

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

1а. Одним из условий применимости теории Дебая-Хюккеля является следующее: $|U_{12}| < kT$, (U_{12} - энергия взаимодействия ионов 1 и 2 при расстоянии между их центрами R при максимальном сближении (сумма радиусов, $r_1 + r_2$). В предположении о кулоновской природе взаимодействия ($U_{12} = z_1 z_2 e^2 / 4 \pi \epsilon_0 \epsilon (r_1 + r_2)$) получите условие применимости для $(r_1 + r_2)$ и проверьте его выполнимость в водных растворах при комнатной температуре ($\epsilon = 78$) для 1-1, 1-2 и 2-2 электролитов с различными размерами ионов. Более или менее жестким будет становиться это условие с ростом температуры? С ростом давления? В каком растворителе (при постоянных температуре и давлении) условие будет выполняться наилучшим образом?

1б. Для одного из ответов в задаче 1а целесообразна независимая оценка ионных радиусов, определяющих условие максимального сближения. Предполагая, что эти величины близки к стоксовским радиусам и используя справочные данные по коэффициентам диффузии, найдите электролиты, для которых в водных растворах при 25°C условие применимости заведомо выполняется. Динамическая вязкость воды составляет в этих условиях 0.89 мПа·с.

Домашнее задание для желающих. Еще одно условие применимости теории Дебая-Хюккеля в части распределения электростатического потенциала вокруг центрального иона состоит в том, что в сфере с дебаевским радиусом k^{-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.

2. Коэффициент диффузии иона лития в водном растворе при 25°C составляет $1.03 \cdot 10^{-9}$ м²/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?

3а. При каком соотношении зарядов электродов в растворах 1,1-электролита в двух разных растворителях окажутся равны потенциалы внешней плоскости Гельмгольца?

3б. Емкости двойного слоя на ртутном электроде в растворе 10 mM NaF при потенциале нулевого заряда составляет 13.15 мКФ/см², при смещении потенциала на ~ 0.3 В в сторону более отрицательных значений (заряд электрода -4.5 мККл/см²) емкость достигает 19.3 мКФ/см², а при дальнейшем смещении в том же направлении (на ~ 0.6 В от точки нулевого заряда, заряд электрода -11.2 мККл/см²) снижается до 16.1 мКФ/см². Рассчитайте емкость плотного слоя при всех трех указанных зарядах электрода и оцените в рамках модели плоского конденсатора диэлектрическую проницаемость в плотной части двойного слоя. Толщину плотной части примите равной размеру молекулы воды (~ 0.3 нм).

3с. Используя емкость плотной части двойного слоя при нулевом заряде поверхности, рассчитанную в задаче 3б, в рамках модели Грэма рассчитайте емкости двойного слоя на ртутном электроде в 1 и 100 mM растворах поверхностно-неактивного 1,1-электролита.

Домашнее задание

Я,, в электрохимической лотерее выиграл право на поиск данных и проведение расчетов для электролита $\text{LaFe}(\text{CN})_6$.

При выполнении задания встретились следующие проблемы

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