

1

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

Виталий

$x_{(\text{THF}/\text{DO})}$	ε	$\rho \times 10^{-3} \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$		$\eta \times 10^2 \text{ (Poise)}$	$\Lambda_0 \times 10^4 \text{ (S m}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
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

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

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

$c \times 10^4$ (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.

[1] *Phys Chem Liquids*,
45 (2007) 67-77

2

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
$1/2A^\infty \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	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						

$x_{DO} = 0.1698$	
$\tilde{m} \cdot 10^3$	$A, \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1};$
mol kg ⁻¹	
0.10617	17.453
0.20411	13.790
0.32776	11.465
0.46822	9.992

АНТОН

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

3

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 .

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

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

Слава

4

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

Вода		1:1 (мас.)		1:9 (мас.)		25 C
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) Оцените константу ионной ассоциации, позволяющую объяснить выявленные различия

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

Володя

[4] *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 сравните 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 [5] 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

Илья

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