

1

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

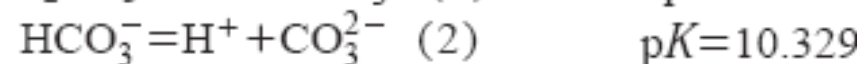
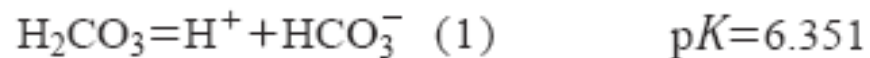
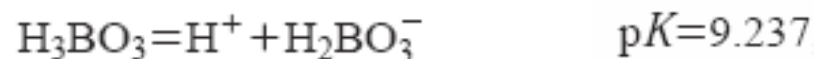
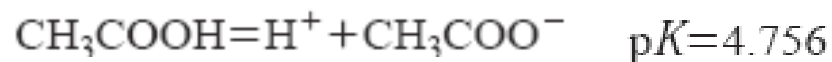
зависимостью коэффициентов активности от концентрации?

- (a) Найти справочные данные по коэффициентам активности; оценить параметры второго и третьего приближений Дебая-Хюккеля, описывающие зависимость от концентрации.
- (b) Используя уравнение Робинсона-Стокса и данные из таблицы, оценить модельно параметр C для третьего приближения и сравнить его с найденным эмпирически.
- (c) Прокомментировать причины обнаруженных различий.

J Electron Spectr Rel Phenom
177 (2010) 168 - 180

2

Равновесия, используемые для реализации типичных буферных растворов, и отвечающие им константы равновесия (25 С, 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).

3

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

- Определить параметры второго и третьего приближений Дебая-Хюккеля для этих систем.
- Проанализировать величины параметра «а» с учетом геометрии молекул растворителей.
- Проанализировать величины параметра «С» в рамках подхода Робинсона-Стокса.

4

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

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

(b) Рассчитать стадийные константы гидролиза иона Cu^{2+} и определить соотношение разных гидроксокомплексов в водном растворе 0.01 M NaOH и суммарной концентрации соединений меди 0.0001 M.

Все при 25 C.

Species	$\Delta_f G^\circ$ (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

5

Для комплексов Ni(2+) с этилендиамином (en) и глицином (gly) ступенчатые константы устойчивости в растворе 3 M LiClO₄ при 25 C 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) Рассчитать соотношения разных сосуществующих ионов в растворах 0.001 M Ni(NO₃)₂ + 0.001M L + 0.01 M NaNO₃, приготовленных в воде и в смеси воды с диоксаном.

(b) Определить границу интервала pH, в котором в водном растворе указанного состава не образуется гидроксид никеля.