

Свойства конденсированных ионных систем и их влияние на строение электрохимических межфазных границ

1. Найдите свободную энергию сольватации и энтальпию сольватации отдельных ионов и электролита LiCl при температуре 298 К. Диэлектрическая постоянная воды 78.3. Радиус катиона 0.07 нм. Радиус аниона 0.18 нм. Производная диэлектрической постоянной по температуре при постоянном давлении -0.36 K^{-1} .

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (2.3.5)$$

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}\right). \quad (2.3.7)$$

2. Водные растворы сахара и KNO_3 изотоничны при концентрациях 1.00 и 0.60 М соответственно. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации и константу диссоциации KNO_3 . Почему один из этих результатов (и какой именно) является приближенным?

$$\Delta p = \frac{p_0 M_0}{1000} c, \quad (1.1.3)$$

$$i = 1 + \alpha(v - 1). \quad (1.2.1)$$

$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.2.2)$$

3. Коэффициент диффузии иона лития в водном растворе при 25°C составляет $1.03 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Рассчитайте коэффициенты диффузии лития в ацетонитриле (вязкость $0.89 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), формамиде (вязкость $3.34 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) и этиленгликоле (вязкость $16.1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$). Сформулируйте условие, при котором сравнительный анализ на основе уравнения Стокса-Эйнштейна имеет смысл. Отклонений какого знака следует ожидать при нарушении этого условия? Какие дополнительные отклонения рассчитанных коэффициентов диффузии от наблюдаемых могут возникать в смесях воды и органических растворителей?

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}. \quad (4.5.10)$$

4. При каком соотношении зарядов электродов в растворах 1,1-электролита в воде и метаноле окажутся равны потенциалы внешней плоскости Гельмгольца?

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{-q_2}{2A\sqrt{c}}. \quad (7.12.16)$$

$$A = \sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon}$$

Домашнее задание для желающих. Условие применимости теории Дебая-Хюккеля в части распределения электростатического потенциала вокруг центрального иона состоит в том, что в сфере с дебаевским радиусом κ^{-1} число противоионов $N \gg 1$. Ответьте интуитивно: это условие лучше выполняется для разбавленных или концентрированных растворов? Затем выразите N для симметричного электролита и проведите оценки для 1,1-электролита в воде для обоснования интуитивного заключения.

Обязательное домашнее задание

Проведите поиск данных и расчеты для электролита

.

При выполнении задания встретились следующие проблемы

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

	катион		анион	Как получен результат
Кристаллографический радиус				
Стоксовский радиус				
Борновская энергия сольватации				
Числа переноса				
	Свойства раствора			
Верхний предел концентрации, при которой можно использовать первое приближение теории Дебая-Хюккеля				
Коэффициенты активности при концентрациях раствора, М	Первое приближение	Второе приближение	Эксперимент	
0.0001				
0.001				
0.01				
0.1				