

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

1. Найдите свободную энергию сольватации и энталпию 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 KNO₃ изотоничны при концентрациях 1.00 и 0.60 М соответственно. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации и константу диссоциации KNO₃. Почему один из этих результатов (и какой именно) является приближенным?

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

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

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

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 мПа·с), формамиде (вязкость 3.34 мПа·с) и этиленгликоле (вязкость 16.1 мПа·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?

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

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

Домашнее задание для желающих. Условие применимости теории Дебая-Хюкеля в части распределения электростатического потенциала вокруг центрального иона состоит в том, что в сфере с дебаевским радиусом κ^{-1} число противоионов $N >> 1$. 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			
	<i>Свойства раствора</i>		
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			