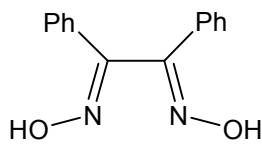
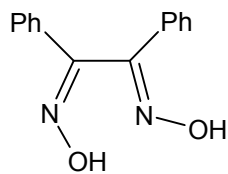


Задача 6 (автор Гармаш А.В.).

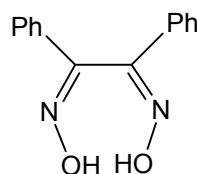
1.



α -форма – анти,

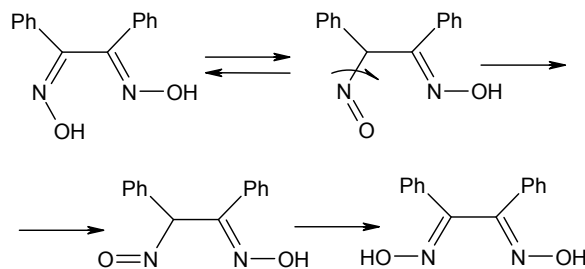


γ -форма - амфи,



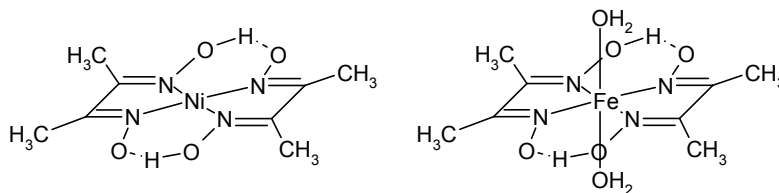
β -форма - син.

2. Для γ -формы механизм имеет вид:



Для β -формы протекает через 2 последовательные стадии.

3.



4. Коэффициент распределения равен отношению общих *концентраций* никеля в органической и водной фазах:

$$D = c_{(o)}/c_{(в)}$$

Степень извлечения никеля равна отношению *количеств*

$$R = n_{(o)}/(n_{(o)}+n_{(в)}) = c_{(o)}V_{(o)}/(c_{(o)}V_{(o)} + c_{(в)}V_{(в)}) = 1 / (1+V_{(в)}/DV_{(o)}) (=0.95)$$

Отсюда

$$D = 190$$

5. Обозначим общие концентрации ДМГ (H_2D) и никеля как $c(R)$ и $c(Ni)$. При этом все концентрации в органической фазе будем помечать индексом (o), а в водной — индексом (в). Будем исходить из допущения, что $c(R) \gg c(Ni)$, поскольку именно при этом условии степень извлечения никеля максимальна. Имеем (все равновесные концентрации без индексов означают концентрации в водной фазе):

$$c(Ni)_{(o)} = [Ni(HD)_2]_{(o)}, \quad (1)$$

$$c(Ni)_{(в)} = [Ni(HD)_2] + [Ni^{2+}] \quad (2)$$

$$c(R)_{(o)} = [H_2D]_{(o)} + 2 [Ni(HD)_2]_{(o)} \approx [H_2D]_{(o)} \quad (3)$$

$$c(R)_{(в)} = [H_2D] + [HD^-] + [D^{2-}] + 2 [Ni(HD)_2] \approx [H_2D] + [HD^-] + [D^{2-}] \quad (4)$$

$$c(R) (= 0.1) = c(R)_{(o)} + c(R)_{(b)} \quad (5)$$

(поскольку по условию объемы фаз равны)

Степень извлечения никеля равна

$$R (=0.99) = c(Ni)_{(o)}/c(Ni) = c(Ni)_{(o)}/(c(Ni)_{(o)} + c(Ni)_{(b)}) \quad (6)$$

его коэффициент распределения

$$D(Ni) = c(Ni)_{(o)}/c(Ni)_{(b)} = [Ni(HD)_2]_{(o)}/([Ni(HD)_2] + [Ni^{2+}]) = 1: (1/R - 1) = 99 \quad (7)$$

а константа распределения комплекса Ni(HD)₂

$$K_D = [Ni(HD)_2]_{(o)}/[Ni(HD)_2] = 200 \quad (8)$$

Отсюда

$$K_D/D = 1 + [Ni^{2+}]/[Ni(HD)_2] \quad (9)$$

и

$$[Ni(HD)_2] = 0.98 [Ni^{2+}] \quad (10)$$

Подставляем это соотношение в выражение константы устойчивости комплекса:

$$\beta_2 = [Ni(HD)_2]/[Ni^{2+}][HD^-]^2 (=5.0 \cdot 10^{17}) \quad (11)$$

и получаем

$$[HD^-] = 2.0 \cdot 10^{-9} \quad (12)$$

Из выражений констант кислотности H₂D

$$[H_2D] = [HD^-] \cdot [H^+]/K_{a1} \quad (13)$$

$$[D^{2-}] = [HD^-] \cdot K_{a2}/[H^+] \quad (14)$$

Константа распределения диметилглиоксима равна

$$K_{DR} = [H_2D]_{(o)}/[H_2D] \quad (15)$$

Подставляем (13) - (15) в (3) - (4) и далее в (5) и выражаем [HD⁻]:

$$[HD^-] = c(R)/\{1 + K_{DR}(1 + [H^+]/K_{a1} + K_{a2}/[H^+])\}$$

Решая это уравнение, находим [H⁺] = 1.3 · 10⁻³ и pH = 2.88.