

Свойства конденсированных ионных систем

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 сахарозы 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?

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

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

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

3. Коэффициент диффузии иона лития в водном растворе при 25°C составляет $1.03 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{s}$. 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. Найдите эквивалентные электропроводности раствора 0.01 М LiCl в воде и метаноле при температуре 298 К. Диэлектрические постоянные этих растворителей составляют 78.3 и 32.6, вязкости – 0.89 и 0.55 мПа·с соответственно. Предельное значение эквивалентной электропроводности в воде $115 \cdot 10^{-4}$, в метаноле $91 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_g + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}, \quad (4.6.10)$$

\downarrow \rightarrow

$$4,124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г} \cdot \text{экв}} \cdot \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \cdot \frac{\text{К}^{1/2}}{(\text{г} \cdot \text{экв}/\text{л})^{1/2}} \right] \quad 8,204 \cdot 10^5 \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \left[\left(\frac{\text{г} \cdot \text{экв}}{\text{л}} \right)^{-1/2} \text{К}^{3/2} \right]$$

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 k^{-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 | <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 | | | |