Вводные замечания
к курсу электрохимии

Порядок работы:

- **лекции, *Г.А.Цирлина, В.И.Фельдман***

- **общекурсовые семинары 9.03, 30.03, 04.05**

- **семинары по группам**

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/seminar/

- **контрольные решения задач по группам**

Учебные материалы размещаются на странице
http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/opotok/

Консультации по e-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

Система самоконтроля

Контрольные решения задач проводятся для того, чтобы каждый мог проверить готовность к применению полученных знаний. Каждый раз предлагается 3 – 4 задачи.

Необходимое условие зачета — получение не менее 60% от возможного максимального балла за каждое из трех контрольных решений.

Если результат ниже 60% — возможны еще две попытки по каждому контрольному решению: факультативная (в мае) и финальная (во время зачетной сессии).

Оценки выставляются после проверки решений и проведения коротких индивидуальных собеседований (пока дистанционных).

Учебная литература

1.Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, **«Электрохимия»**, Издательство «Высшая школа», М., 1987 г.

2.Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, **«Введение в электрохимическую кинетику»**, издательство «Высшая школа», М., 1983 г.

3.А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, **«Кинетика электродных процессов»**, издательство МГУ, 1952 г.

4.В.С.Багоцкий, **«Основы электрохимии»**, издательство «Химия», Л., 1988 г.

5.И.Корыта, И.Дворжак, В.Богачкова, **«Электрохимия»**, издательство «Мир», М., 1977 г.

6.Дж.Ньюмен, **«Электрохимические системы»**, издательство «Мир», М., 1977 г.

7.К.Феттер, **«Электрохимическая кинетика»**, издательство «Химия», М., 1967 г.

8. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, **«Электрохимия»**, Издательство «Химия», М., 2001 г.; второе издание «КолосС-Химия», М., 2006, 2008 г. ; третье издание «Лань», СПб, 2015 г. – **электронная версия у старост групп**

Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под ред. М.Я. Мельникова М.: МГУ, 2009

Дополнительная литература – на сайте

Возможны факультативные лекции для интересующихся

Редокс-батареи

Литиевые аккумуляторы

Коррозия

Топливные элементы

Тонкий электросинтез

Такие лекции (все или некоторые) могут быть прочитаны если о желании их слушать заявит не менее 5 человек. Заявлять по адресу tsir@elch.chem.msu.ru , указывая номер(а) лекций, до 05.04.2022.

Если слушатели найдутся, лекции будут в апреле-мае в вечернее время. Расписание будет объявлено не позднее 15.04.

Лекция 1 (09.02.2022)

- определение электрохимии

- общая характеристика электрохимических систем и явлений

- классификация конденсированных ионных систем

- сольватация ионов в молекулярных жидкостях (ион-дипольное взаимодействие)

- ионная атмосфера (ион-ионное взаимодействие)
  - теория Дебая-Хюккеля
    - и другие подходы к описанию коэффициентов активности

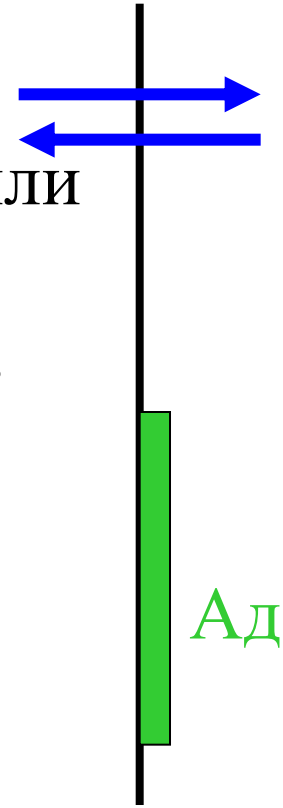
определение электрохимии

- *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

<u>электрод:</u>

электронная или
смешанная
проводимость



Перенос электрона
(electron transfer)

Массоперенос

Адсорбция

Электролит:

ионная
проводимость

Межфазная
граница

2.7 – 2.8; 3.8; 5.1 – 5.2

Конденсированные ионные системы

Полярные растворители – компоненты растворов

Растворы электролитов

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

Расплавы

- высокотемпературные
  - неорганических солей ($T_{пл}$ до ~1300 K)
  - оксидов (до ~2300 K)
- органические ионные жидкости ($T_{пл}$ до 500 K)

(Твердые электролиты)

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. Брёнстеда

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

$$(1-\alpha)c + \nu\alpha c = c\,[1+\alpha(\nu-1)]$$

Число ионов, образующихся при диссоциации

Степень диссоциации

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$ ← **Закон разведения Оствальда**

(*разведение – 1/c*)

Константа диссоциации в теории Аррениуса - концентрационная!

↓ **Степень диссоциации зависит от концентрации**

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}$$

Сильный электролит:

$K \gg 4c \quad \alpha \to 1$

Слабый электролит:

$K \ll 4c,$

$$\alpha \simeq \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Вильгельм Оствальд (1853-1932)

Сванте Аррениус (1859-1927)

Но не ясны причины диссоциации

и нет количественного согласия с экспериментом

(приходится вводить коэффициент активности)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

Ион-дипольное → *Сольватация*

Ион-ионное ⇢ *Ионная ассоциация*

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

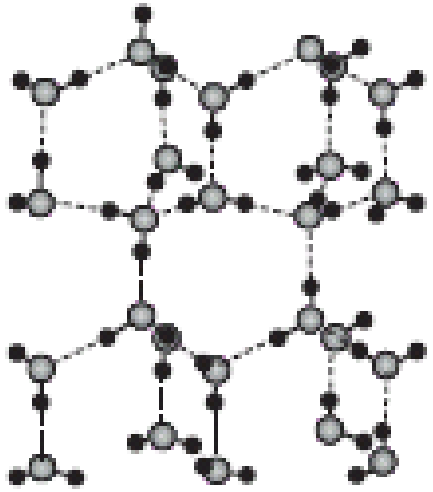
Полярные растворители

Свойства растворителей:

- область устойчивости жидкого состояния (T, p)
- область термодинамической устойчивости («окно» потенциалов)

- вязкость
- **диэлектрическая проницаемость:**
  - **статическая (ε) – на частотах ~10^9 Гц**
  - **оптическая ($\varepsilon_{оп}$ (ε_∞) ; n^2) ~ 10^{15} Гц**

- молекулярное строение

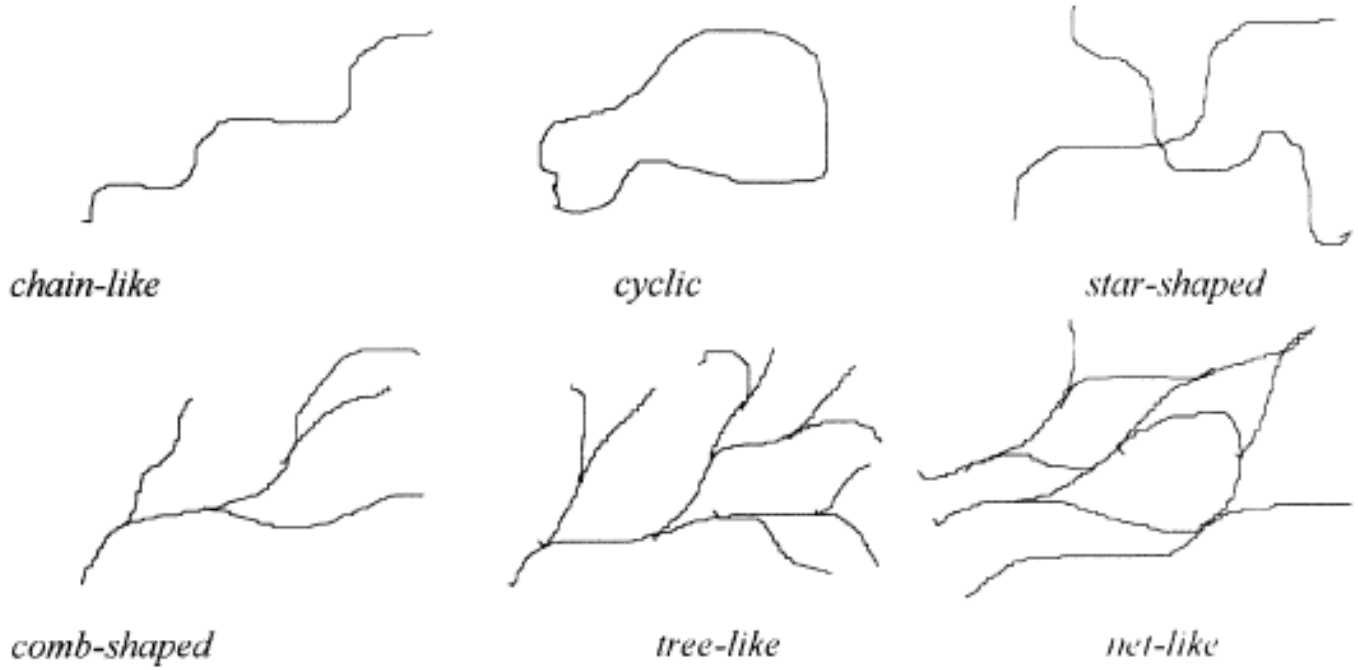


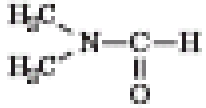
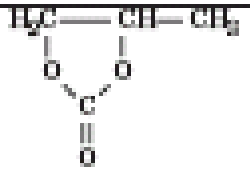
«сетка» водородных связей в воде

↓

не только релаксация отдельных диполей,
но еще и превращения разных ассоциатов

Все реальные полярные растворители – «неидеальные жидкости», поскольку в них происходит ассоциация молекул

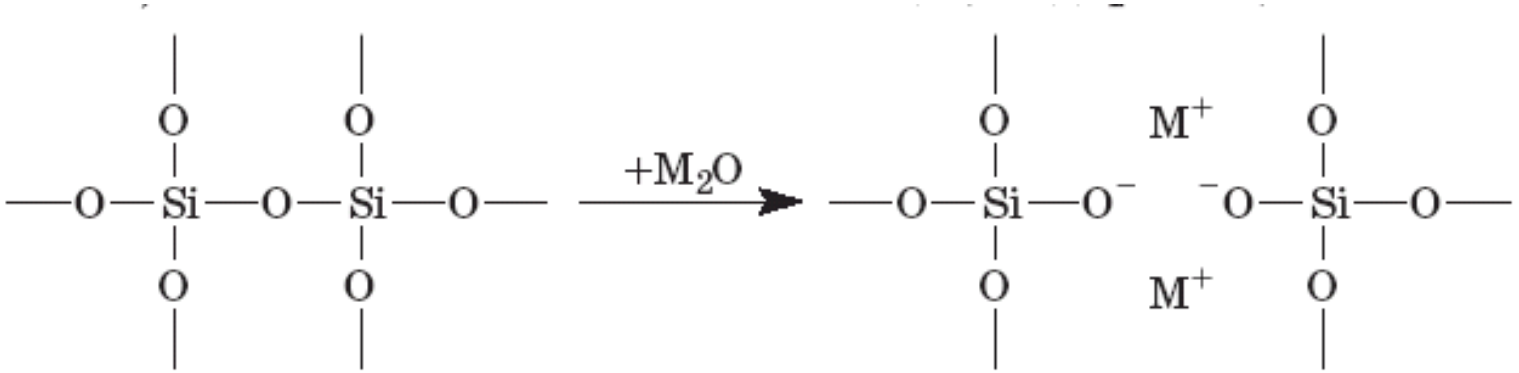


Название	Формула	$T_{пл}/T_{кип}$, °C	Статическая диэлектрическая проницаемость[1]	Дипольный момент свободной молекулы, Д
Ацетонитрил	CH_3CN	15/82	37,5**	3,45–3,92
Диметилсульфоксид		18/189	46,7**	3,96–4,02
Диметилформамид		–60/153	36,7**	3,82–3,86
Метанол	CH_3OH	–98/65	32,7**	1,70
Этанол	CH_3CH_2OH	–117/78	24,3**	1,69
Ацетон		–95/56	20,7**	2,83–2,88
Формамид	$HCONH_2$	–118/8	111**	3,37
N-метилформамид	$HCONHCH_3$	–4/198	182**	3,86
Хлороформ	$CHCl_3$	–63/61	—	1,01
Дихлорметан	CH_2Cl_2	–95/40	—	1,60
Пропиленкарбонат		–49/240	66,1**	4,98

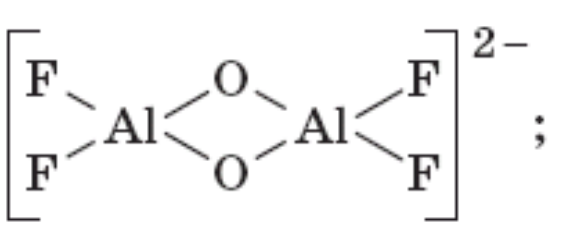
вода **78.4** **1.85**

В расплавах электростатические явления осложнены комплексообразованием

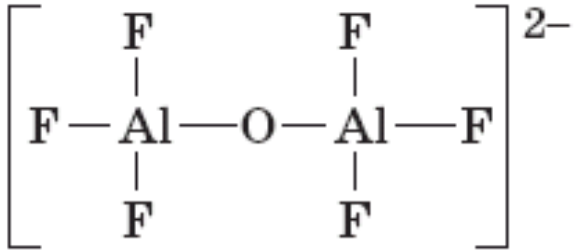
Силикатные расплавы



Криолит-глиноземные расплавы



;

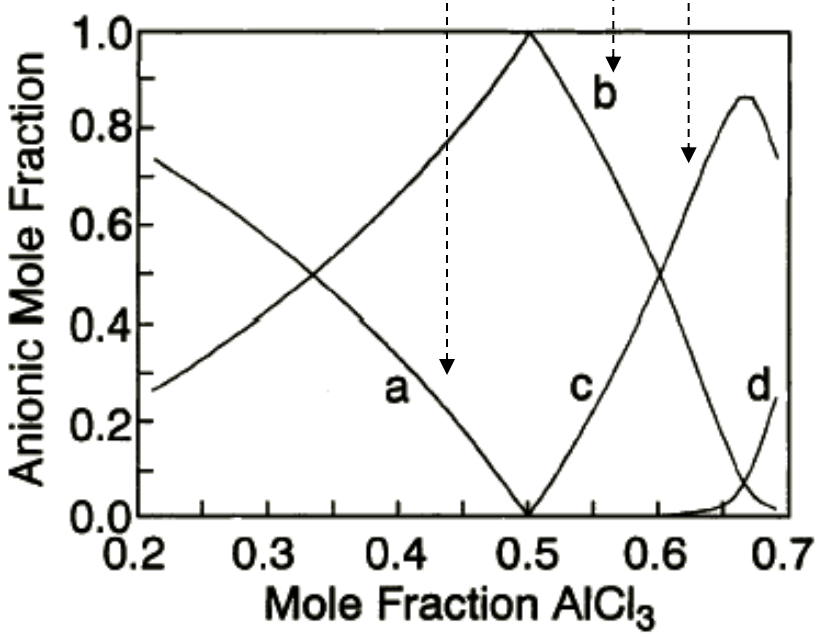


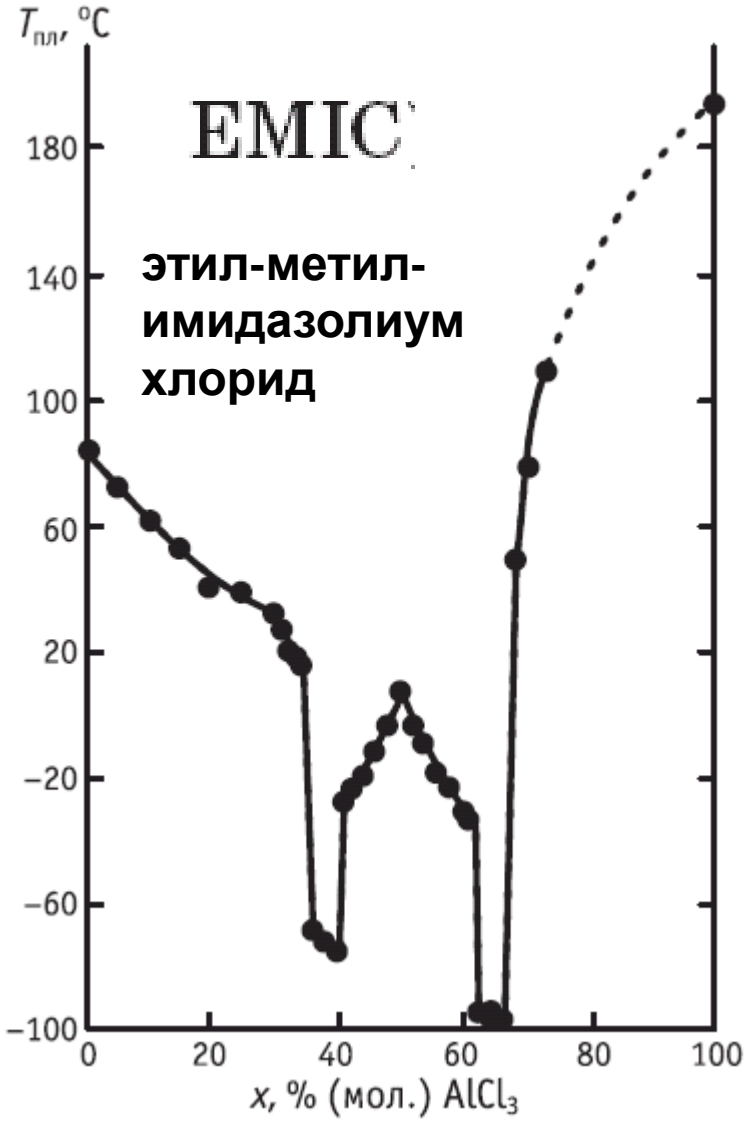
Ионные жидкости

$$AlCl_3 + RCl$$

$$AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^-$$

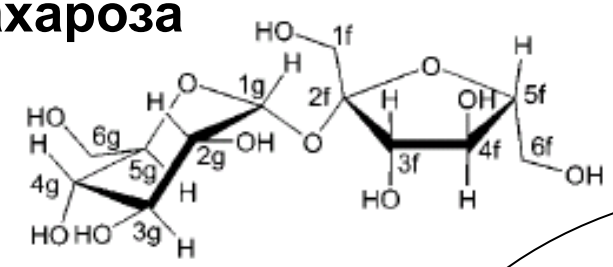
$$2AlCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^-$$



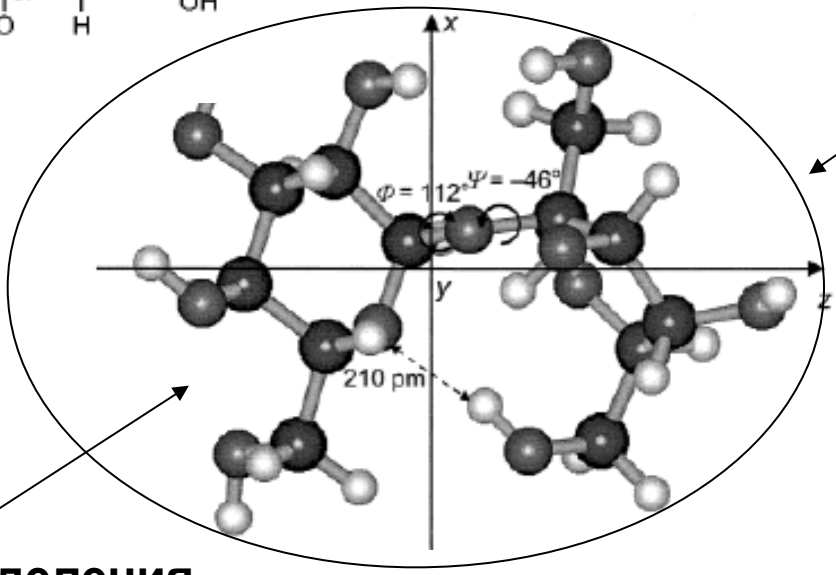


Ион-дипольное взаимодействие

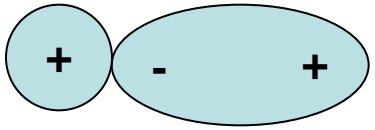
сахароза



Полярная молекула → диполь



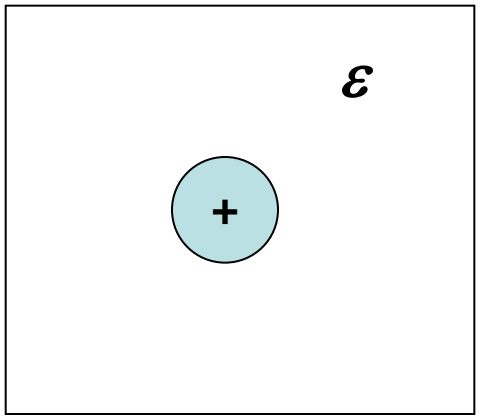
Эффективная полость (cavity)



?

Зарядовые распределения на атомах

Дипольный момент



Ион – равномерно заряженная сфера

континуум

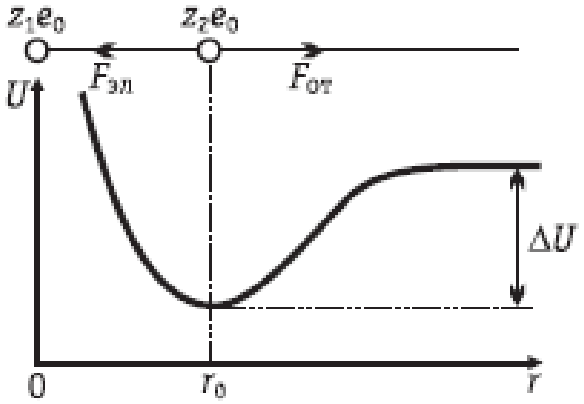
2.1 – 2.2

энергия кристаллической решетки

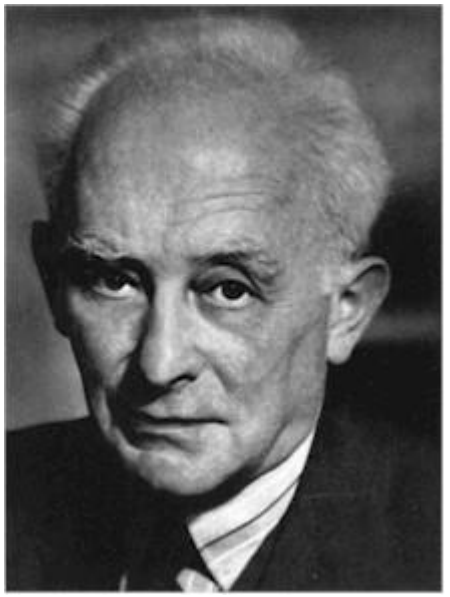
(определение: работа по превращению кристалла в ионный пар)

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

$$F_{притяжения} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad F_{отталкивания} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n>1$$



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



Макс Борн (1882 – 1970)

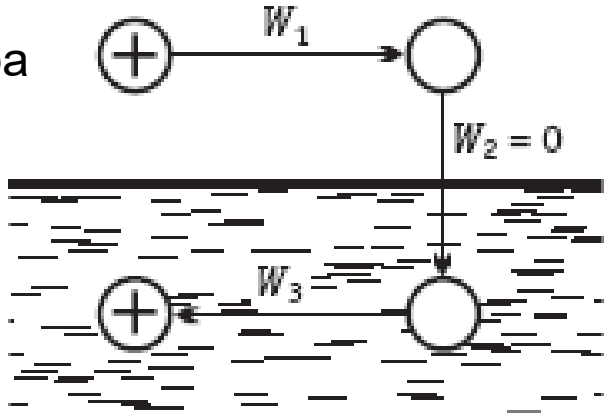
$$\Delta G_{кр} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

Константа Маделунга

Равновесное межионное расстояние

из данных по сжимаемости

Метод циклов ⟶ Цикл Борна-Габера



М.Борн, *Z. Phys*. 1(1920)45

Ион – сфера

Среда – континуум, ε

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

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

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

2.4

Реальная и химическая энергии сольватации

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

- из термодинамического цикла

-масс-спектрометрия (реперный ион H^+)

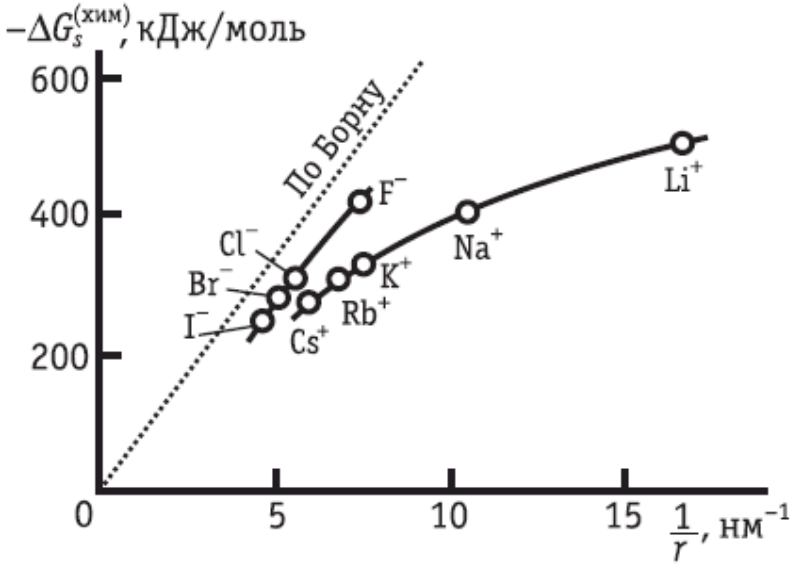
- «исправленный Борн»
  - диэлектрическая полость
  - пониженная ε
  - форма иона

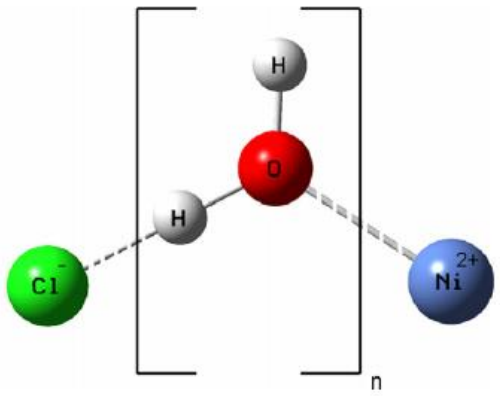
- оценки из энергий сольватации соли

- «молекулярные» расчеты

- энергии переноса

~0.1 В для воды





2.8

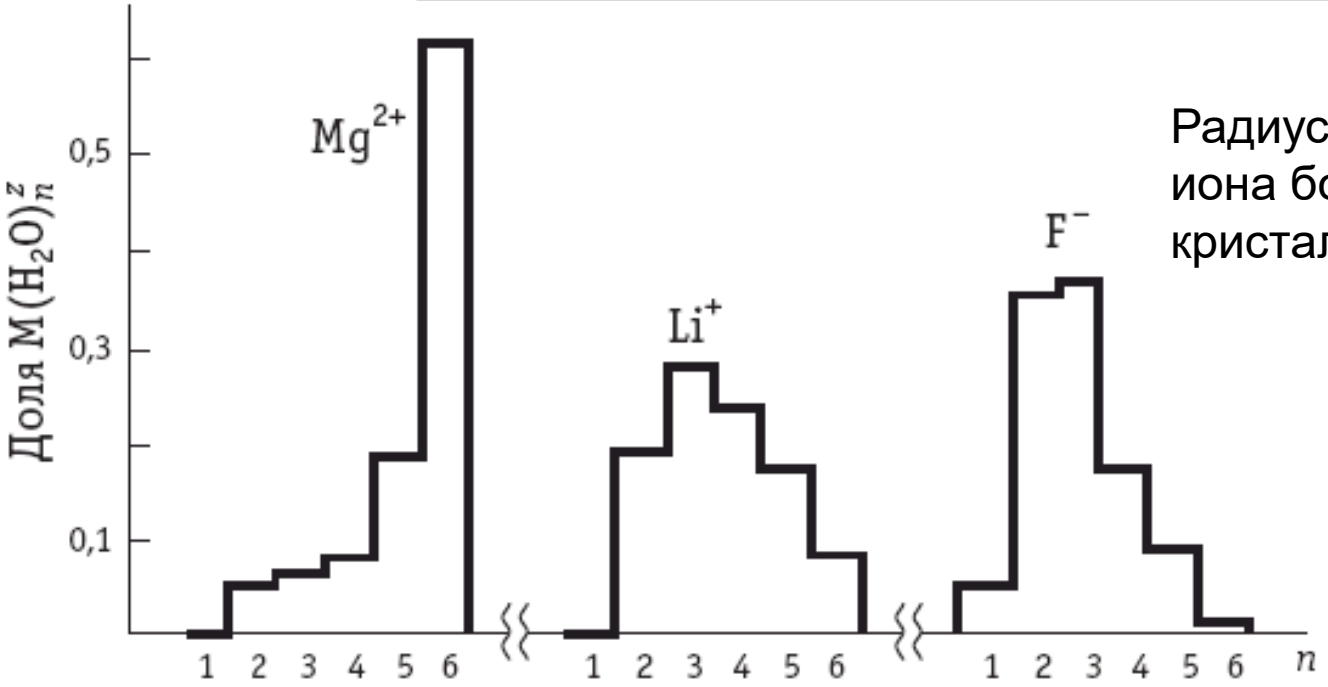
Числа сольватации (в частности, гидратации)

ЯМР

ИК

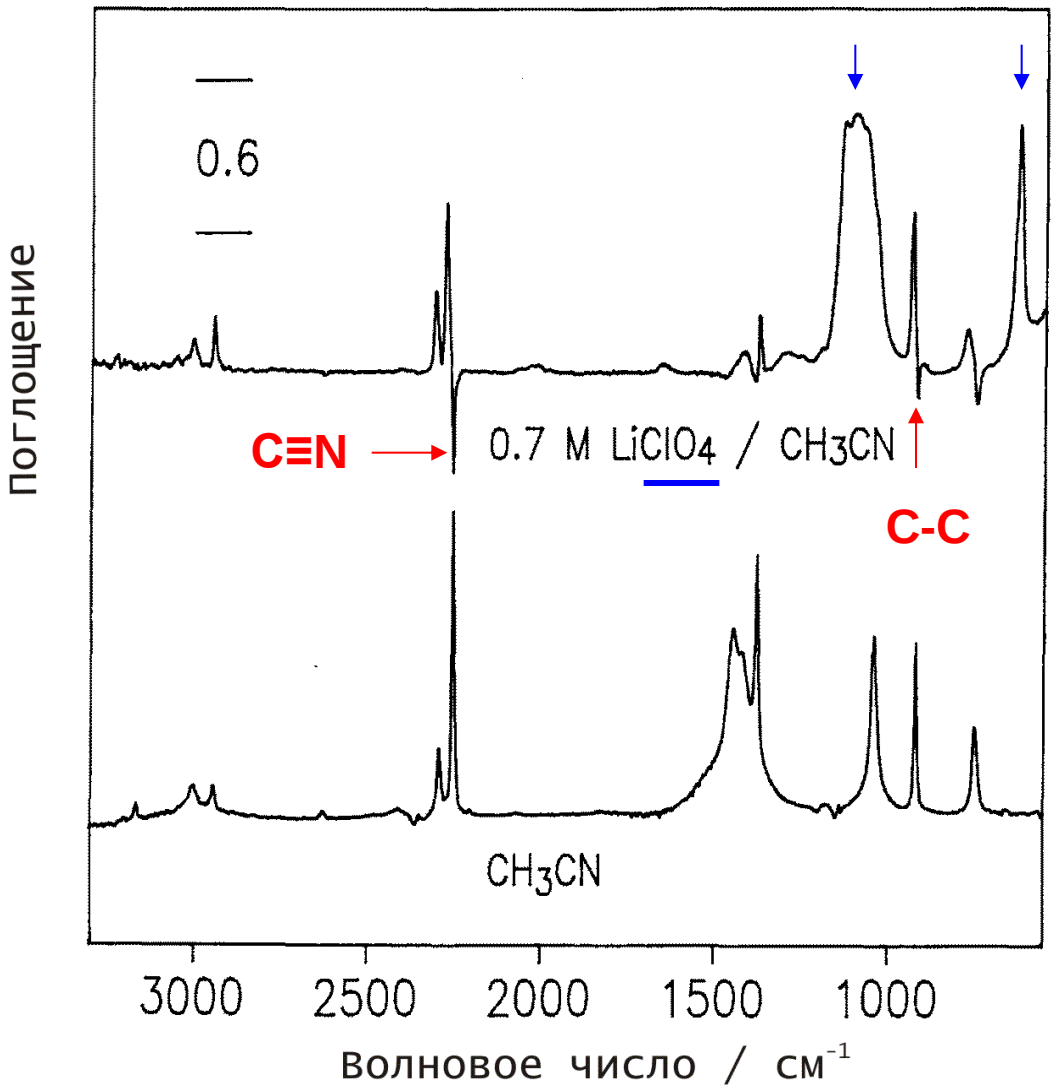
Моделирование (МД, квантовая Химия)

n_h	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
$\leqslant 4$	Li	Be	—
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



Радиус сольватированного иона больше или равен кристаллографическому

Спектральные проявления сольватации



Разностный спектр (есть «отрицательные» полосы и полосы аниона)

Спектр растворителя

Ион-ионное взаимодействие

Петер ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966

Эрих ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-1980

Ларс Онзагер
(1903-1976)

3.1 **Активность – «эффективная» концентрация для неидеальной системы**

Средняя активность и активность ионного соединения (например, соли)

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ M^{z+} + \nu_- A^{z-}$$

$$\mu_s = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \longrightarrow a_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_s} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}} \qquad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

Три концентрационные шкалы для <u>коэффициентов активности</u>

$$a_i(m) = \gamma_i m_i, \quad a_i(c) = f_i c_i \quad \text{и} \quad a_i(N) = f_i^N N_i$$

Плотность растворителя

$$f_\pm = \gamma_\pm \frac{\rho_0 m}{c}$$

Молярная масса растворителя

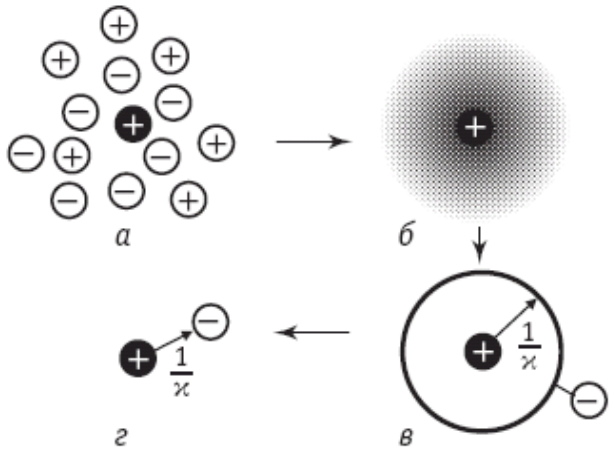
$$f_\pm^{(N)} = \gamma_\pm (1 + 0{,}001 \nu M_0 m)$$

3.2 – 3.4

Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Ионная атмосфера

Коэффициенты активности
Растворимость



Потенциал на расстоянии *r* от центрального иона

объемная плотность заряда

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}=-\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

В сфере радиуса, равного дебаевской длине – много ионов (усреднение).

Расстояния между ионами много больше расстояния их максимального сближения

$$n_i = n_{i0}\exp\left(-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right)$$

$$\rho = \sum(n_i z_i e_0)$$

Заряд ионов

Число ионов в единице объема (локальное)

$$\varkappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}\sum(n_{i0}z_i^2)}.$$

Обратная дебаевская длина

$$\varphi = A_1 \frac{e^{-\varkappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\varkappa r}}{r}$$

$$\rho = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \varkappa^2 e^{-\varkappa r}}{r}$$

$(r \to \infty)\ \varphi \to 0$ ↑ **0**

$$4\pi\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \int_{\varkappa a}^{\infty} \varkappa r e^{-\varkappa r} \mathrm{d}(\varkappa r) = z_i e_0$$

Полный заряд ионной атмосферы

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{e^{\varkappa a}}{1 + \varkappa a}$$

Изменение энергии центрального иона из-за взаимодействия с ионной атмосферой

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \varkappa}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}$$

$$RT \ln f_i^{(N)} = N_A \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \varkappa}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}$$

Коэффициент активности <u>отдельного иона</u>

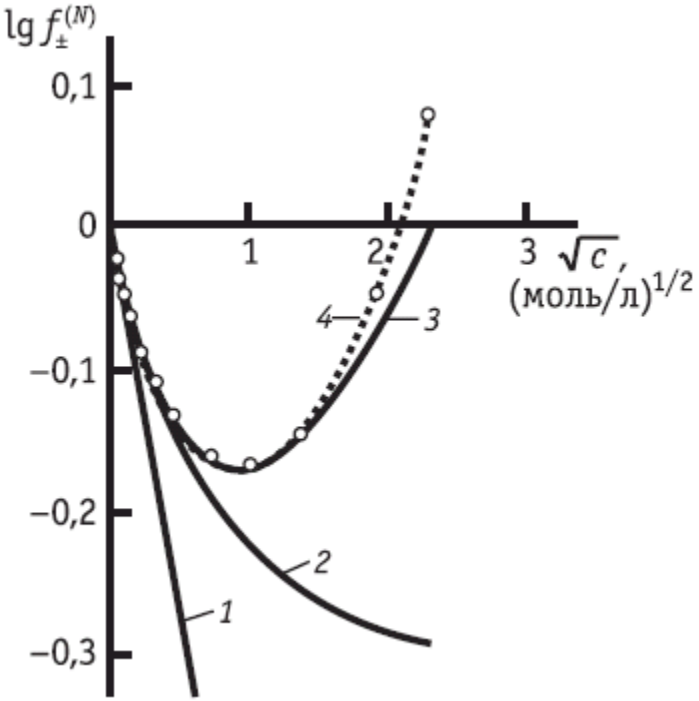
Коэффициенты активности в теории Дебая-Хюккеля

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\varepsilon\varepsilon_0 kT)^{3/2}}\sqrt{\sum(n_{i0}z_i^2)} = -\frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\varepsilon\varepsilon_0 kT)^{3/2}}\sqrt{2\cdot 10^3 N_A J}$$

ионная сила раствора

1 - первое приближение («предельный закон» Дебая-Хюккеля)

$$\lg f_\pm^{(N)} = -|z_+ z_-| h\sqrt{J}$$



2 – второе приближение
(параметр *a* – расстояние между центрами ионов)

$$\lg f_\pm^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h\sqrt{J}}{1+\varkappa\alpha} = -\frac{|z_+ z_-| h\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}}$$

3 - третье приближение
(эмпирический параметр *C*)

$$\lg f_\pm^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} + CJ$$

Как считать в смешанных электролитах - см. в параграфе 3.4

Эмпирические поправки к физическим моделям

(по поводу уравнения Дэвиса, памятного из курса аналитической химии)

---

397. *The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates.*

By Cecil W. Davies.

An empirical extension of the Debye–Hückel limiting activity equation is proposed. A survey of all the available data for electrolytes in water at 25° shows that the equation is in good agreement with the actual values of the mean ionic activity coefficient in dilute solutions, the average deviation being about 2% in 0·1M-solution and proportionately less at lower concentrations.

The equation is applied to the activity data for zinc and cadmium sulphates, and dissociation constants are derived for these salts which agree with the values obtained from conductivity measurements.

Some years ago (Banks, Righellato, and Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, **27**, 621) the activity data then available for ternary electrolytes in water were reviewed, and it was noted that the experimental activity coefficients ($\gamma_\pm$) fail to satisfy a fundamental

Theoretical Mean Activity Coefficients Of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions from 0 to 100 °C

Walter J. Hamer
Institute for Basic Standards
National Bureau of Standards
Washington, D.C. 20234

NSRDS—NBS 24
National Standard Reference Data Series-
National Bureau of Standards 24

Issued December 1968

См. также о подходе Робинсона-Стокса (1948) в конце параграфа 3.3;

о различных эмпирических и полуэмпрических подходах - в параграфе 3.7

Güntelberg [7] suggested the simpler form

$$\log \gamma_c = \frac{-z_+ z_- A_c \sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}} \qquad (2)$$

which is equivalent to assigning a value of approximately 3Å as calculated by equation (2) to the ion size at all temperatures.

Thus, Guggenheim [8] proposed the equation

$$\log \gamma_c = \frac{-z_+ z_- A_c \sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}} + bI_c$$

where b is an adjustable parameter.

Davies [9] altered the Guggenheim equation by putting $b = 0.2Az_+z_-$, thus:

$$\log \gamma_c = \frac{-z_+ z_- A_c \sqrt{I_c}}{1+\sqrt{I_c}} + 0.2Az_+z_-I_c \qquad (4)$$

[7] E. Güntelberg, Z. physik. Chem. **123**, 199 (1926).
[8] E. A. Guggenheim, Phil. Mag. **19**, 588 (1935).
[9] C. W. Davies, J. Chem. Soc. 2093 (1938).