

## **Инструкция**

*Почти все задачи требуют использования справочных данных, доступных в справочнике CRC и/или III томе Справочника химика под ред. Никольского. Если нужно оценивать размеры ионов или молекул - пользуйтесь общехимическими справочниками и/или структурными базами данных.*

*При использовании справочных данных, найденных в интернете, следует проявлять бдительность - они бывают неточны и даже ошибочны.*

*Не забывайте указывать температуру, для которой Вы нашли данные и произвели расчет. Если доступны данные для разных температур - то выбирайте температуру 25 С. При использовании справочных данных обращайтесь пожалуйста внимание на шкалу концентрации.*

*При использовании в расчетах модельных соотношений и их параметров - обязательно формулируйте неизбежные приближения и допущения.*

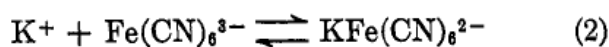
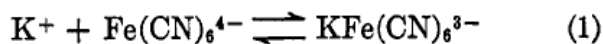
1. Рассчитать равновесный потенциал системы  $\text{CO}_2/\text{ацетат}$  (отсутствующий в подавляющем большинстве источников) для водного раствора с рН 5.5, находящегося в равновесии с воздухом при атмосферном давлении. Раствор приготовлен из смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$ , суммарная концентрация которых составляет 0.01 М.
2. Рассчитать стандартные потенциалы систем  $\text{In}(\text{OH})^{2+}/\text{In}$  и  $\text{In}(\text{OH})_2^+/\text{In}$  для водных растворов (отсутствующие в подавляющем большинстве источников) и построить диаграмму Пурбэ для индия с учетом этих равновесий. На примере одного из равновесий оценить различия границ на диаграмме при построении этих границ с учетом и без учета коэффициентов активности.
3. Построить диаграмму Пурбэ для марганца в растворах, содержащих, наряду с водой, ионами и кислородными соединениями марганца, добавку 1 мкМ ЭДТА (логарифмы константы устойчивости комплексов  $\text{Mn}(\text{II})$  и  $\text{Mn}(\text{III})$  с ЭДТА составляют ~14 и ~25 соответственно). На примере одного из равновесий оценить различия границ на диаграмме при построении этих границ с учетом и без учета коэффициентов активности.
4. Рассчитать рН и эквивалентную электропроводность воды, находящейся в равновесии с воздухом при атмосферном давлении. Оценить минимальную концентрацию  $\text{NaCl}$ , при которой в растворе на основе такой воды можно определять подвижности ионов натрия и хлорида с точностью до 1%.
5. Рассчитать (в рамках модельных представлений о сольватации и ион-ионных взаимодействиях) температурные зависимости равновесных потенциалов для систем  $\text{H}^+/\text{H}_2$  и  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  в растворах 0.01 М  $\text{HCl}$ . Расматривать интервал температур, отвечающий жидкому состоянию растворов при атмосферном давлении.
6. Предложить систему, которую можно использовать как электрод сравнения второго рода в цианидных растворах. Для выбранной системы рассчитать

потенциалы в шкале стандартного водородного электрода при концентрациях KCN 0.001 и 0.01 M. Дать оценки возможных смещений потенциала предложенного электрода сравнения при его функционировании в контакте с воздухом.

7. Известны константы внешнесферной ассоциации (первая ступень) [(J. Phys. Chem. 71 (1967) 2016)]:

**Table III: Variation of Ion Association Constants  $K$  for Equilibria 1 and 2 with Temperature**

Temperature, °C	9.9	15.0	25.0	35.0	40.0	45.0
Equilibrium 1 ( $1.00 \times 10^{-3} M$ $K_4Fe(CN)_6$ )	88.9	94.0	101	...	102	103
Equilibrium 2 ( $1.25 \times 10^{-3} M$ $K_3Fe(CN)_6$ )	16.1	18.2	17.6	18.6	...	18.9



Сопоставить эти экспериментальные величины с рассчитанными по уравнению Фуосса, сформулировать возможные причины различий собственно величин и температурных зависимостей. Рассчитать зависимости удельной электропроводности растворов  $K_3Fe(CN)_6$  и  $K_4Fe(CN)_6$  от концентрации при 25 C.

8. Рассчитать стандартные энергии и теплоты образования амальгам щелочных металлов по данным о стандартных потенциалах систем  $M^+/M(Hg)$  [Pure Appl. Chem. 57 (1985) 69], приведенным в шкале стандартного водородного электрода:

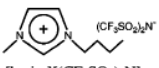
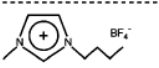
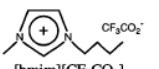
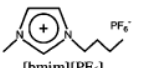
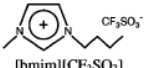
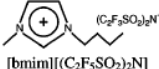
M = Li	M = Na	M = K
Стандартные потенциалы, В (25 C)		
-2.195 В	-1.959 В	- 1.975 В
Температурные коэффициенты, мВ/К		
-0.703	-1.143	-1.623

Построить зависимости равновесных потенциалов этих систем от концентраций соответствующих хлоридов MCl во всем доступном интервале, определяемом растворимостями.

9. Рассчитать зависимость равновесного потенциала системы Fe(VI)/Fe(III) (она рассматривается как перспективная для разработки аккумуляторов) от концентрации KOH. Сопоставить с аналогичными зависимостями для потенциалов кислородных редокс-систем. В каком растворе оптимально

- (а) реализовывать аккумулятор (с учетом как минимизации выделения кислорода, так и обеспечения не слишком низкой электропроводности)?
- (б) получать Fe(VI) озонированием?

10. <По индивидуальному заказу>. Приведены табулированные в [J. Phys. Chem. B **2006**, *110*, 19593-19600] данные о вязкости ( $\eta$ ), коэффициентах диффузии ионов ( $D$ ) и электропроводности по данным резистометрии и (косвенно) ЯМР для серии ионных жидкостей на основе bmim (30 C).

Entry	RTLs	$T_g$ /°C	$T_m$ /°C	$\rho$ /gcm <sup>-3</sup>	$M/10^{-3}$ molcm <sup>-3</sup>	$\eta$ /mPas	$D_+$ /10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_-$ /10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$\sigma/10^{-3}$ Scm <sup>-1</sup>	$A_{imp}$ /Scm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$A_{imp}/A_{NMR}$ /-	$C_{eff}/10^{-3}$ molcm <sup>-3</sup>
1	 [bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N	-87	-3	1.43	3.42	40	3.4	2.6	4.6	1.4	0.61	2.1
2	 [bmim][BF <sub>4</sub> ]	-83		1.20	5.30	75	1.8	1.8	4.5	0.85	0.64	3.4
3	 [bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	-78		1.21	4.81	58	2.2	1.9	3.8	0.80	0.52	2.5
4	 [bmim][PF <sub>6</sub> ]	-77	10	1.37	4.80	182	0.89	0.71	1.9	0.40	0.68	3.3
5	 [bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	-82 <sup>a</sup>	17	1.29	4.49	64	2.2	1.6	3.6	0.80	0.57	2.6
6	 [bmim][(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	-84		1.51	2.91	87	1.6	1.1	1.9	0.64	0.63	1.8

Статические диэлектрические проницаемости всех жидкостей близки к 12 (см. [J. Phys. Chem. B **112** (2008) 4854] и аналогичные работы). Оценить константы ионной ассоциации по приведенным экспериментальным данным и сравнить их с рассчитанными по уравнению Фуосса. Для жидкости **5** провести также сопоставление с данными для раствора в дихлорметане при бесконечном разбавлении [J. Chem. Eng. Data **53** (2008) 1528]: эквивалентная электропроводность 129.6 См\*см<sup>2</sup>/моль, константа ассоциации 11.6\*10<sup>4</sup> л/моль (25 C). Для ионов, устойчивых в воде, сопоставить с доступными данными по ионным электропроводностям в водных растворах. Сформулировать общие тенденции для отклонения эксперимента от уравнений Стокса и Фуосса: есть ли качественное различие таких отклонений для ионных жидкостей и растворов в молекулярных растворителях; каковы в двух этих случаях тенденции для отличий эффективного размера ионов от реального.