

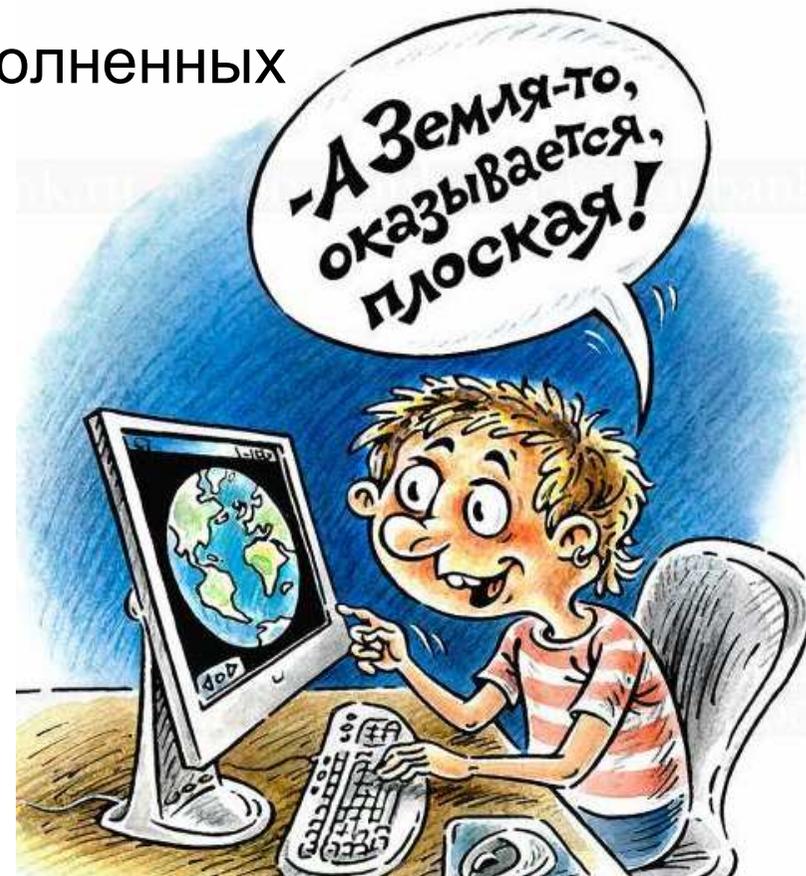
Общий комментарий

При использовании интернет-источников можно уточнять некоторые сведения и получать полезную информацию, но это требует навыков контроля качества источника.

При копировании решений, выполненных коллегами, возникает большой риск массовых неверных решений.

При введении упрощений и допущений нужно их формулировать.

Первый опыт был не очень удачным, но это поправимо.



Вариант 1.

Задача 1

$$r = - \frac{z_i^2 e_0^2 N_A (1 - \varepsilon^{-1})}{8\pi\varepsilon_0 \Delta G_S}$$

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \frac{1 - \varepsilon(T_2)^{-1}}{1 - \varepsilon(T_1)^{-1}} * \frac{\Delta G_S(T_1)}{\Delta G_S(T_2)}$$

С учетом предположения о линейной связи между ΔG_S и E_{max} и различия знака (увеличение оптической глубины ловушки отвечает увеличению $|\Delta G_S|$, т.е., уменьшению ΔG_S), имеем

$$\Delta G_S(T_2) = \Delta G_S(T_1) - \left[(T_2 - T_1) \frac{dE_{max}}{dT} \right]$$

Здесь $T_1 = 298$ К, $T_2 = 358$ К. Поскольку $\Delta G_S(T_1) = -157$ кДж/моль и $dE_{max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$ эВ/К ≈ -0.28 кДж/моль, получаем $\Delta G_S(T_2) \approx -140$ кДж/моль.

Величины ε для соответствующих температур находим в справочнике (с линейной интерполяцией между ближайшими точками): $\varepsilon(T_1) \approx 78.5$, $\varepsilon(T_2) \approx 59.6$. В результате получаем $r(T_2)/r(T_1) \approx 1.12$, т.е., радиус увеличится примерно на 12%.

Вариант 3.

Задача 1

$$\Delta G_s = -E = -h\nu = -hc/\lambda = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ [Дж}\cdot\text{с]}) \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ [м/с]}) / (5,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}) = -3,43 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Далее из формулы Борна:

$$r = -z^2 e_0^2 / (8\pi\epsilon_0 \Delta G_s) \cdot (1 - 1/\epsilon) =$$

$$(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ [Кл]})^2 / (8 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,43 \cdot 10^{-19} \text{ [Ф}\cdot\text{Дж/м]}) \cdot (1 - 1/41,4) =$$
$$2,50/762,53 \cdot 10^{-7} \text{ [м]} =$$

$$3,3 \cdot 10^{-10} \text{ [м]} = 3,3 \text{ \AA}$$

Типичные ошибки

1. $dE_{max}/dT = - d\Delta G_s/dT$ - многие теряют знак «-»
2. Неправильный перевод эВ в кДж/моль
3. Не использовали формулу Борна

0.001 M $H_2[PtCl_6]$ при 25 °C. Считать, что в растворе присутствуют только комплексы указанного состава, гидролизом гексахлорплатинат-аниона пренебречь.

N1.
 $T = 298 K$
 $\lambda = 580 \text{ nm}$
 $Z = ?$
 $\epsilon_{\text{эквивалент}} = 41,4$

$\Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 z_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$ ← эта формула верна
 $a = b/c \Leftrightarrow c = b/a \neq c = a/b$

$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
 ← эта формула неверна

$Z = \frac{-\Delta G_s \cdot 8\pi\epsilon_0}{N_A \cdot z_i^2 \cdot e_0^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)} = -\frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{8\pi\epsilon_0}{N_A z_i^2 e_0^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{\epsilon}}$

$= + \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{580 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{8 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1^2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{41,4}} = 5,1 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ ~~0,55~~

Answers:
 N2.
 $C_{\text{AgCl}} = 0,01 M$
 $T = 298 K$
 $[Ag^+] = ?$
 $[Cl^-] = [Ag^+]$

$MP(AgCl) = 1$
 $J = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$
 $MP = [Ag^+][Cl^-]$
 $[Cl^-] = [Ag^+]$

(N1) $\Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$ — эта формула верна
 Борна

$r = \frac{-\Delta G_s \cdot 8\pi\epsilon_0}{N_A \cdot z_i^2 \cdot e_0^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)} = -\frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{8\pi\epsilon_0}{N_A z_i^2 e_0^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{\epsilon}}$

$= \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{580 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{8 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1^2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2}$

$= 5,1 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ ~~0,55~~

$a = \frac{b}{c} \Leftrightarrow c = \frac{b}{a} \neq c = \frac{a}{b}$

$\lg f_{\pm} = \dots - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{I}}{1 + a \beta \sqrt{I}}$
 $z = z_{\text{катион}} + z_{\text{анион}} = 2,76 \text{ Å}$

Задача 1

Задача 2

Определить pH ацетатного буферного раствора, содержащего 0.005 М CH_3COOH и 0.005 М CH_3COONa , при 25 °С.

Вариант 1



$$K_a = 10^{-pK_a}$$

$$K_a = a(\text{A}^-)a(\text{H}^+)/a(\text{AH}) = f_{\pm}^2 [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{AH}]$$

$$[\text{HA}] = c_{\text{нач}}(\text{HA}) - [\text{H}^+]$$

$$[\text{A}^-] = c_{\text{нач}}(\text{NaA}) + [\text{H}^+]$$

$$K_a = f_{\pm}^2 (0.005 + [\text{H}^+])[\text{H}^+] / (0.005 - [\text{H}^+]) \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = -\lg (f_{\pm} [\text{H}^+])$$

Нужен расчет среднего коэффициента активности (по Дебаю-Хюккелю):

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| k \sqrt{J}$$

или

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| k \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| k \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}$$

первое приближение $c < 0.01$ моль/л

второе приближение $c \geq 0.01$ моль/л

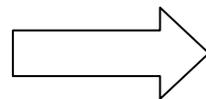
Задача 2

Определить концентрацию ионов Ag^+ в водном растворе 0.01 М NaCl, находящемся в равновесии с твердым AgCl при 25 °С.

Вариант 3

$$ПР (K_s) = a(Ag^+)a(Cl^-) = [Ag^+][Cl^-]f_{\pm}^2$$

$$[Cl^-] \approx 0.01 \text{ М}$$



$$[Ag^+] = \frac{ПР}{[Cl^-]f_{\pm}^2}$$

Нужен расчет среднего коэффициента активности (по Дебаю-Хюккелю):
второе приближение $c \geq 0.01$ моль/л

$$J = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2);$$

$$\lg f_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}},$$

- $a = r_+ + r_-$,
либо непосредственно
- f для Ag^+ и Cl^-

Справочные данные

Задача 2

Ошибки:

- $K_a \neq K$, не учтен f_{\pm} !!!
- $pH = -\lg (a(H^+))$ а не $pH = -\lg ([H^+])$
- $K_{уст}$ – это константа образования, а не диссоциации
- арифметические ошибки

Задача 3

Варианты 1, 2

Рассчитать на сколько удельная электропроводность водного раствора **0.001 М HBr** при 25 °С отличается от удельной электропроводности раствора, полученного его разбавлением в семь раз.

$$1) \quad \Lambda^{\circ}(\text{HBr}) = \lambda^{\circ}(\text{H}^+) + \lambda^{\circ}(\text{Br}^-) = \\ 349.65 \cdot 10^{-4} + 78.1 \cdot 10^{-4} = 427.75 \cdot 10^{-4} \\ \text{м}^2\text{См/моль}$$

2) Дебай-Хюккель-Онзагер:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (2b_{\ominus} + b_{\oplus}\Lambda^{\circ})\sqrt{c}, \\ \Lambda = \Lambda^{\circ} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \Lambda^{\circ})\sqrt{c}.$$

C - моль/л

Λ – м²См/моль

$$3) \quad \kappa_1 = \Lambda_1 \cdot c_1 \cdot z \cdot \nu + \kappa(\text{H}_2\text{O}) \\ \kappa_2 = \Lambda_2 \cdot c_2 \cdot z \cdot \nu + \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\kappa_1 - \kappa_2 = \Lambda_1 \cdot c_1 - \Lambda_2 \cdot c_2$$

Ошибки:

- неверные единицы измерения:

$$\Lambda^{\circ} \neq 427.75 \cdot 10^4 \text{ м}^2\text{См/моль}$$

- **не учтены электрофоретический и релаксационный эффекты.**

- перепутаны b_{\ominus} и b_{\oplus} (15 человек!)

$$b_{\ominus} \neq 0.23$$

$$b_{\oplus} \neq 60.4 \cdot 10^{-4}$$

- неверный b_{\ominus} : $b_{\ominus} \neq 60.4 \cdot 10^{-4}$
($b_{\ominus} = 30.2 \cdot 10^{-4}$)

Задача 3

Варианты 3, 4

Рассчитать на сколько удельная электропроводность водного раствора **0.01 M CsI** при 25 °C отличается от удельной электропроводности раствора, полученного его разбавлением вдвое.

$$1) \Lambda^{\circ}(\text{CsI}) = \lambda^{\circ}(\text{Cs}^+) + \lambda^{\circ}(\text{I}^-) = 77.22 \cdot 10^{-4} + 76.8 \cdot 10^{-4} = 154.02 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{См/моль}$$

2) Онзагер – Фуосс:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - b_p \Lambda^{\circ} \sqrt{c} - 2b_o \frac{\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}$$

или

Робинсон-Стокс:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \frac{(2b_o + b_p \Lambda^{\circ}) \sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}$$

Всем кто сообразил – добавлен 1 бонусный балл!

Задача 4: Термодинамика (ур-ние Нернста + активности)

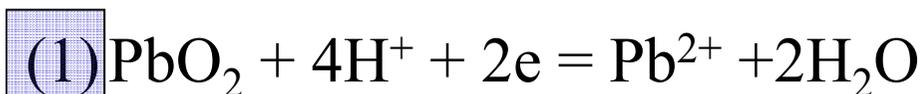
Вариант 1

Рассчитать равновесный потенциал системы $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ в водном растворе, содержащем 0.001 М HNO_3 и 0.001 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Гидролизом ионов свинца пренебречь.

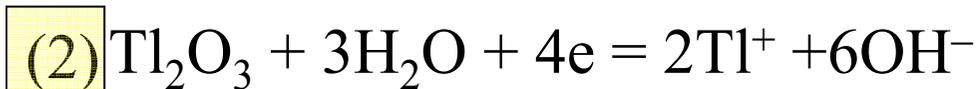
Вариант 2

Рассчитать равновесный потенциал системы $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{Tl}^+$ в водном растворе 0.001 М NH_4OH , содержащем 0.001 М TlCl при 25 °С.

1. Правильно записать равновесие:



$$E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1.455$$



$$E^0(\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{Tl}^+) = 0.02$$

↑
справочные данные

2. Правильно записать уравнение Нернста:

(окисленная форма в числителе, восстановленная – в знаменателе)

$$(1) E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}^+)^4 a(\text{PbO}_2)}{a(\text{Pb}^{2+}) a(\text{H}_2\text{O})^2}$$

$$(2) E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(\text{Tl}_2\text{O}_3) a(\text{H}_2\text{O})^3}{a(\text{Tl}^+)^2 a(\text{OH})^6}$$

активности, а не концентрации!!!

активности всех участников равновесия

3. Рассчитать активности:

малая ионная сила – 1-е приближение Дебая-Хюккеля

$$\lg f = -z^2 h \sqrt{J} \quad J = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$J(1) = 0.004$$

$$J(2) = 0.002$$

$$h = \frac{1.825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} = 0.515 (\text{mol/l})^{-1/2}$$

$$f(H^+) = 0.928$$

$$f(Pb^{2+}) = 0.741$$

$$f(OH^-) = f(Tl^+) = 0.948$$

$$0 < f < 1 \quad !$$

4. Подставить:

$$(1) E = 1.455 + \frac{8.31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{(0.001 \cdot 0.928)^4}{(0.001 \cdot 0.741)} = 1.189 \text{ В}$$

$$(2) E = 0.02 + \frac{8.31 \cdot 298}{4 \cdot 96500} \ln \frac{1}{(0.001 \cdot 0.948)^8} = 0.377 \text{ В}$$

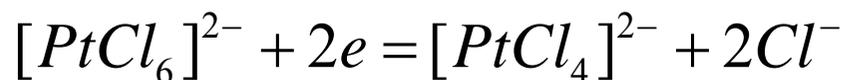
Если строго, то
учитывать
неполную
диссоциацию
 NH_4OH

Вариант 3

Рассчитать равновесный потенциал системы $[\text{PtCl}_6]^{2-}/\text{Pt}$ в растворе $0.001 \text{ M HCl} + 0.001 \text{ M H}_2[\text{PtCl}_6]$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Считать, что в растворе присутствуют только комплексы указанного состава, гидролизом гексахлорплатинат-аниона пренебречь.

Все то же самое, но на шаг больше

1. Правильно записать равновесия:



справочные данные

$$E^0(1) = 0.68$$

$$E^0(2) = 0.755$$

2. Правильно посчитать стандартный потенциал для суммарной реакции – по правилу Лютера (§ 6.4):

$$E^0 = \frac{2E^0(1) + 2E^0(2)}{4} = 0.72V$$

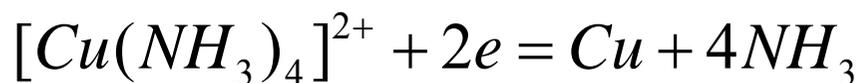
3. Учесть активности!

концентрации $\xrightarrow{1\text{-е пр.Д-Х}}$ активности $\xrightarrow{\text{ур.Нернста}}$ потенциал

(допустили, что H_2PtCl_6 – сильная кислота, диссоциация полная)

Вариант 4

Рассчитать равновесный потенциал системы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$ в водном растворе, содержащем 0.001 М NH_4OH и 0.001 М $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при 30 °С. Считать, что в растворе присутствуют только комплексы указанного состава.



$$E([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) = \underbrace{E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu})}_{\downarrow} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{a(\text{Cu})a(\text{NH}_3)^4}$$

нет непосредственно в справочных данных



$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}$$

$$E^0([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / \text{Cu}) \neq E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) \quad \boxed{!!!}$$

$$a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) \neq a(\text{Cu}^{2+}) \longrightarrow \text{использовать } K_{\text{уст}}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{NH}_3)^4} \quad - \text{ константа устойчивости}$$

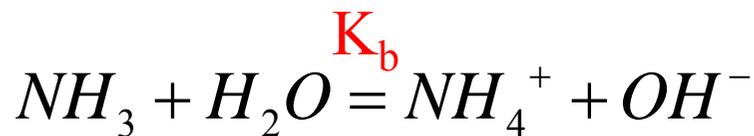
активности!!!

справочные данные:

$$K_{\text{нест}} = \frac{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{NH}_3)^4}{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} = 2.14 * 10^{-13}$$

Вычислить из
 $K_a(\text{NH}_4^+)$

справочные данные



$$K_b = K_w / K_a$$

$$K_b = \frac{a(\text{NH}_4^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{NH}_3)a(\text{H}_2\text{O})}$$

концентрации

коэфф. активности
(1-е пр. Д-Х)

$K_{\text{нест}}$

$a(\text{Cu}^{2+})$

E

аналогично задаче 2