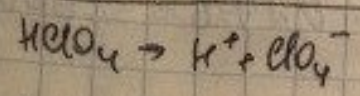
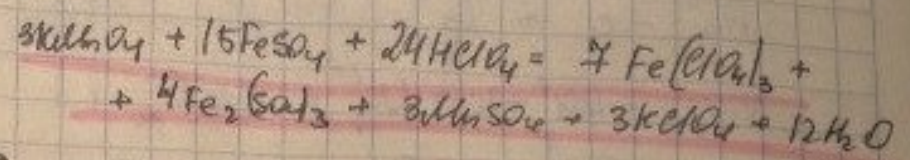
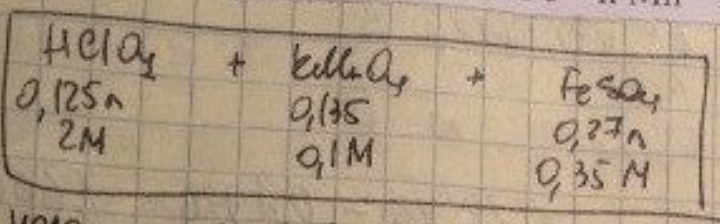
$$E_{\text{в-ме}} = E_{\text{в-ме}}^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\Gamma^-]} = 1,085 + 0,00983 \lg \frac{0,01 \cdot 10^{-18}}{0,1} =$$

$$= 1,085 + 0,00983 \lg \frac{10^{-20}}{10^{-1}} = 1,085 + 0,00983 \cdot (-19) = 0,89823 \text{ В}$$

$$\Delta E = 1,1936 - 0,89823 = 0,295 > 0$$

42

После того как в реакционном сосуде смешали 125 мл 2 М раствора HClO_4 , 135 мл 0,1 М раствора KMnO_4 и 270 мл 0,35 М раствора FeSO_4 произошла реакция. Напишите уравнение этой реакции и определите концентрацию ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в полученном растворе.



$n(\text{HClO}_4) = n(\text{H}^+) = 0,125 \text{ л} \cdot 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,25 \text{ моль}$

$n(\text{KMnO}_4) = n(\text{MnO}_4^-) = 0,135 \cdot 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,0135 \text{ моль}$

$n(\text{FeSO}_4) = n(\text{Fe}^{2+}) = 0,27 \text{ л} \cdot 0,35 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 0,0945 \text{ моль}$

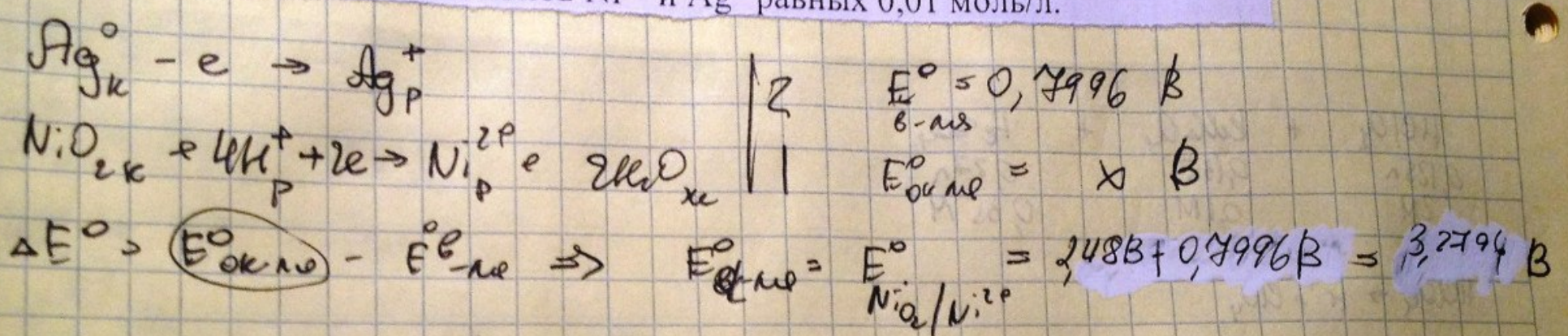
считаем по MnO_4^-
 он в недостатке
 (вызовет окисление в
 ур-ии р-ии)

$n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Mn}^{2+}) = 0,0135 \text{ моль} \Rightarrow c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{n}{V} = \frac{0,0135 \text{ моль}}{0,53 \text{ л}} = 0,0255 \text{ М}$

$n(\text{Fe}^{3+}) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 0,0675 \text{ моль} \Rightarrow c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{n}{V} = \frac{0,0675 \text{ моль}}{0,53 \text{ л}} = 0,127 \text{ М}$

$V_{\text{р-ра}} = (0,125 + 0,135 + 0,27) \text{ л} = 0,53 \text{ л}$

43. Стандартная разность электродных потенциалов реакции $\text{NiO}_2(\text{к.}) + 2\text{Ag}(\text{к.}) + 4\text{H}^+(\text{р.}) = \text{Ni}^{2+}(\text{р.}) + 2\text{Ag}^+(\text{р.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ $\Delta E^\circ = 2,48 \text{ В}$ составляет 2,48 В. Рассчитайте разность потенциалов этой реакции при $\text{pH} = 4$ и концентрациях ионов Ni^{2+} и Ag^+ равных 0,01 моль/л.



$$\text{pH} = 4 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-4} = 10^{-4}$$

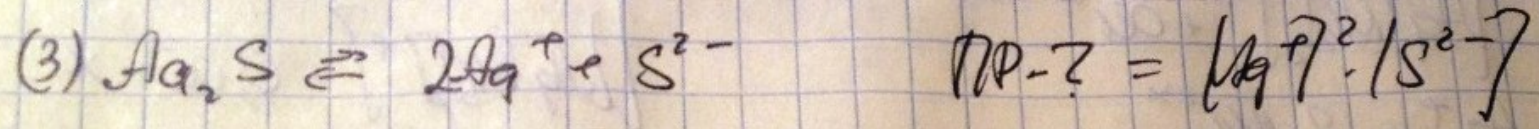
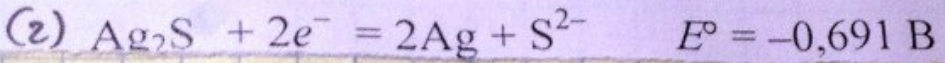
$$[\text{Ni}^{2+}] = 0,01 \text{ М} = [\text{Ag}^+]$$

$$E_{\text{в-ме}} = E^\circ_{\text{в-ме}} + \frac{0,059}{1} \lg [\text{Ag}^+] = 0,7996 + 0,059 \lg 10^{-2} = 0,6816 \text{ В}$$

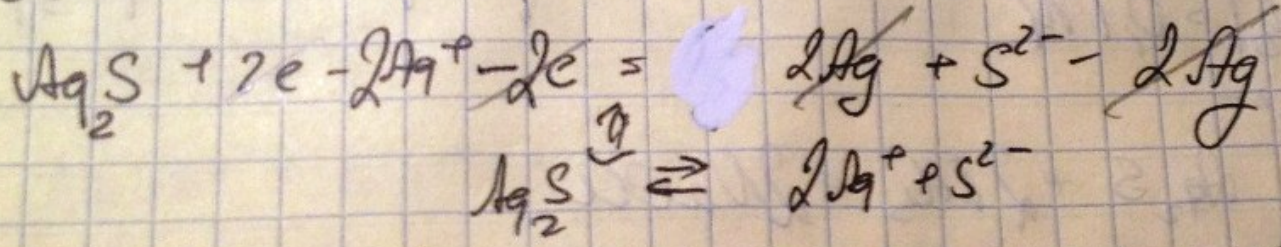
$$E_{\text{ок-ме}} = E^\circ_{\text{ок-ме}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]} = 3,2796 + 0,0295 \lg \frac{10^{-16}}{10^{-2}} = 2,867 \text{ В}$$

$$\Delta E = E_{\text{ок-ме}} - E_{\text{в-ме}} = 2,867 - 0,6816 = 2,185 \text{ В}$$

44. Определите при 298 К произведение растворимости Ag_2S , если известны стандартные электродные потенциалы реакций:



(3) = (2) - 2(1)



$\Delta G_1^\circ = -nFE^\circ = -0,8 \cdot 1 \cdot 96485 = -77188 \text{ Дж}$

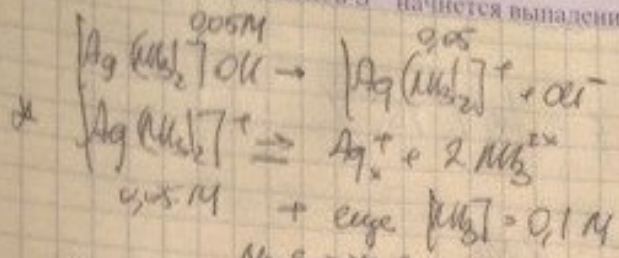
$\Delta G_2^\circ = -nFE^\circ = +0,691 \cdot 2 \cdot 96485 = 133342,27 \text{ Дж}$

$\Delta G_3^\circ = \Delta G_2^\circ - 2 \cdot \Delta G_1^\circ = 133342,27 + 2 \cdot 77188 = 287718,27 \text{ Дж}$

$k = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = \text{ПР} = e^{\frac{-287718,27}{8,314 \cdot 298}} = e^{-116} = 3,88 \cdot 10^{-51}$

45)

45. К 0,05 М раствору $[Ag(NH_3)_2]OH$, содержащему также 0,1 моль/л NH_3 , постепенно добавляют концентрированный раствор Na_2S . При какой концентрации ионов S^{2-} начнется выпадение осадка Ag_2S .



$$[Ag(NH_3)_2]^+ = 0,05 - x$$

$$[Ag^+] = x \quad [NH_3] = 2x + 0,1$$



$$K = \frac{1}{\beta^2} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{2 \cdot (2x + 0,1)^2}{0,05 - x} = 1,1 \cdot 10^{14}$$

молярная концентрация

$$\frac{2 \cdot (2x + 0,1)^2}{0,05 - x} = 0,9 \cdot 10^{-7}$$

линейное уравнение

$$\frac{2 \cdot 0,4^2}{0,05} = 0,9 \cdot 10^{-7}$$

$$x = \frac{0,4 \cdot 10^{-7} \cdot 0,05}{10^{-2}} = 0,045 \cdot 10^{-5} = 4,5 \cdot 10^{-7} = [Ag^+]$$

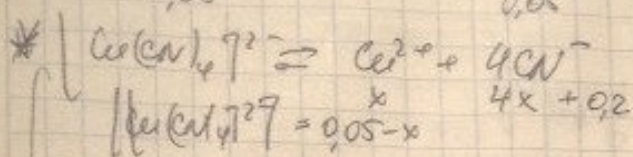
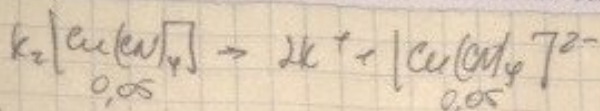
среднее выпадение осадка $[Ag^+] \cdot [S^{2-}] > K_{sp}$

$$[S^{2-}] > \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^2}$$

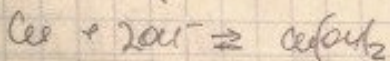
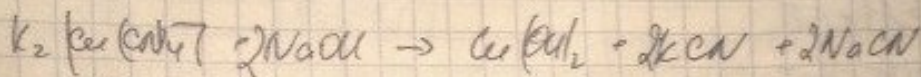
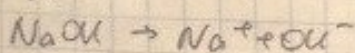
$$[S^{2-}] > \frac{2 \cdot 10^{-50}}{(4,5 \cdot 10^{-7})^2} = \frac{2 \cdot 10^{-50} \cdot 10^{14}}{20,25} = 9,88 \cdot 10^{-36} \cdot 10^{-2} = 9,88 \cdot 10^{-38}$$

46

46. К 0,05 М раствору $K_2[Cu(CN)_4]$, содержащему также 0,2 моль/л KCN постепенно добавляют концентрированный раствор NaOH. При каком значении pH раствора начнется выпадение осадка гидроксида меди(II).



$$[Cu(CN)_4]^{2-} = 0,05 - x$$



$$L \rightarrow K^* = \frac{1}{\beta} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Cu(CN)_4]^{2-}} = \frac{x \cdot (4x + 0,2)^4}{0,05 - x} = \frac{1}{2 \cdot 10^{27}}$$

$$\frac{x \cdot 0,2^4}{0,05} = \frac{1}{2 \cdot 10^{27}} = 0,5 \cdot 10^{-27}$$

$$x = \frac{0,2 \cdot 10^{27} \cdot 0,05}{0,0016} = 6,25 \cdot 10^{24} \cdot 10^{-27} = [Cu^{2+}] = 1,5625 \cdot 10^{-26}$$

Среднее значение константы: $[Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 > K_{sp}$

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Cu^{2+}]}}$$

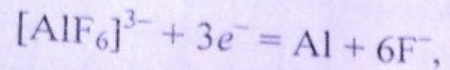
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-20}}{1,5625 \cdot 10^{-26}}} = \sqrt{1,28 \cdot 10^6} = 1,13 \cdot 10^3$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 1,13 \cdot 10^3 = -3,05$$

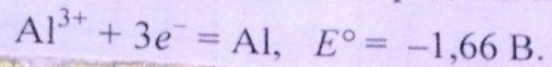
$$pH = 14 - pOH = 11,05$$

47

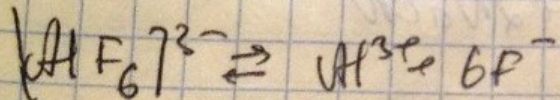
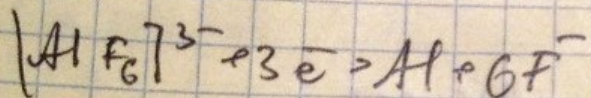
47. Определите при температуре 298 К стандартный электродный потенциал реакции:



если при этой температуре константа устойчивости β иона $[\text{AlF}_6]^{3-}$ равна $7 \cdot 10^{19}$, а стандартный электродный потенциал реакции:



$$E^\circ_{[\text{AlF}_6]^{3-}/\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + \frac{0,059}{3} \lg [\text{Al}^{3+}]$$



$$K = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{7 \cdot 10^{19}} = 9,143 \cdot 10^{-20} = 1,43 \cdot 10^{-20} = \frac{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]^6}{[\text{AlF}_6]^{3-}} \Rightarrow$$

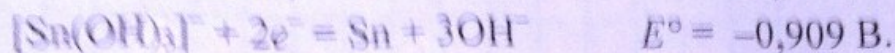
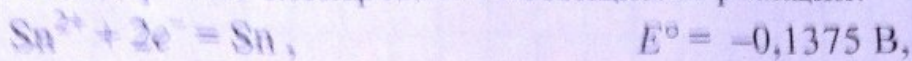
Смещение $E^\circ \Rightarrow [\text{F}^-] = 1$
 $[\text{AlF}_6]^{3-} = 1$

$$\Rightarrow [\text{Al}^{3+}] = \frac{1}{\beta}$$

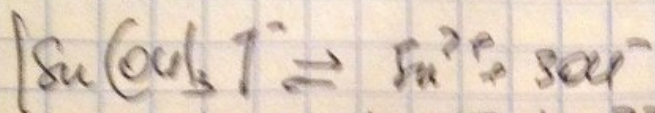
$$E^\circ_{[\text{AlF}_6]^{3-}/\text{Al}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 1,43 \cdot 10^{-20} = \underline{\underline{-2,05 \text{ В}}}$$

48

48. Определите при 298 К константу устойчивости иона $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, если известны стандартные электродные потенциалы реакций:



$$E^\circ_{[\text{Sn}(\text{OH})_3]^- / \text{Sn}} = E^\circ_{\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}} = E^\circ_{\text{OH}^- / \text{Sn}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}]$$



$$K = \frac{1}{\beta} = \frac{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3}{[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-}$$

$$\text{при } E^\circ \Rightarrow \begin{cases} [\text{OH}^-] = 1 \text{ M} \\ [\text{Sn}(\text{OH})_3]^- = 1 \text{ M} \end{cases} \Rightarrow [\text{Sn}^{2+}] = \frac{1}{\beta}$$

$$-0,909 = -0,1375 + 0,0295 \lg \frac{1}{\beta}$$

$$-0,7715 = 0,0295 \lg \frac{1}{\beta}$$

$$\lg \frac{1}{\beta} = -26,1525$$

$$\frac{1}{\beta} = 10^{-26,1525} = 7,04$$

$$\beta = 1,42 \cdot 10^{26}$$