

Вводные замечания. Растворы электролитов. Сольватация.

- определение электрохимии
- особенности заряженных межфазных границ
- важнейшие физические явления в электрохимических системах
- **как и зачем 411 группе предлагается изучать этот предмет**
- классификация конденсированных ионных систем
- равновесные свойства растворителей и растворов
- электролитическая диссоциация, история вопроса
- сольватация ионов в полярных растворителях

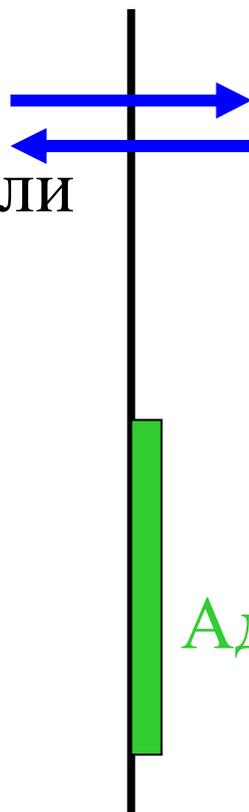
определение электрохимии

- *Электрохимия*—это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов).

Составляющие электрохимических систем
и важнейшие явления в них

электрод:

электронная или
смешанная
проводимость



Перенос электрона
(electron transfer)



Массоперенос

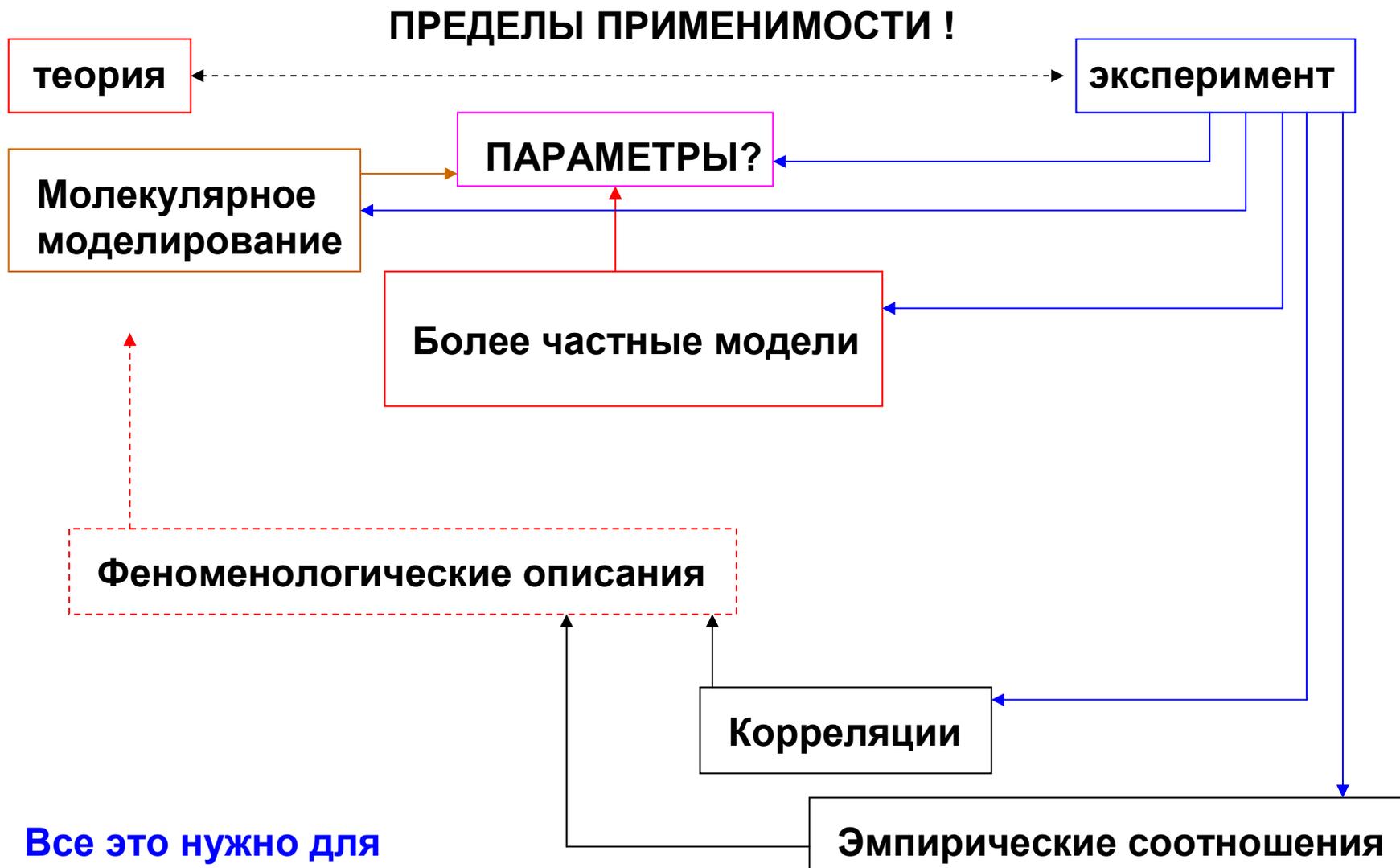
Адсорбция

Электролит:

ионная
проводимость

Межфазная
граница

Но на примере электрохимии можно понять общие принципы развития количественной науки для сложных систем



Все это нужно для реального прогнозирования

Конденсированные ионные системы

Полярные растворители

Растворы электролитов

- водные и другие протонные
- апротонные
 - низкомолекулярных веществ
 - полиэлектролитов

Расплавы

- высокотемпературные
 - неорганических солей (до ~1300 К)
 - оксидов (до ~2300 К)
- органические ионные жидкости (до 500 К)

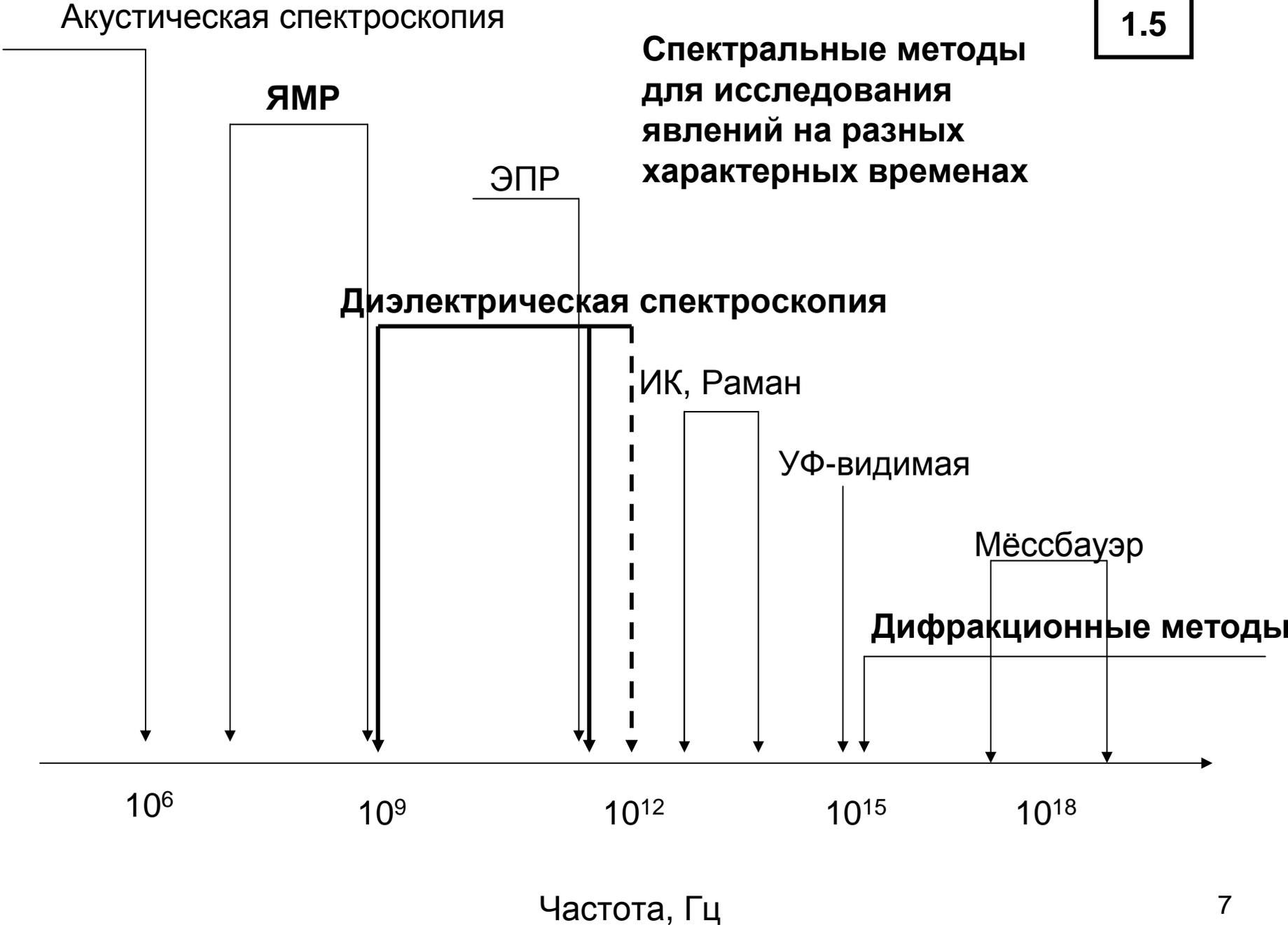
Полярные растворители

Свойства растворителей

- область устойчивости жидкого состояния
- область термодинамической устойчивости
(«окно» потенциалов)
- диэлектрическая проницаемость:
 - статическая (ϵ)
 - оптическая ($\epsilon_{оп}$ (ϵ_{∞}) ; n^2)
- время (времена) релаксации

Методы исследования полярных растворителей и растворов

**Спектральные методы
для исследования
явлений на разных
характерных временах**



Диэлектрическая проницаемость

- П.Дебай, 1912 ... (газ)

поляризация среды \leftrightarrow поляризуемость α и
дипольный момент μ молекулы

??? Упрощенное строение диэлектрика

??? Применимость приближений в широком интервале T

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

μ [1 D = 10^{-18} ед. СГС = $3.336 \cdot 10^{-30}$ Кл*м]

α [нм³]: ф-ла Клаузиуса-Мосотти $\alpha = a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$

Диэлектрическая релаксация

- П.Дебай, 1935

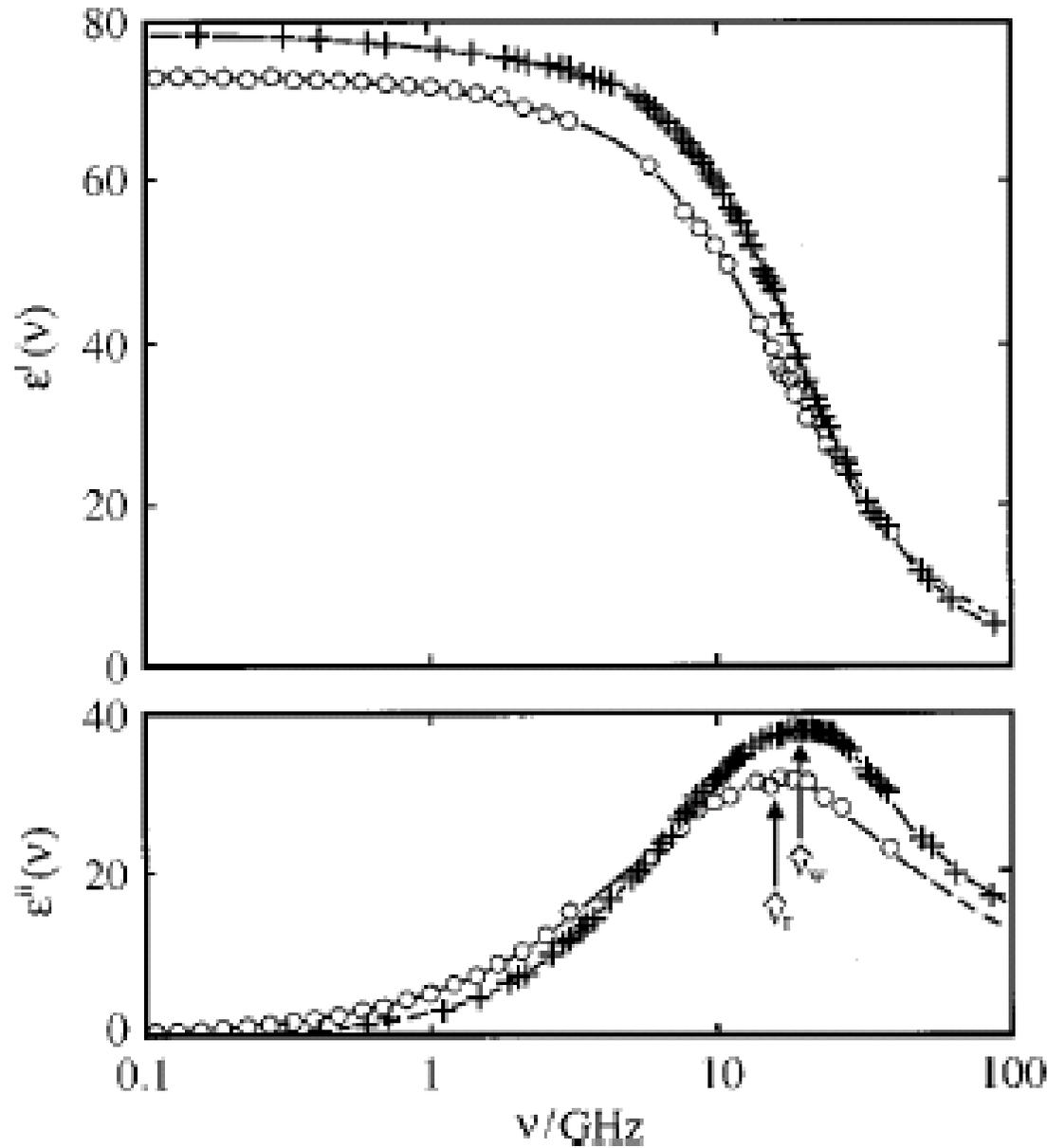
Поле спадает по закону $\exp(-t/\tau)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

n^2 (n – показатель преломления)

См. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков. М.: Изд-во ин. лит., 1960, глава 3

Оценка времени релаксации для Дебаевской жидкости:



1. Частота максимума мнимой части $\epsilon(\omega)$

2. Макроскопическая вязкость

$$\tau \sim \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

1.1 – 1.4

электролитическая диссоциация

- осмотическое давление
- давление пара над раствором
- крио- и эбулиоскопия
- тепловой эффект нейтрализации
- кислотно-основной катализ и электропроводность

М.Фарадей, 1833



Р.Клаузиус, 1857

С. Аррениус, 1887:

- спонтанная диссоциация при растворении
- неполная диссоциация
- применимость закона действующих масс

Закон разведения
В.Оствальда

Теория кислот и оснований
Я. Брэнстеда

Ионное произведение
воды (Ф.Кольрауш,
А.Гейдвайлер, 1894)

«акцепторные» и
«донорные» числа

Спектроскопические
методы

Но не ясны причины диссоциации



ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

Ион-дипольное —————> *Сольватация*

Ион-ионное -----> *Ионная ассоциация*

(Диполь-дипольное) -----> *(Агрегация растворителя)*

энергия кристаллической решетки

(определение: работа по превращению кристалла в ионный пар)

М. Борн, 1919: ионный кристалл, заряды ионов z_1 и z_2

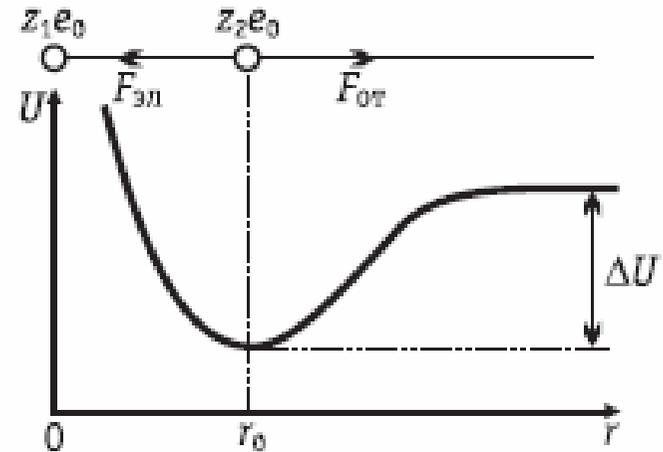
$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$

$$\Sigma F = -\frac{dU}{dr}; \quad \Sigma F(r_0) = 0$$

$$\Delta G_{\text{кр}} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Константа Моделунга

Равновесное межионное расстояние

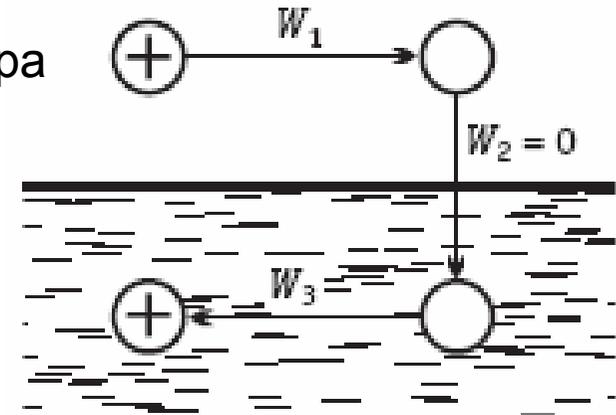


оценивается из данных
по сжимаемости

2.3

Метод циклов \longrightarrow Цикл Борна-Габер

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум, ϵ

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

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

2.4

Реальная и химическая энергии сольватации

$$\Delta G_s(\text{реальная}) = \Delta G_s(\text{химическая}) + z_i F \chi$$

- из термодинамического цикла

- масс-спектрометрия
(реперный ион H^+)

- исправленный Борн

- диэлектрическая полость

- пониженная ϵ

- форма иона

- оценки из энергий сольватации соли

- «молекулярные» расчеты

- энергии переноса

~0.1 В

для воды

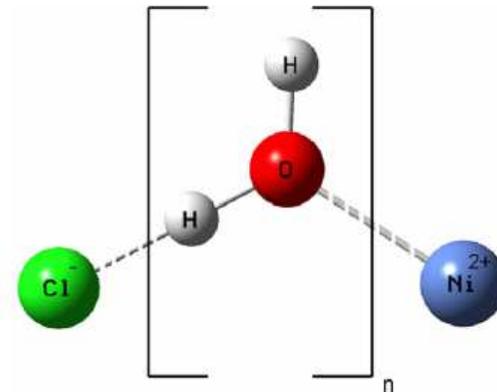
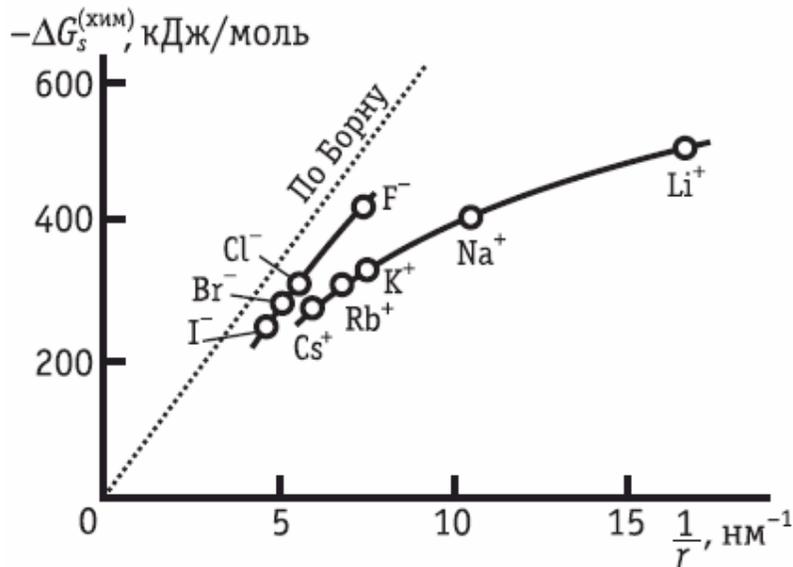


TABLE VIII. Standard intrinsic hydration free energies $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}$ of the alkali and halide ions calculated from MD simulations using reoptimized ion–solvent Lennard-Jones interaction parameter sets. The reported results correspond to hydration free energies $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}$ (including error estimates; Sec. II E) calculated at 298.15 K and constant pressure (NPT_s conditions; Sec. II C; 1 bar). The ion–solvent Lennard-Jones interaction parameters are those of sets L, M, and H together with the SPC water model (Ref. 73), or L_E, M_E, and H_E together with the SPC/E water model (Ref. 76) (Table I). The simulations were performed using the LS scheme with $N_S = 1024$. The evaluation of the correction terms ΔG_{cor} (Sec. II F) relied on $R_I = R_{\text{mean}}$. More details on these calculations can be found in supplementary material S2 (Ref. 161).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Set	$\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}$ [kJ mol ⁻¹]								
L	-526.5 ± 0.8	-420.4 ± 0.8	-348.9 ± 0.9	-325.1 ± 0.9	-302.0 ± 1.0	-434.8 ± 1.1	-310.1 ± 1.1	-282.6 ± 1.2	-245.3 ± 1.4
M	-501.2 ± 0.9	-395.7 ± 0.9	-323.1 ± 0.9	-300.7 ± 1.0	-277.4 ± 1.0	-458.4 ± 1.1	-334.6 ± 1.1	-308.0 ± 1.1	-270.5 ± 1.2
H	-475.2 ± 0.9	-370.4 ± 0.9	-298.8 ± 1.0	-275.5 ± 1.0	-251.8 ± 1.1	-484.6 ± 1.1	-359.6 ± 1.2	-333.0 ± 1.2	-295.4 ± 1.2
L _E	-525.2 ± 0.9	-420.0 ± 1.0	-348.0 ± 1.1	-325.3 ± 1.1	-301.9 ± 1.1	-433.4 ± 1.4	-309.5 ± 1.4	-282.6 ± 1.4	-244.8 ± 1.5
M _E	-500.6 ± 1.0	-395.4 ± 1.0	-322.4 ± 1.0	-300.4 ± 1.2	-276.4 ± 1.2	-458.2 ± 1.1	-333.4 ± 1.3	-306.7 ± 1.2	-269.3 ± 1.6
H _E	-475.1 ± 1.0	-369.8 ± 1.0	-298.5 ± 1.1	-275.4 ± 1.3	-252.0 ± 1.4	-484.3 ± 1.2	-358.7 ± 1.4	-332.5 ± 1.3	-295.1 ± 1.3

475

365

295

275

250

465

340

315

275

Феноменология (см. в связи с задачей):

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1991, 87(18), 2995–2999

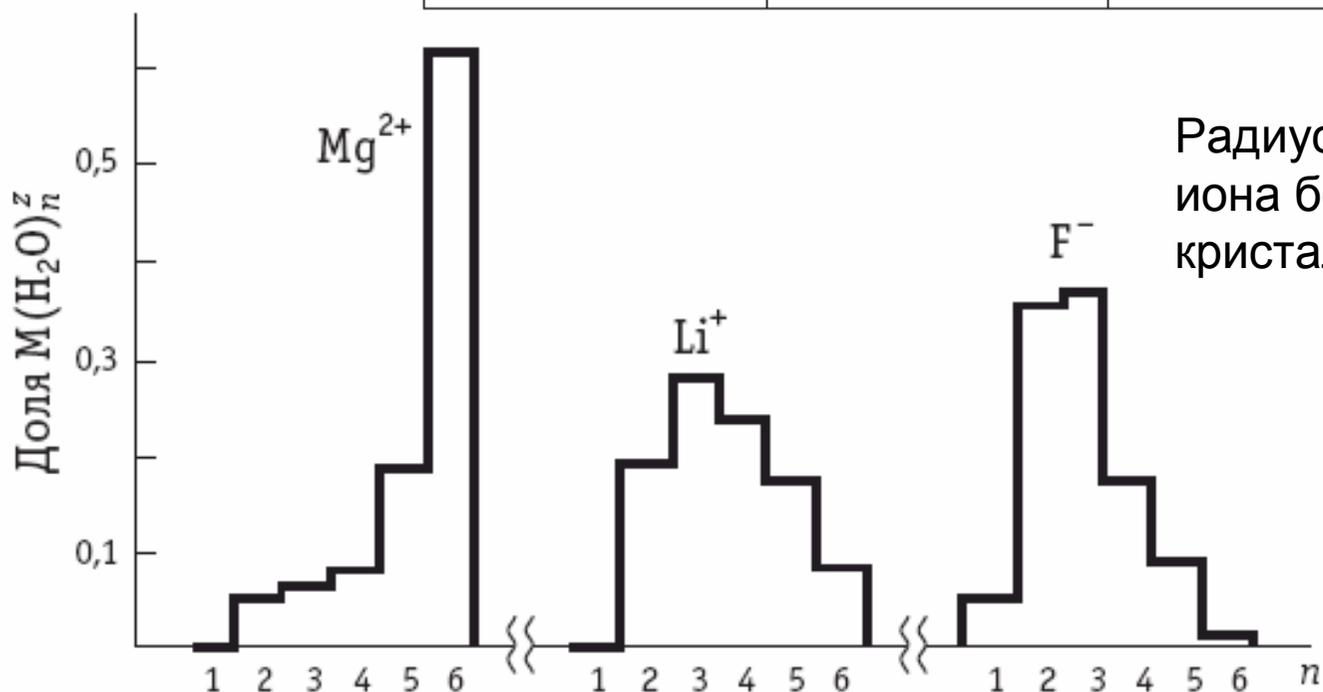
Thermodynamics of Solvation of Ions

Part 5.—Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K

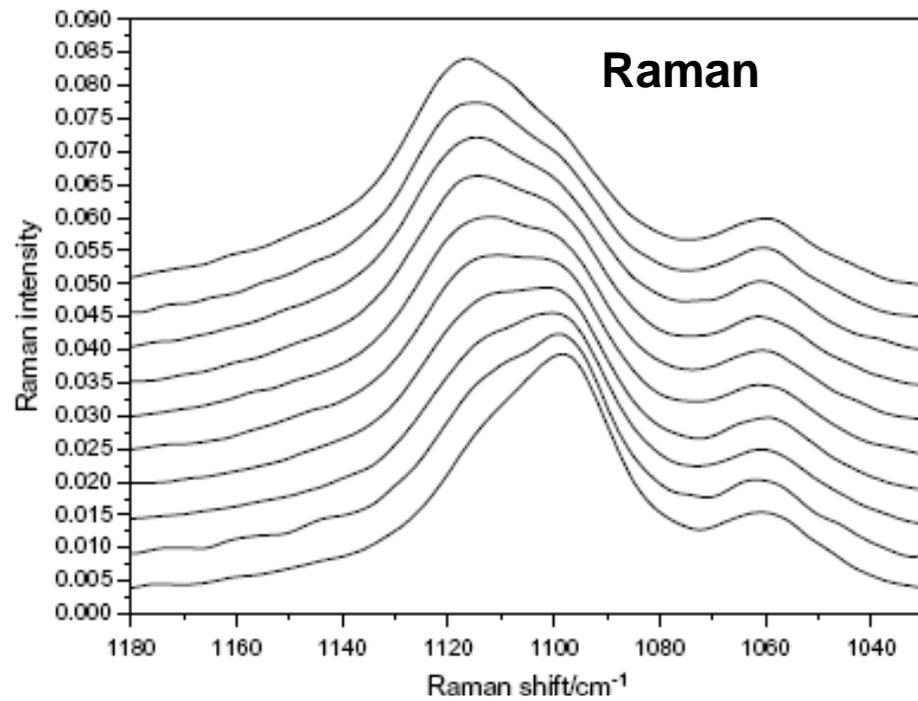
Yizhak Marcus

Числа сольватации (в частности, гидратации)

	n_h	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
Спектроскопия	≤ 4	Li	Be	—
Моделирование (МД, квантовая Химия)	4...6	Na	Ca	—
	6	—	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	Al, Ga, In, Tl, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
	8...9	—	—	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu

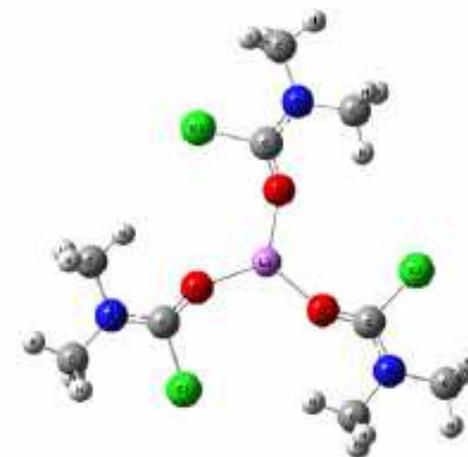
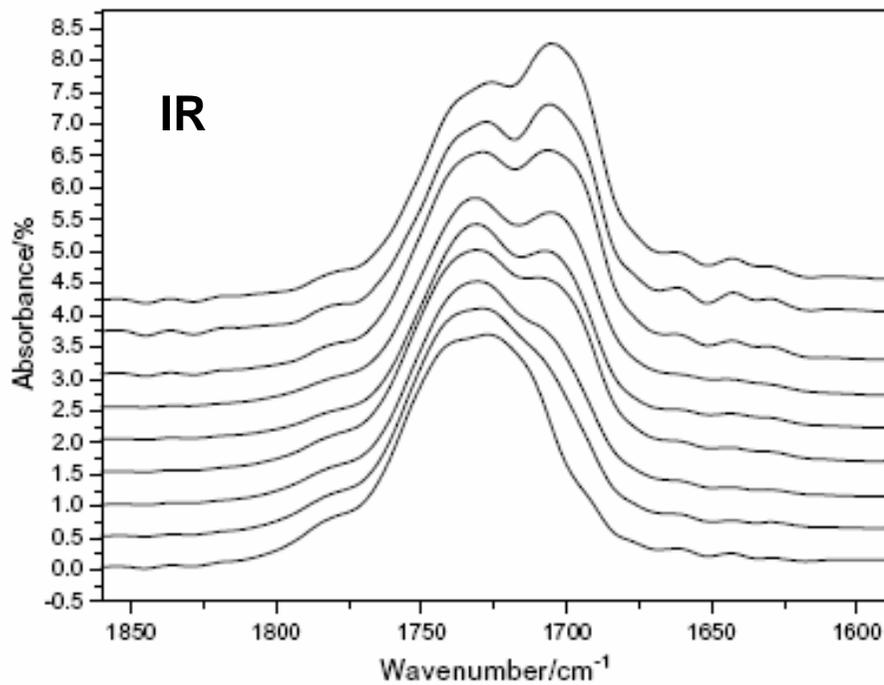


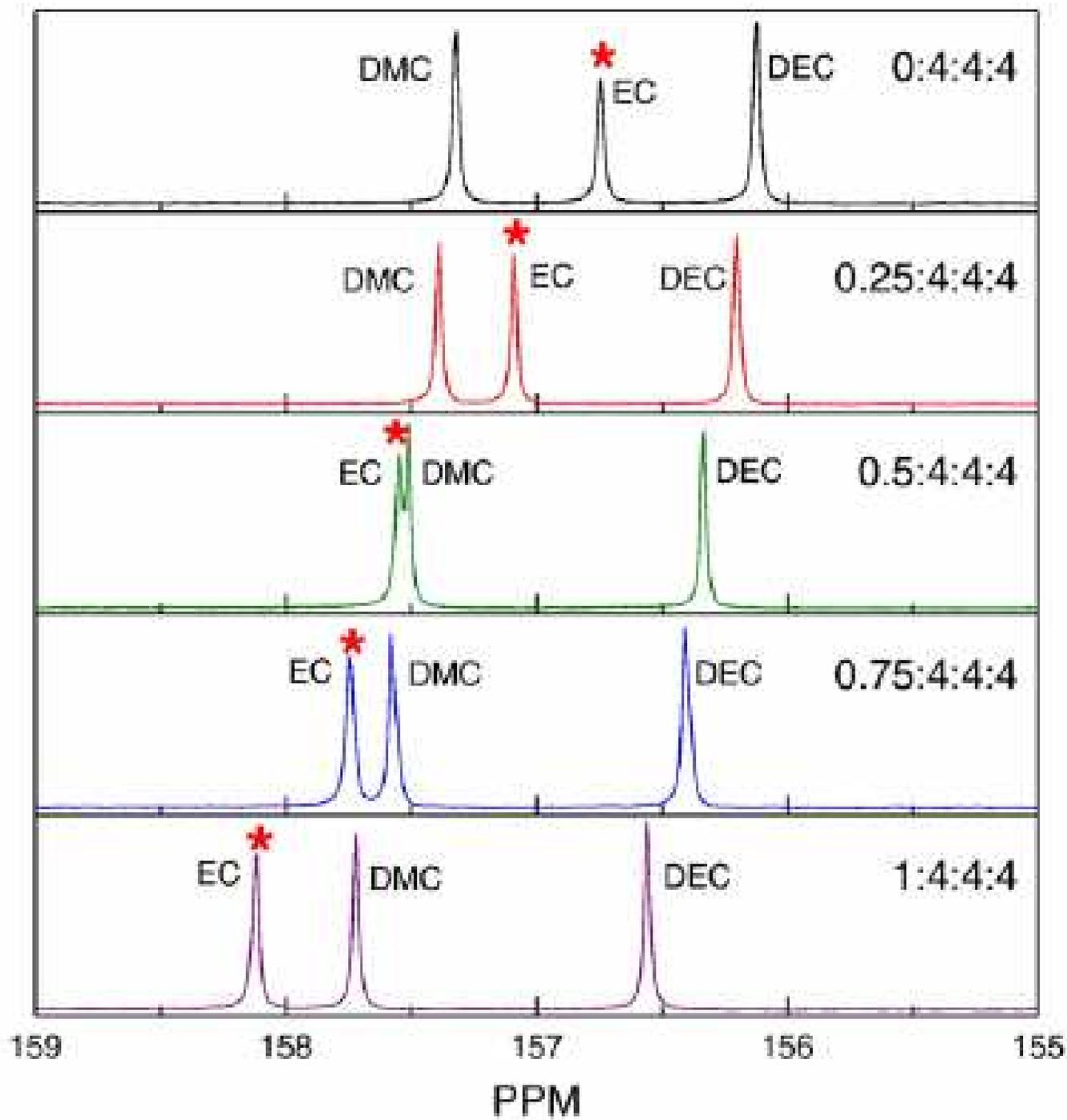
Сольватация: колебательная спектроскопия



0 ... 3.6 m LiBF₄ в DMCC

N,N-dimethylcarbamoyl chloride





Сольватация – ЯМР

**(¹³C, карбонил,
LiPF₆:DMC:EC:DEC)**

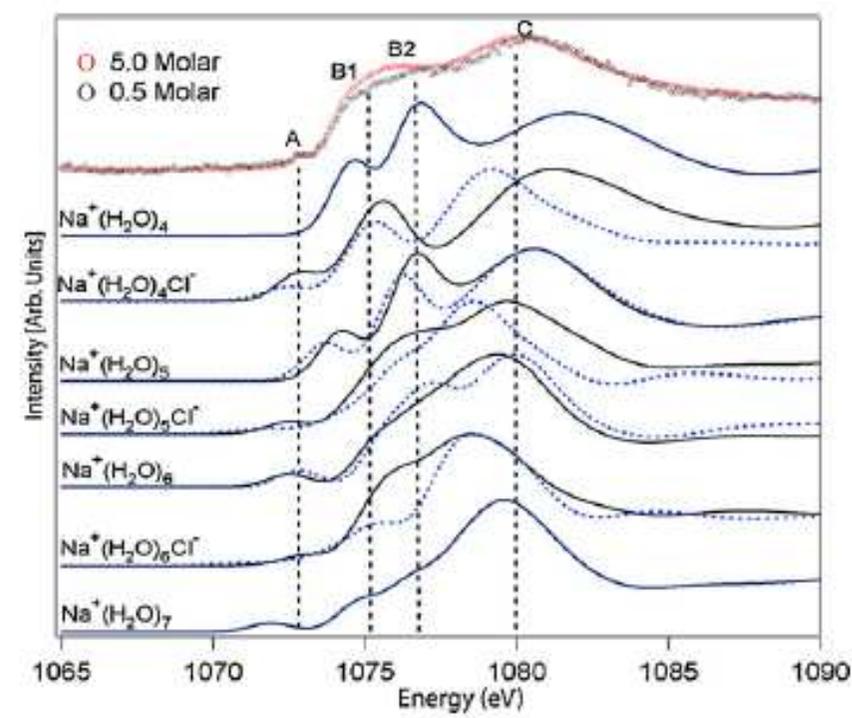
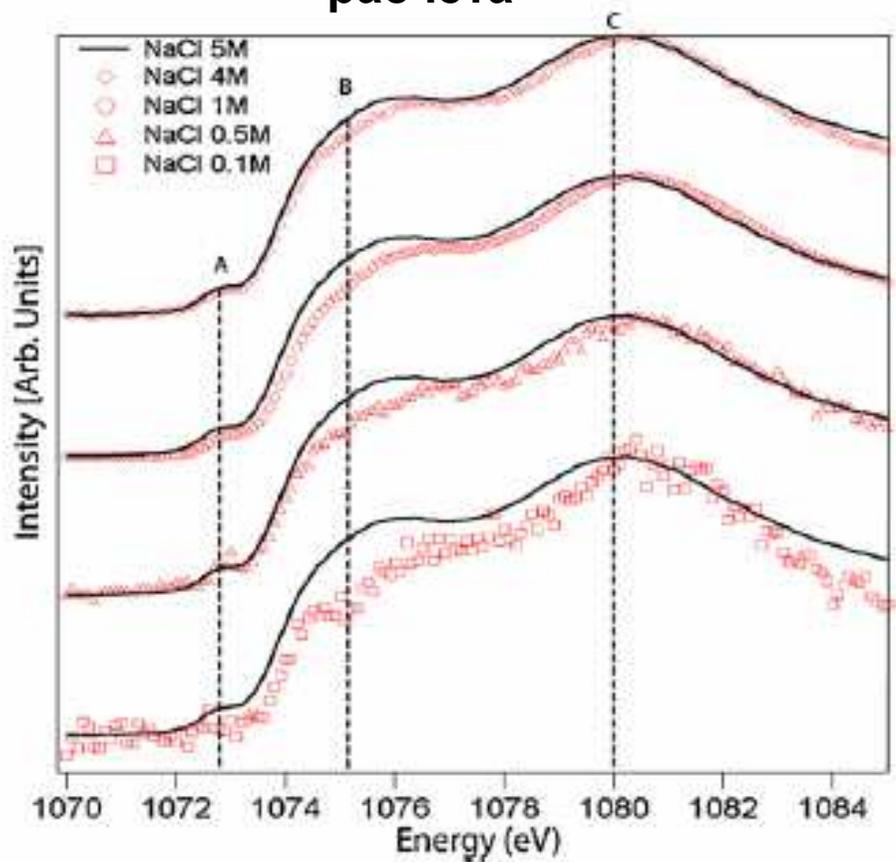
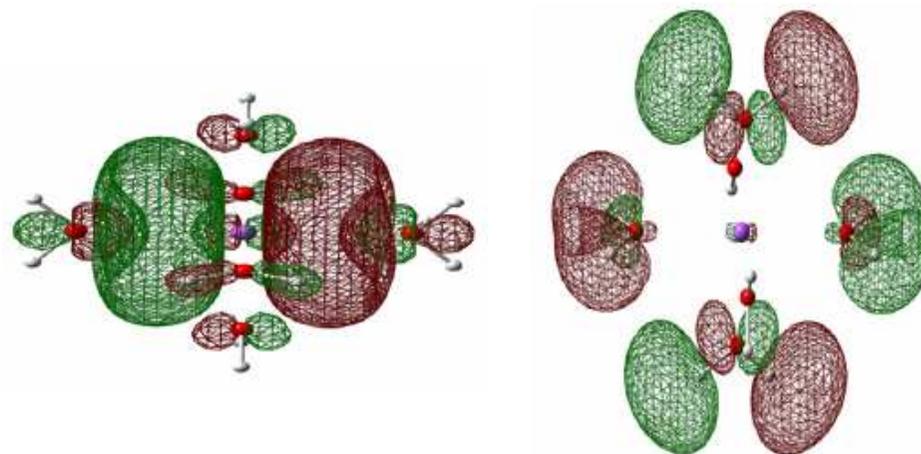
**Селективная
сольватация!**

Сольватация: XAS, Na⁺ K-edge

эксперимент

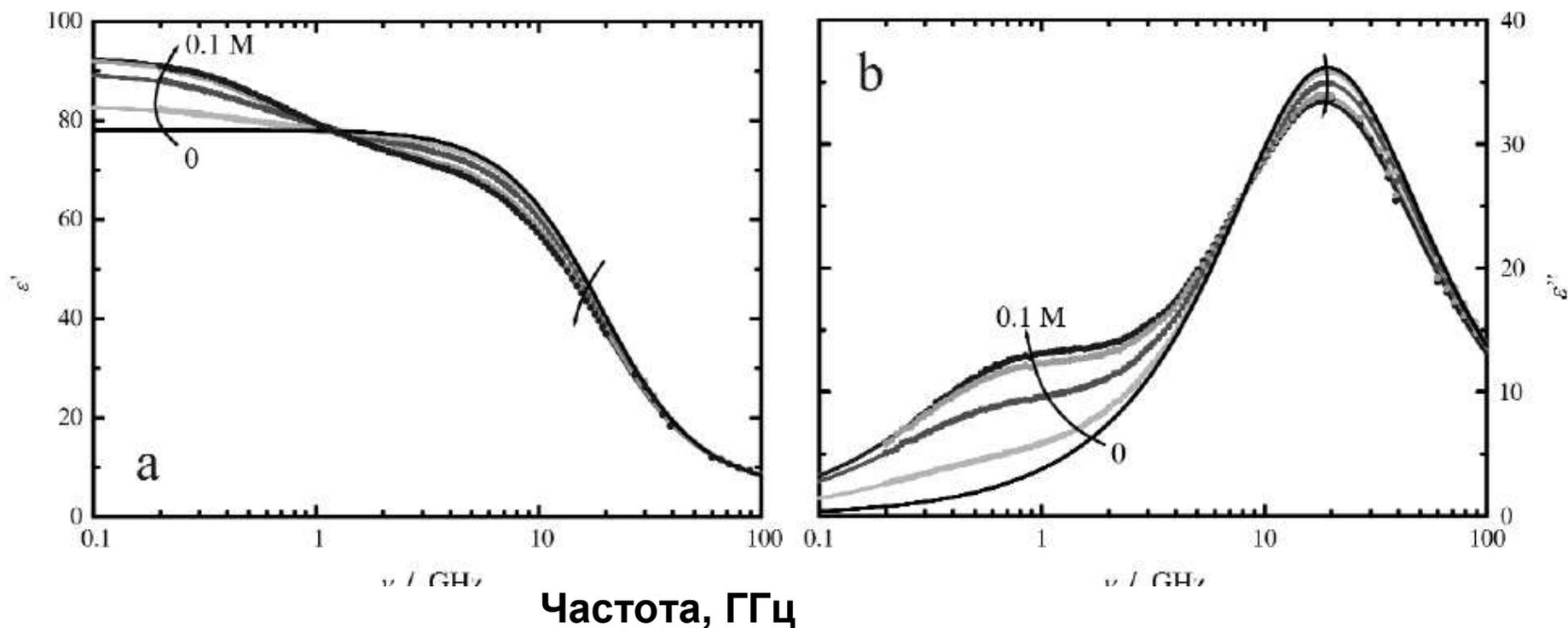


Сопоставление с
разными версиями
расчета



Richard Buchner

What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association?*



Числа гидратации по данным диэлектрической спектроскопии

Effective hydration numbers, $Z_{ib}(0)$, and coordination numbers, CN , of inorganic ions at infinite dilution and 25 °C.

Cation	$Z_{ib}(0)$	CN	Ref.	Anion	$Z_{ib}(0)$	CN	Ref.
Li^+	8–12	4	[31]	Cl^-	0	6	[13]
Na^+	4.5	6	[13]	Br^-	0	6–8	[29]
K^+	0	8	[32]	I^-	0	8–9	[29]
Cs^+	0	8	[32]	ClO_4^-	0	6–7	[29]
Mg^{2+}	14	6	[19]	NO_3^-	0	6–9	[29]
Co^{2+}	17	6	[33]	SCN^-	0		[29]
Ni^{2+}	17	6	[33]	OH^-	5.5	6–8	[13]
Cu^{2+}	19	6	[34]	SO_4^{2-}	10	7–12	[13]
Al^{3+}	30	6	[14]	CO_3^{2-}	13		[13]

Зависимости чисел гидратации от концентрации по данным диэлектрической спектроскопии

