

Индивидуальные задачи по физической химии

для студентов 25 и 27 групп

Некоторые задачи предполагают решение несколькими участниками. Каждый работает с одним из двух предложенных растворителей/электролитов, отвечая на вопросы (а), (b)....

Затем участники объединяют результаты в общем файле и пишут совместно обсуждение результатов (сопоставление исследованных систем), ориентируясь на вопросы (A), (B)...

Остальные задачи содержат только (а), (b)...., и предполагают индивидуальную работу. Однако при желании можно объединяться с участниками, решающими родственные задачи.

Все задачи близки по трудоемкости, но различаются соотношением трудозатрат на собственно расчеты и на поиск необходимых справочных данных. Рекомендуемый справочник здесь:

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/CRC_Handbook_of_Chemistry_and_Physics.pdf

Решения нужно присылать в виде файлов pdf (НЕ сканов с рукописных листочков).

tsir@elch.chem.msu.ru

1,2

Подвижность ионов в разных растворителях. THF – тетрагидрофуран, DO – 1,4-диоксан, электролит – NaI. Табулированы свойства смесей с водой для разных мольных долей соразтворителя.

$x_{(\text{THF/DO})}$	ε	$\rho \times 10^{-3} \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$		$\Lambda_0 \times 10^4 \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
		$\eta \times 10^2 \text{ (Poise)}$		
THF + H₂O mixture				
0.0000	78.54	0.9973	0.8904	122.87 ± 0.13
0.0588	57.25	0.9865	1.4903	76.88 ± 0.09
0.1427	44.50	0.9666	1.7323	57.68 ± 0.07
0.2725	32.00	0.9462	1.4901	57.71 ± 0.05
0.4998	19.50	0.9157	0.9234	66.29 ± 0.21
1.0000	7.58	0.8808	0.4632	
DO + H₂O mixture				
0.0486	63.50	1.0145	1.3003	85.78 ± 0.18
0.1199	44.40	1.0286	1.7397	60.32 ± 0.04
0.2347	27.50	1.0358	1.9803	49.31 ± 0.63
0.4498	12.10	1.0352	1.7302	53.00 ± 0.19
1.0000	2.21	1.0271	1.1963	

(a) Авторы этого эксперимента обработали данные с учетом ионной ассоциации и получили предельные эквивалентные электропроводности; проанализируйте их отклонение от формулы Стокса; в чем возможные причины отклонений?

1,2

$x_{\text{THF}} = 0.4998$

$x_{\text{DO}} = 0.4498$

$c \times 10^4$ (mol dm ⁻³)	$\Lambda \times 10^4$ (S m ² mol ⁻¹)	$c \times 10^4$ (mol dm ⁻³)	$\Lambda \times 10^4$ (S m ² mol ⁻¹)
1.56	59.7	0.36	31.7
3.15	56.7	0.60	28.8
5.40	53.4	1.03	25.0
7.09	51.2	1.35	22.9
8.40	49.7	1.60	21.1
9.45	48.8	1.80	19.9
10.31	48.1	1.96	19.1
11.03	47.8	2.10	18.3
11.63	47.2	2.21	17.6
12.15	46.8	2.31	17.1
12.60	46.3	2.40	16.7
12.99	46.2	2.48	16.3

(b) Сравните зависимости от концентрации электролита с рассчитанными по уравнению Онзагера; оцените константы ассоциации по уравнению Фуосса и используйте их для интерпретации найденных различий. [1] *Phys Chem Liquids*, 45 (2007) 67-77

3

Аналогичный набор данных для MgSO₄ в смесях вода - 1,4-диоксан.

x_{DO} :	0.0	0.0222	0.0486	0.0806	0.1072	0.1384	0.1698
$1/2\Lambda^\infty \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	132.70	110.30	92.03	77.29	65.50	55.29	40.33

$d \text{ kg dm}^{-3}$	
0.0222	1.00568
0.0486	1.01404
0.0806	1.02173
0.1072	1.02648
0.1384	1.03053
0.1698	1.03330
ε	
0.022	70.258
0.0486	61.820
0.0806	53.174
0.1072	47.055
0.1384	40.929
0.1698	35.710
$\eta \cdot 10^3 \text{ Pa s}$	
0.0222	1.0913
0.0486	1.2874
0.0806	1.5083
0.1072	1.6676
0.1384	1.8128
0.1698	1.9109

$x_{DO} = 0.1698$

$\bar{m} \cdot 10^3$

mol kg^{-1} $\Lambda, \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$;

0.10617 17.453

0.20411 13.790

0.32776 11.465

0.46822 9.992

Вопросы (а) и (b) – см. на предыдущих страницах.

1-3

(A) Сформулируйте общие тенденции: как каждое из свойств растворителя и электролита влияет на отклонения от уравнения Онзагера; от формулы Стокса?

(B) Сравните отклонения, возникающие для 1,1- и 2,2-электролитов. При необходимости используйте данные [1] для других мольных долей диоксана.

Ионные радиусы (кристаллохимические данные) и экспериментальные оценки энергии гидратации при 25 С.

(a) Рассчитайте энергии гидратации по Борну, сформулируйте тенденции для отклонений от эксперимента.

(b) Найдите данные по подвижности тех же ионов в водных растворах, определите

стоксовские радиусы и сопоставьте их с приведенными в таблице r_i .

(c) Прокомментируйте корреляцию Стоксовского радиуса с энергией сольватации и отклонения от нее.

Ion	Radius r_i /pm	$-\Delta G_s/\text{kJ mol}^{-1}$
Li ⁺	74	-489
Na ⁺	102	-389
K ⁺	138	-315
Rb ⁺	149	-294
Cs ⁺	170	-263
Mg ²⁺	72	-1862
Ca ²⁺	100	-1550
Sr ²⁺	116	-1404
Ba ²⁺	136	-1285
Al ³⁺	53	-4550
Ga ³⁺	62	-4562
In ³⁺	79	-4011
F ⁻	133	-456
Cl ⁻	181	-339
Br ⁻	196	-325
I ⁻	220	-279
S ²⁻	184	-1314
ClO ₄ ⁻	238	-204

5

Частичная дегидратация в концентрированных растворах.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения найдены усредненные по времени числа гидратации катионов Ni^{2+} . Согласуются ли эти данные с

Раствор NiCl_2

	Number of H_2O	$d(\text{Ni}-\text{O}) \text{ \AA}$
2000 mM	4.8 ± 0.3	2.04
1000 mM	5.4 ± 0.2	2.01
500 mM	5.8 ± 0.4	2.01
250 mM	6.1 ± 0.1	2.01
100 mM	6.4 ± 0.3	2.00
50 mM	6.5 ± 0.2	1.98

зависимостью коэффициентов активности от концентрации?

(a) Найдите справочные данные по коэффициентам активности; оцените параметры второго и третьего приближений Дебая-Хюккеля, описывающие зависимость от концентрации.

(b) Используя уравнение Робинсона-Стокса и данные из таблицы, оцените модельно параметр C для третьего приближения и сравнить его с найденным эмпирически.

(c) Прокомментируйте причины обнаруженных различий.

[4] *J Electron Spectr Rel Phenom*
177 (2010) 168 - 180

6

Табулированы стандартные свободные энергии твердых кристаллических (cr) и растворенных в воде соединений меди.

(a) Рассчитайте произведение растворимости гидроксида Cu(II) и сравнить его с независимым справочным значением.

(b) Рассчитайте стадийные константы гидролиза иона Cu^{2+} и определить соотношение разных гидроксокомплексов в водном растворе при pH 13.

(c) Рассчитайте стандартный потенциал системы Cu^{2+}/Cu и сравнить его с независимым справочным значением.

(d) Рассчитайте стандартный потенциал системы $\text{Cu}_2\text{O}/[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ при pH 13.

Все при 25 C.

[5] SKI Rapport 98:19

Specier	$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
Cu(cr)	0
Cu ₂ O(cr)	-147.90
CuO(cr)	-128.29
Cu(OH) ₂ (cr)	-359.92
Cu ⁺	48.87
CuOH(aq)	-122.32
Cu(OH) ₂ ⁻	-333.05
Cu ²⁺	65.04
CuOH ⁺	-126.66
Cu(OH) ₂ (aq)	-316.54
Cu(OH) ₃ ⁻	-493.98
Cu(OH) ₄ ²⁻	-657.48
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-285.1
Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	-633.0

7

Стабильность амальгам.

Табулированы стандартные потенциалы (В, в шкале н.в.э.) для систем $M^+/M(Hg)$ при 25 С. *Italic* – наклоны зависимостей \log коэффициента активности M в амальгаме от мольной доли M в амальгаме.

Li(Hg) —2195.1±0.3

9.5±1.1

Na(Hg) —1958.92±0.23

16.33±0.01

K(Hg) —1975.47±0.27

29.90±0.42

Rb(Hg) —1969.94±0.28

37.21±0.44

Cs(Hg) —1950.18±0.34

40.59±0.47

Tl(Hg) —293.67±0.09

19±0.23

(a) Определите стандартные энергии образования перечисленных амальгам, используя справочные данные для систем M^+/M .

(b) Рассчитайте равновесные потенциалы тех же систем в водных растворах хлоридов металлов при их концентрации 0.1 моль/кг.

(A) Рассчитайте равновесный потенциал системы $Tl_2O_3/Tl(Hg)$ при pH 10 и мольной доле таллия в амальгаме 0.02.

7-8

(B) Оцените стандартные потенциалы тех же систем в диметилсульфоксиде.

8

Табулированы потенциалы системы $K^+/K(Hg)$ относительно $AgCl/Ag(1M KCl)$ (x – мольная доля калия в амальгаме).

(a) Определите коэффициенты активности калия в амальгаме для всех x , используя стандартный потенциал по данным [6]. Проведите линейную аппроксимацию зависимости \log (коэффициент активности), x .

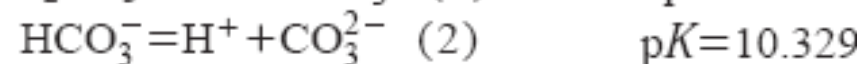
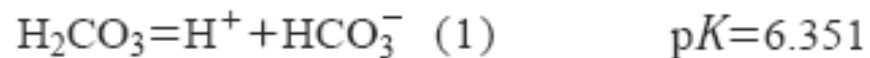
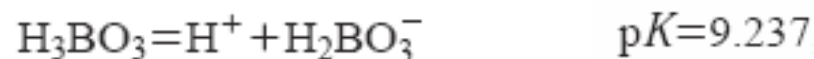
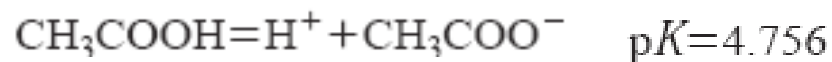
(b) Сравнить с величиной наклона аналогичной зависимости из [6].

KCl $m/mol\ kg^{-1}$ x	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
$T = 298.15\ K$								
0.001433	—	2.16550	2.13260	2.11601	2.10200	2.09218	—	—
0.003279	2.22012	2.18789	2.15635	2.13788	—	—	2.10640	—
0.004148	—	2.19600	2.16346	2.14537	2.13224	2.12225	2.11388	—
0.007648	—	2.22000	2.18765	—	—	2.14700	2.13815	—
0.01172	2.26787	2.23522	—	2.18550	—	—	2.15460	—
0.01469	—	2.24724	2.21518	2.19642	2.18335	2.17315	2.16473	2.15761
0.01830	2.29213	2.25989	2.22842	2.20960	—	—	2.17900	—
0.01925	—	2.26335	2.23136	2.21273	2.19962	2.18948	2.18105	2.17385
0.02919	—	2.29055	2.25842	2.23988	2.22675	2.21658	2.20824	2.20107
0.04014	—	2.31815	2.28628	2.26750	2.25415	2.24424	2.23582	2.22865

[7] *J Chem Thermodynam*
9 (1977) 997 - 1004

9

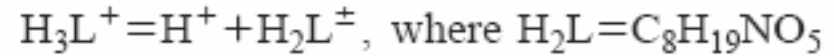
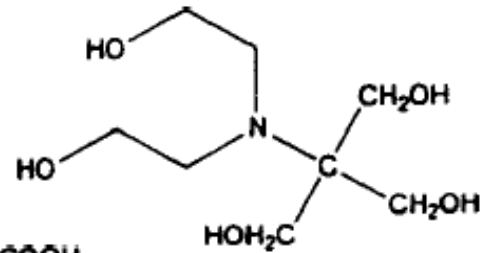
Равновесия, используемые для реализации типичных буферных растворов, и отвечающие им константы равновесия (25 Сб нулевая ионная сила).



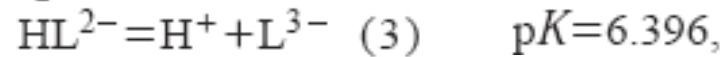
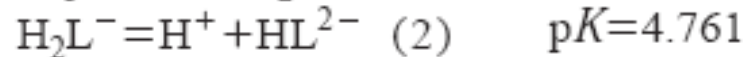
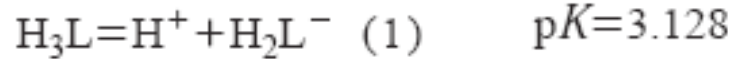
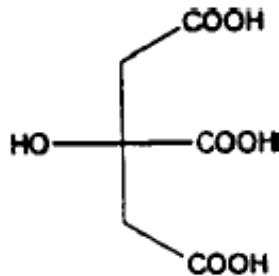
(a) Определите интервалы рН, в которых на основе указанных равновесий обладают буферными свойствами 0.1 М ацетатные, аммонийные, боратные и карбонатные растворы.

(b) Рассчитайте зависимости буферной емкости ацетатного и боратного 0.1 М буферных растворов от рН в интервалах, которые Вы определили в пункте (a).

10

Bis-tris

$$pK = 6.484$$

Citrate

(a) Определите интервалы pH, в которых на основе указанных равновесий обладают буферными свойствами 0.1 М растворы на основе Bis-tris и цитрата.

(b) Рассчитайте зависимости буферной емкости 0.1 М буферных растворов от pH в интервалах, которые Вы определили в пункте (a).

(A) Сравните как для буферных растворов из заданий 9 и 10 изменяется буферная емкость при изменении концентрации от 0.01 до 0.1 М при pH 6 и 10 (при каждом pH сравнивать только те системы, которые в этих условиях обладают буферными свойствами).

9,10

(B) Как изменится буферная емкость 0.01 М буферных растворов при pH, указанных в п.(A), если в них ввести дополнительно 0.09 М NaCl?

11,12

Табулирована зависимость стандартного потенциала оксидно-серебряного электрода (относительно н.в.э.) от температуры.

T/K	$E^\circ_{\text{Ag} \text{Ag}_2\text{O} \text{H}^+}/\text{mV}$	T/K	$E^\circ_{\text{Hg} \text{HgO} \text{H}^+}/\text{mV}$
283.15	1178.3	283.15	931.4±0.2
288.15	1176.0	298.15	926.99±0.03
293.15	1173.6	313.15	922.5±0.2
298.15	1171.3	333.15	918.57±0.04
303.15	1169.0	348.15	914.06±0.04
308.15	1166.7	363.15	909.9±0.1
313.15	1164.4		
318.15	1162.0		

(a) Определите зависимость произведений растворимости AgOH (11) и $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (12) от температуры.

(b) Определите разность потенциалов оксидно-серебряных (11) и оксидно-ртутных (12) электродов в растворах 5M NaOH и 5M KOH при 25 C.

11,12

(A) Определите равновесные потенциалы оксидно-серебряного и оксидно-ртутного электродов в растворе 10M KOH .

(B) Уточните этот результат, используя регрессионное соотношение для активности воды в растворах KOH :

$$\log a_{w(\text{KOH})} = -0.0225 m + 0.001434 m^2 + (1.38 m - 0.9254 m^2)/T$$

[9] *Pure&Appl Chem*,
66 (1994) 641 – 647

[10] *Int J Hydrogen Energy*
10 (1985) 233-243

13-15

Табулированы равновесные потенциалы (В, в шкале бис-бифенилхрома) для систем $M^+/M(Hg)$, оцененные из эксперимента при постоянных ионной силе и активности катионов, 25 С.

- (a) Каждому участнику для одного из растворителей рассчитать по этим данным энергии сольватации.
 (b) Сопоставить их с результатами расчета по модели Борна, проанализировать причины различий, связанные с неэлектростатическими взаимодействиями.

Solvents	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Methanol	-1.49	-1.22	-1.24	-1.23	-1.20
Acetonitrile	-1.200	-1.118	-1.223	-1.224	-1.207
<u>N,N</u> -Diethylformamide	-1.618	-1.332	-1.346	-1.332	-1.316

13-15

- (A) По модели Борна оценить смещение потенциала использованной системы сравнения в указанных растворителях (относительно гипотетической системы сравнения, в которой вообще нет сольватации).
 (B) Оценить потенциалы этой системы сравнения в шкале часто используемого для неводных растворов электрода сравнения $AgNO_3/Ag$ при той же активности потенциалопределяющих ионов.

[11] *Pure&Appl Chem*
 62 (1990) 1839 - 1858

Табулированы коэффициенты активности для растворов NaCl разной моляльности m в трех средах:

Вода		Смесь 1:1 (мас.)		Формаид	
m	γ	m	γ	m	γ
0.1439	0.764	0.0355	0.880	0.0254	0.937
0.2283	0.735	0.1350	0.831	0.0442	0.936
0.3001	0.705	0.2177	0.813	0.0818	0.925
1.0082	0.641	0.3001	0.804	0.1323	0.920
1.2154	0.651	0.2786	0.806	0.2043	0.915
1.5120	0.657	0.3912	0.797	0.3001	0.910
1.8234	0.666	0.4903	0.795	0.3089	0.910
2.4032	0.686	0.7388	0.797	0.7232	0.903
3.0598	0.722	0.9663	0.807		
3.8481	0.777	1.7053	0.863		
4.5920	0.833	2.4072	0.918		
5.3276	0.891	2.7069	0.931		
		2.9081	0.935		
		3.2620	0.937		

Статические диэлектрические проницаемости и плотности растворителей

wt.%	ϵ_r	ρ (g cm ⁻³)
0	78.38	0.99705
10	82.99	1.01116
20	87.31	1.02506
30	91.62	1.03879
40	96.02	1.05233
50	100.44	1.06568
60	104.67	1.07886
70	108.32	1.09185
80	110.85	1.10466
90	111.56	1.11728
100	109.57	1.12972

- (a) Определите параметры второго и третьего приближений Дебая-Хюккеля для этих систем.
- (b) Проанализируйте величины параметра « a » с учетом геометрии молекул растворителей.
- (c) Проанализируйте величины параметра « C » в рамках подхода Робинсона-Стокса.

Табулированы эквивалентные электропроводности $\Lambda/(S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ растворов ZnSO_4 разной молярности в воде и ее смесях с этиленгликолем:

Вода		1:1 (мас.)		1:9 (мас.)		25 С
c	Λ	c	Λ	c	Λ	
0.005	221.1	0.011	54.2	0.009	8.2	(a) Сравните экспериментальные зависимости с рассчитанными по уравнению Онзагера.
0.011	208.5	0.019	52.2	0.014	7.5	
0.019	211.6	0.028	50.6	0.030	7.1	
0.042	199.1	0.057	45.3	0.065	5.9	
0.063	192.5	0.084	43.1	0.085	5.4	
0.083	185.8	0.109	41.1	0.113	4.8	
0.101	180.8	0.138	39.5	0.139	4.5	
0.127	173.6	0.169	37.5	0.167	4.0	

(a) Сравните экспериментальные зависимости с рассчитанными по уравнению Онзагера.

(b) Проанализируйте выявленные различия, используя оценки констант ионной ассоциации по уравнению Фуосса.

Плотности, вязкости, статические диэлектрические проницаемости растворителей

mass% EG	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	ϵ^a
0	0.99820	1.008	80.37
10	1.01110	1.293	77.49
20	1.02449	1.671	74.60
30	1.01153	2.177	71.59
40	1.04989	2.837	68.40
50	1.06242	3.558	64.92
60	1.06242	4.724	61.08
70	1.08520	6.360	56.30
80	1.09534	8.003	50.64
90	1.10370	13.999	44.91

(c) Прокомментируйте выбор параметра «а».

[13] *J Chem Thermodynamics* 38 (2006) 1422–1431

18

Приведены экспериментально определенные предельные электропроводности $\Lambda_0/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (25 C) электролитов в этиленгликоле.

LiCl	NaCl	KCl	RbCl
7.169 ± 0.011	8.162 ± 0.013	9.699 ± 0.017	9.904 ± 0.023
CsCl	NaF	NaBr	
9.792 ± 0.013	6.407 ± 0.011	8.137 ± 0.025	

(a) Рассчитайте предельные ионные электропроводности и сравнить их с аналогичными в водных растворах.

(b) Рассчитайте стоксовские радиусы всех исследуемых ионов в этиленгликоле и в воде.

(c) Дайте прогноз величин электропроводности 0.05 M растворов солей в этиленгликоле с учетом выполненных в [14] оценок констант ассоциации (л/моль):

LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	NaF	NaBr
3.81	0.94	1.06	1.15	1.13	0.85	1.01

[14] *J Chem Soc Faraday Trans*,
94 (1998) 2097 - 2101

Be ²⁺	-2395	Cr ³⁺	-4010
Ni ²⁺	-1980	Co ³⁺	-4495
Mg ²⁺	-1830	Ga ³⁺	-4515
Cu ²⁺	-2010	V ³⁺	-4220
Co ²⁺	-1915	Fe ³⁺	-4265
Zn ²⁺	-1955	Ti ³⁺	-4015
Fe ²⁺	-1840	Au ³⁺	-4420
V ²⁺	-1825	Sc ³⁺	-3795
Cr ²⁺	-1850	In ³⁺	-3980
Mn ²⁺	-1760	Lu ³⁺	-3515
Pd ²⁺	-1910	Yb ³⁺	-3570
Ag ²⁺	-1865	Tl ³⁺	-3970
Sn ²⁺	-1490	Tm ³⁺	-3515
Cd ²⁺	-1755	Er ³⁺	-3495
Ca ²⁺	-1505	Y ³⁺	-3450
Hg ²⁺	-1760	Ho ³⁺	-3470
Yb ²⁺	-1510	Dy ³⁺	-3425
Sr ²⁺	-1380	Tb ³⁺	-3400
Eu ²⁺	-1385	Gd ³⁺	-3375
Pb ²⁺	-1425	Eu ³⁺	-3360
Sm ²⁺	-1375	Sm ³⁺	-3325
Ba ²⁺	-1250	Pm ³⁺	-3250
		Nd ³⁺	-3280
		Pr ³⁺	-3245
		Ce ³⁺	-3200
		Pu ³⁺	-3235
		Bi ³⁺	-3480
		U ³⁺	-3205
		La ³⁺	-3145
		CO ₃ ²⁻	-1315
		S ²⁻	-1315
		SO ₃ ²⁻	-1295
		SO ₄ ²⁻	-1080
		CrO ₄ ²⁻	-950
		SeO ₄ ²⁻	-900
		SiF ₆ ²⁻	-930
		PtCl ₆ ²⁻	-685
		PdCl ₆ ²⁻	-695
		PO ₄ ³⁻	-2765

Табулированы экспериментальные энергии гидратации для двух- и трехзарядных ионов (кДж/моль).

(a) Сравните их с рассчитанными по модели Борна, выявите и обсудите тенденции для отклонений от нее, сопоставьте с известными тенденциями для однозарядных ионов.

(b) Найдите сведения о растворимости пяти любых солей, включающих какие-либо из этих ионов. Дайте оценки энергий кристаллической решетки, сравните эти величины с энергиями сольватации: есть ли корреляция, с чем могут быть связаны отклонения от нее?

Некоторые данные для расчета энергий кристаллической решетки есть здесь:

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/sprav/solid.pdf>

[15] *J Chem Soc Faraday Trans*,
87 (1991) 2995 - 2999

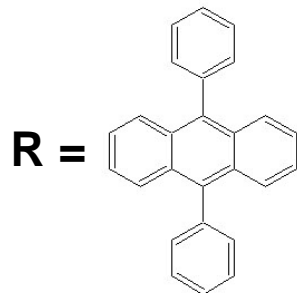
20

Для двух последовательных редокс-превращений фторированного фуллерена в дихлорэтано экспериментально определены следующие стандартные потенциалы в дифенилантрациеновой шкале :



(a) Рассчитайте стандартный потенциал системы $\text{C}_{60}\text{F}_{48}/\text{C}_{60}\text{F}_{48}^{2-}$ в ацетонитриле, в той же шкале, предполагая ее независимой от природы растворителя.

(b) Дайте оценку смещения равновесного потенциала системы сравнения ($\text{R}/\text{R}^{\cdot-}$) при указанной замене растворителя.



21

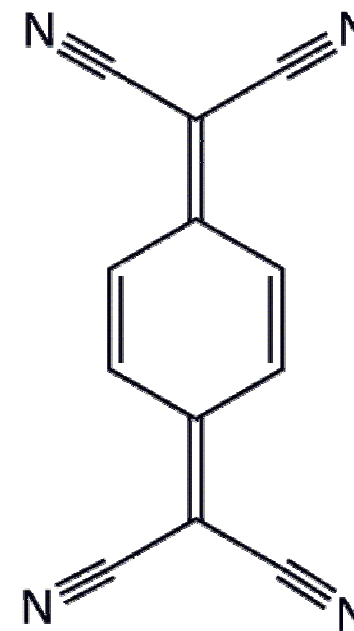
Приведены равновесные потенциалы для двух органических редокс пар (В, шкала AgCl|Ag):



Аналогичные редокс-превращения TCNQ происходят в составе комплекса $[\text{Lu}(\text{III})_2(\text{TCNQ})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$.

При этом равновесные потенциалы, соответственно:

0.538 **0.250**



TCNQ

(тетрацианохинодиметан)

- (a) Оцените константу устойчивости комплекса по последней ступени.
- (b) Оцените равновесные потенциалы обеих систем на основе свободного TCNQ в метаноле.
- (c) Оцените смещение потенциала элеткрода сравнения при переходе от водной к метанольной среде.

22,23

Для комплексов Ni(2+) с этилендиамином (en) и глицином (gly) ступенчатые константы устойчивости в растворе 3 М LiClO₄ и 25 С составляют:

logK:	В воде		В смеси воды с диоксаном (мол.доля 0.2)	
	L=en	L=gly	L=en	L=gly
NiL	7.87	5.74	8.54	6.47
NiL ₂	6.66	4.96	7.35	5.73
NiL ₃	4.65	3.74	5.38	4.65

(a) Рассчитайте стандартные потенциалы систем NiL/M, NiL₂/M и NiL₃/M для водных растворов (один участник исследует en, другой glu).

(b) Определите границу интервала pH, в котором в растворе 0.1 М Ni(NO₃)₂ в присутствии 0.1М L не образуется гидроксид никеля.

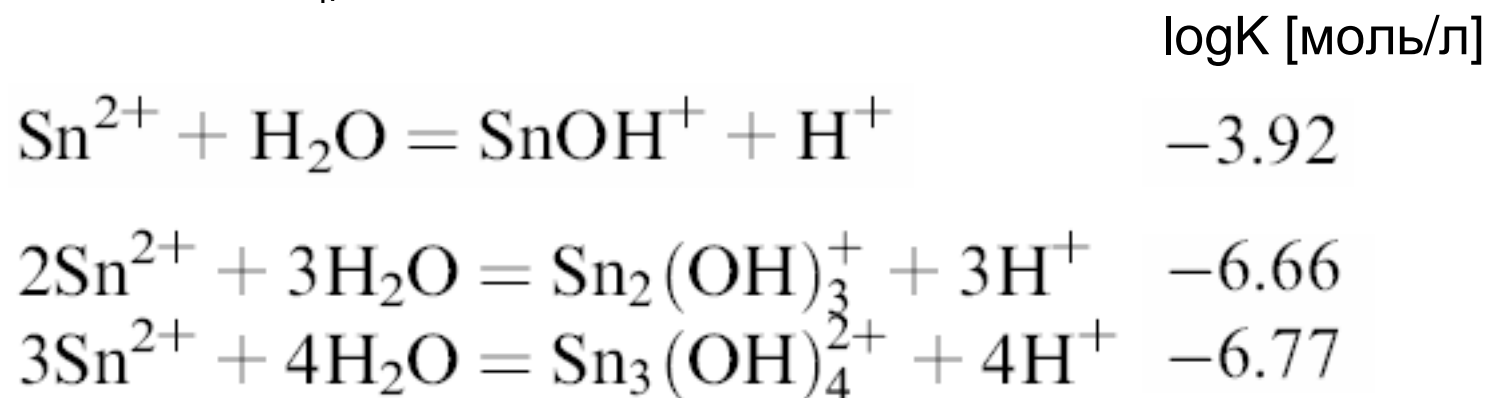
(A) Используя данные [1] или [2], оцените стандартный потенциал системы Ni(2+)/Ni для указанной смеси с диоксаном.

(B) Используя результат (A), рассчитайте стандартные потенциалы систем NiL/M, NiL₂/M и NiL₃/M для указанной смеси с диоксаном и сравните результаты (a) и полученные величины.

22,23

В таблицах стандартных потенциалов обычно отсутствуют сведения о равновесиях с участием гидроксокомплексов олова.

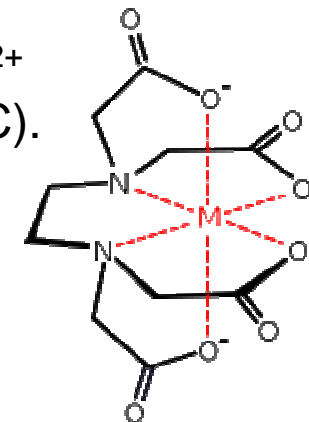
(а) Постройте диаграмму Пурбэ для олова с учетом образования этих комплексов, константы устойчивости которых (на фоне 3 М NaClO_4) таковы:



(b) Предложите восстановители, которые можно использовать для получения металлического олова из соединений Sn(II) при pH 1, 8 и 12.

25

Приведены константы устойчивости комплексов катионов M^{2+} с этилендиаминтетраацетатом (EDTA), ионная сила 0.1, 20 C).



$\log K$ [моль/л]

Ba ⁺⁺	7.9
Sr ⁺⁺	8.7
Mg ⁺⁺	8.9
Ca ⁺⁺	10.7
Mn ⁺⁺	13.8
Cd ⁺⁺	16.4
Zn ⁺⁺	16.4
Pb ⁺⁺	17.9
Cu ⁺⁺	18.7

(a) До каких значений pH можно избежать образования гидроксидов $M(OH)_2$ в растворах, в которые введено 0.01 M $M(NO_3)_2$ и 0.01M Na_4EDTA ?

(b) Какова должна быть концентрация Na_4EDTA при концентрации 0.01 M $Cu(NO_3)_2$ для того, чтобы медный электрод в таком растворе вел себя как неблагородный металл?

26

Табулированы данные по активности воды в растворах солей разной моляльности m .

(a) Рассчитайте с использованием этих данных зависимости коэффициентов активности от концентрации и сопоставьте их со справочными данными о коэффициентах активности.

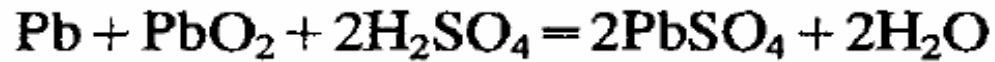
(b) Проанализируйте различия параметра «а», полученного аппроксимацией зависимостей коэффициентов активности от концентрации уравнением Дебая-Хюккеля. Соответствуют ли они различиям ионных радиусов катионов в трех хлоридных растворах?

m	CaCl_2	m	NaCl	KCl
0,1	0,99540	0,1	0,99664	0,99666
0,2	0,99073	0,2	0,99336	0,99344
0,3	0,98590	0,3	0,99009	0,99025
0,4	0,98086	0,4	0,98682	0,98709
0,5	0,97552	0,5	0,98355	0,98394
0,6	0,96998	0,6	0,98025	0,98078
0,7	0,96423	0,7	0,97692	0,97763
0,8	0,95818	0,8	0,97359	0,97448
0,9	0,95174	0,9	0,97023	0,97133
1,0	0,94504	1,0	0,96686	0,96818
1,2	0,93072	1,2	0,9601	0,9619
1,4	0,91521	1,4	0,9532	0,9556
1,6	0,8986	1,6	0,9461	0,9492
1,8	0,8808	1,8	0,9389	0,9428
2,0	0,8618	2,0	0,9316	0,9364
2,5	0,8091	2,2	0,9242	0,9299
		2,4	0,9166	0,9234
		2,6	0,9089	0,9169
		2,8	0,9011	0,9103
		3,0	0,8932	0,9037
		3,2	0,8851	0,8971
		3,4	0,8769	0,8904
		3,6	0,8686	0,8837
		3,8	0,8600	0,8770
		4,0	0,8515	0,8702
		4,2	0,8428	0,8634
		4,4	0,8339	0,8566
		4,6	0,8250	0,8498
		4,8	0,8160	0,8429

[21] R. A. ROBINSON, R. H. STOKES. *ELECTROLYTE SOLUTIONS*. London, BUTTERWORTHS, 1959, pp.550, 552.

27

В свинцовом аккумуляторе протекает следующая суммарная реакция:



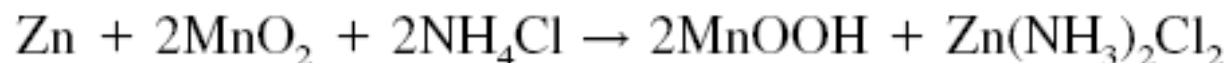
(a) Используйте коэффициенты активности воды, приведенные для растворов серной кислоты разной моляльности m , для расчета коэффициентов активности по уравнению Робинсона-Стокса.

(b) Сравните зависимости ЭДС в указанной системе от концентрации сернокислого электролита, полученные на основе результатов (a) и при использовании справочных данных о коэффициентах активности.

m	H_2SO_4
50,0	0,00220
52,0	0,001855
54,0	0,001585
56,0	0,001355
58,0	0,001168
60,0	0,001010
62,0	0,000882
64,0	0,000774
66,0	0,000684
68,0	0,000606
70,0	0,000537
72,0	0,000480
74,0	0,000430
76,0	0,000387

[21] R. A. ROBINSON, R. H. STOKES. *ELECTROLYTE SOLUTIONS*. London, BUTTERWORTHS, 1959, pp.550, 552.

В элементе Лекланше (Leclanche) протекает следующая суммарная реакция:

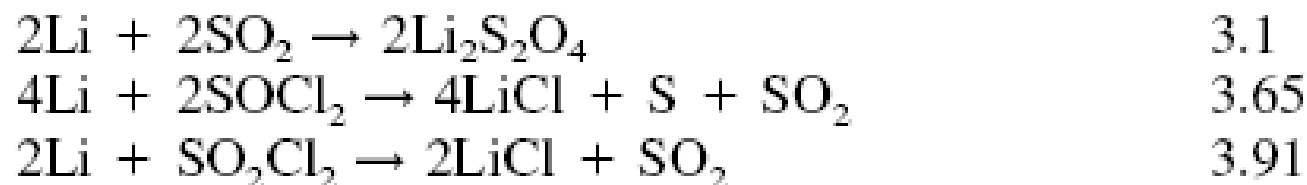


При варьировании состава электролита экспериментально найдены следующие значения напряжения на этом элементе (В) в отсутствие токовой нагрузки:

5 M NH ₄ Cl, 0.1 M ZnCl ₂	-1.140
5 M NH ₄ Cl, 0.5 M ZnCl ₂	-1.097
5 M NH ₄ Cl, 1.0 M ZnCl ₂	-1.090
5 M NH ₄ Cl, 2.0 M ZnCl ₂	-1.059

- (a) Оцените величины pH для перечисленных растворов.
- (b) Оцените произведение растворимости аммиачно-хлоридного соединения цинка.
- (c) Рассчитайте ЭДС элемента для перечисленных растворов. Почему эти величины отличаются от бестоковых напряжений?

Литиевые батарейки часто содержат жидкий SO_2 , тионилхлорид SOCl_2 или сульфурилхлорид SO_2Cl_2 , которые одновременно являются растворителями и электроактивными веществами. При этом величины ЭДС (В) для протекающих суммарных реакций в стандартных условиях составляют:



(a) Диэлектрические проницаемости жидкого SO_2 и тионилхлорида составляют ~ 12 и ~ 9 соответственно. Оцените не известную надежно из эксперимента диэлектрическую проницаемость сульфурилхлорида.

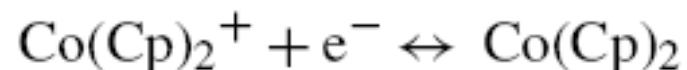
(b) Рассчитайте стандартный потенциал редокс-системы $\text{SO}_2/[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ в среде жидкого SO_2 из справочного значения для той же системы в воде и сравните полученную величину с той, которой отвечает указанная ЭДС для первой реакции.

Табулированы рассчитанные двумя способами величины скачков потенциала на границах вода/неводный растворитель.

Water	0
Acetone	-0.56 (-0.55)
DMF	-0.63 (-0.63)
DMSO	-0.62 (-0.61)
ET	-0.45 (-0.45)
MET	-0.28 (-0.28)
AN	[-0.36]

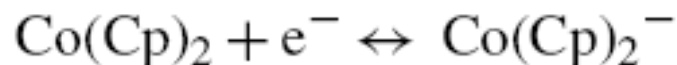
DMF – диметилформаид, DMSO – диметилсульфоксид, ET – этанол, MET – метанол, AN - ацетонитрил

(a) Для кобальтоценовой (кобальт-бисциклопентадиенил, $\text{Co}(\text{Cp})_2$) редокссистемы



равновесный потенциал в водной среде составляет -1.155 В по хлорсеребряному электроду в насыщенном растворе KCl. Чему будут равны в той же шкале и при тех же концентрациях реагентов равновесные потенциалы в остальных растворителях?

(b) Оцените разности равновесных потенциалов во всех перечисленных растворителях для указанной выше системы и системы



31

Для ферроценовой (железо-бисциклопентадиенил, Fc) редокс-системы Fc/Fc⁺ экспериментально найдены следующие величины равновесных потенциалов (В) относительно электрода сравнения 0.01М Ag(ClO₄)₂/Ag в тех же растворителях:

MeCN	ацетонитрил	0.545
H ₂ O	вода	0.409
HCONH ₂	формаид	0.468
MeOH	метанол	0.570
EtOH	этанол	0.673
DMSO	диметилсульфоксид	0.523
DMF	диметилформаид	0.526
MeNO ₂	нитрометан	0.472
PC	пропиленкарбонат	0.446
Me ₂ CO	ацетон	0.531

(а) Оцените энергии сольватации Fc⁺ в каждом из растворителей и сопоставьте их с рассчитанными по Борну.

(b) В каких из указанных растворителей можно применять ферроценовую шкалу потенциала как универсальную?

30,31

(А) Для ацетона, DMF, DMSO и обоих спиртов рассчитайте потенциалы в «водной» шкале хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl, используя данные в задаче 30.
(В) Найдите разности потенциалов Fc/Fc⁺ и Co(Cp)₂/Co(Cp)₂²⁺ в этих растворителях.

Для обессоливания воды используется мембранная очистка. Из данных по проницаемости различных мембран определены радиусы гидратированных ионов (нм).

Li ⁺	0.340 0.382	F ⁻	0.350
NH ₄ ⁺	0.331	Cl ⁻	0.324 0.332
Na ⁺	0.276 0.295 0.358 0.360	NO ₃ ⁻	0.335 0.340
Mg ⁺²	0.300 0.428 0.430	Br ⁻	0.330
Al ⁺³	0.470 0.480	PO ₄ ⁻³	0.335
K ⁺	0.201 0.232 0.275 0.331	SO ₄ ⁻²	0.300 0.375
Ca ⁺²	0.412 0.420	ClO ₄ ⁻	0.338
		I ⁻	0.300

(a) Сопоставьте эти величины со стоксовскими радиусами для сильно разбавленных растворов. Выявите совпадения и различия (обоих знаков). Какие особенности ионов благоприятствуют совпадению?

(b) Оцените число связанных с ионами молекул воды, которые переносятся вместе с ионом при движении в растворе и в разных мембранах.

Авторами цитируемой работы предложена следующая таблица соответствия разных шкал потенциалов (относительные величины в В) для ацетонитрильных растворов:

	Fe ⁺ /Fe	NHE	SCE	SSCE
Fe ⁺ /Fe	0	+ 630	+ 380	+ 384
NHE	- 630	0	- 250	- 246
SCE	- 380	+ 250	0	+ 4
SSCE	- 384	+ 246	- 4	0

(a) Поясните расчетом причину различий шкал SCE (saturated calomel electrode, в насыщенном растворе KCl) и SSCE (sodium saturated calomel electrode, в насыщенном растворе NaCl).

(b) К какой температуре относятся приведенные данные для «водных» электродов сравнения?

(c) Определите изменение потенциала системы Fe/Fe⁺, определяемое сольватацией, при переходе от ацетонитрила к воде, и оцените скачок потенциала на границе ацетонитрил/вода.

В качестве стандартов в рН-метрии рекомендуются, среди прочих, такие буферные растворы (указана молярность компонентов):

Disodium hydrogen orthophosphate + potassium dihydrogen orthophosphate	Na_2HPO_4	0.025	(a) Рассчитайте значения рН и буферной емкости этих растворов.
	KH_2PO_4	0.025	
Disodium hydrogen orthophosphate + potassium dihydrogen orthophosphate	Na_2HPO_4	0.03043	(b) Постройте зависимости рН и буферной емкости от соотношения компонентов при одинаковой суммарной молярности 0.05 для фосфатной и карбонатной буферных смесей.
	KH_2PO_4	0.00869	
Sodium hydrogen carbonate + sodium carbonate	NaHCO_3	0.025	
	Na_2CO_3	0.025	

(c) Постройте зависимости ионной силы буферных растворов от соотношения компонентов при постоянной суммарной молярности 0.05.

(d) Постройте зависимость коэффициента активности хлорид-иона от концентрации NaCl в интервале 1 – 10 мМ для растворов, приготовленных в карбонатном буфере указанного в таблице состава.

Для осаждения гладких медных покрытий используются растворы солей меди с добавками этилендиамина (L). Равновесия в этих растворах описываются следующими константами:

		$\log \beta$
$\text{Cu}^+ + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^+$	β'_2	10.8
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{CuL}^{2+}$	β_1	10.7
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL}_2^{2+}$	β_2	19.9
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL}_3^{2+}$	β_3	19.0
$\text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LH}^+$	β_1^{H}	10.2
$\text{L} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LH}_2^{2+}$	β_2^{H}	17.7

В предположении о том, что протонированный лиганд не образует комплексов,

(a) рассчитайте граничное значение pH растворов, содержащих 0.01 М соли Cu^{2+} , в которых при общих концентрациях L от 0.001 до 0.1 М не образуется твердый гидроксид; то же для Cu^+ ;

(b) рассчитайте граничные значения потенциалов, при которых в указанных сериях растворов окажется термодинамически возможным образование металлической меди.

Это НЕ ступенчатые константы, в отличие от указанных выше из [18].

36

Измерены рН растворов сульфата ванадила
 $\text{VO}(\text{SO}_4)$, 25 С.

С, М	рН
0.500	2.60
.400	..
.250	2.85
.200	2.93
.100	3.12
.050	3.31
.040	..
.020	3.51
.010	3.69
.005	3.85
.004	..
.002	4.06
.001	4.22
.0005	4.35
.0004	..
.0002	4.60
.0001	4.70

(a) Оцените константу гидролиза при нулевой ионной силе.

(b) Определите концентрации добавок серной кислоты, необходимых для подавления гидролиза в растворах с концентрациями 0.0001, 0.001 и 0.01 М.

(c) Рассчитайте равновесные потенциалы для систем ванадил-ион/оксид V_2O_5 для составов растворов, определенных в (b).