

Вводные замечания

- 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
 - транспортные явления в растворах

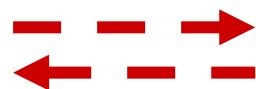
определение электрохимии

- 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

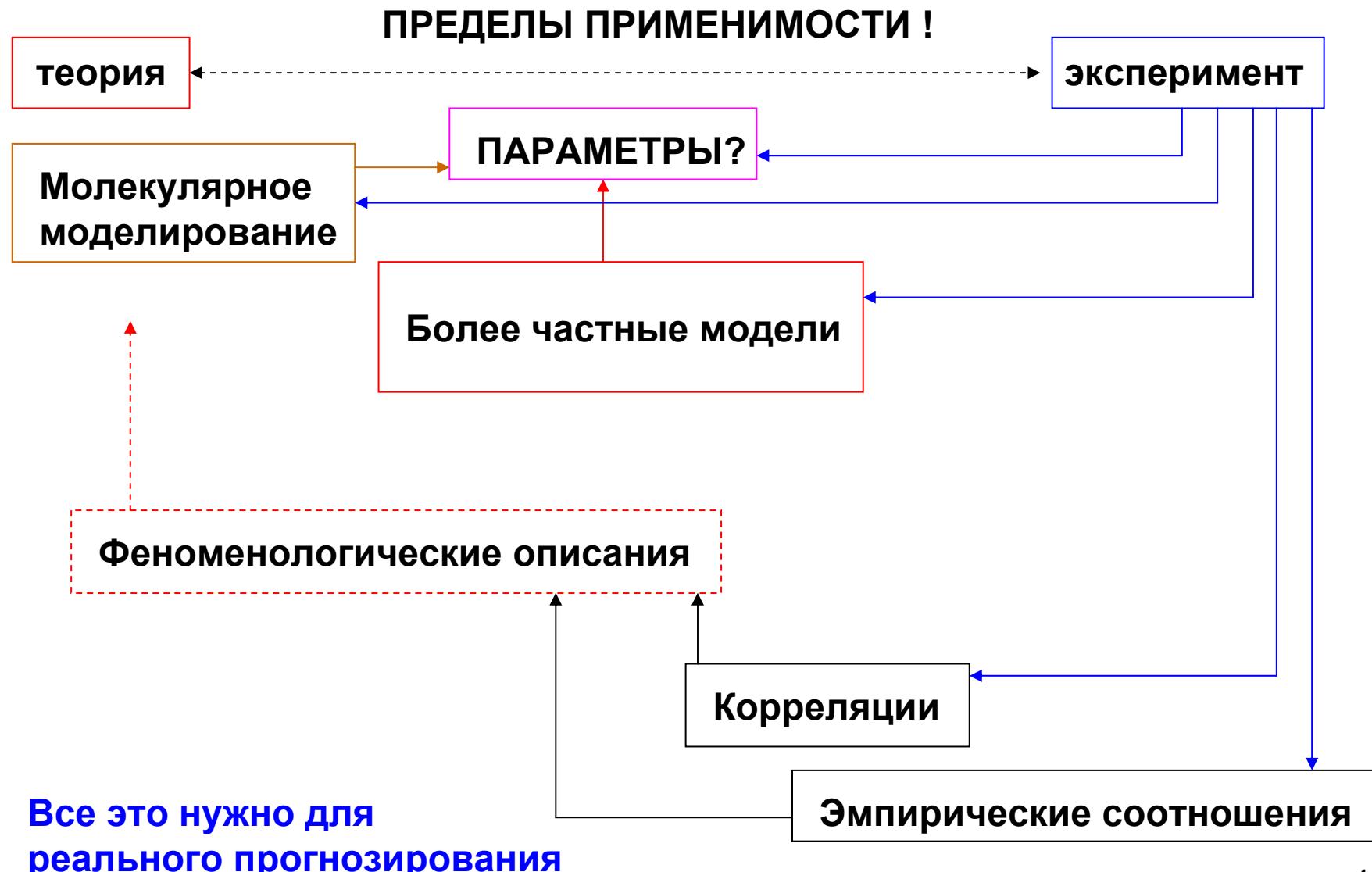
Адсорбция

Межфазная
граница

Электролит:

ионная
проводимость

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



2.7 – 2.8; 3.8; 5.1 – 5.2

Конденсированные ионные системы

Полярные растворители

Растворы электролитов

- водные и другие протонные
- аprotонные
 - 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 ($\epsilon_{\text{оп}} (\epsilon_{\infty}) ; n^2$)
 - время (времена) релаксации

Методы исследования полярных растворителей и растворов



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

$$\left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right] \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

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

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

Диэлектрическая релаксация

- П.Дебай, 1935

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

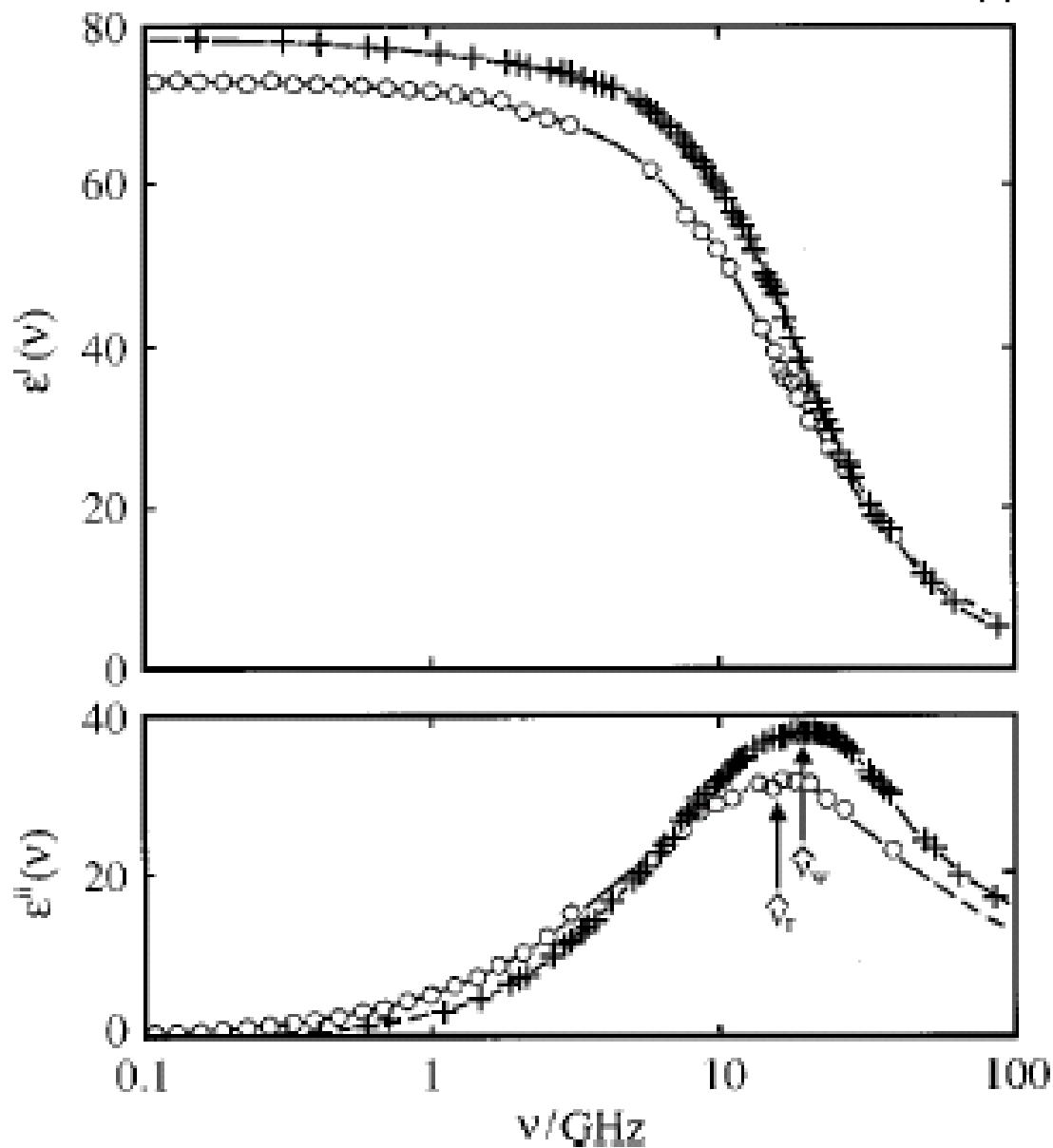
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$



n^2 (n – показатель преломления)

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

Оценка времени релаксации для
Дебаевской жидкости:

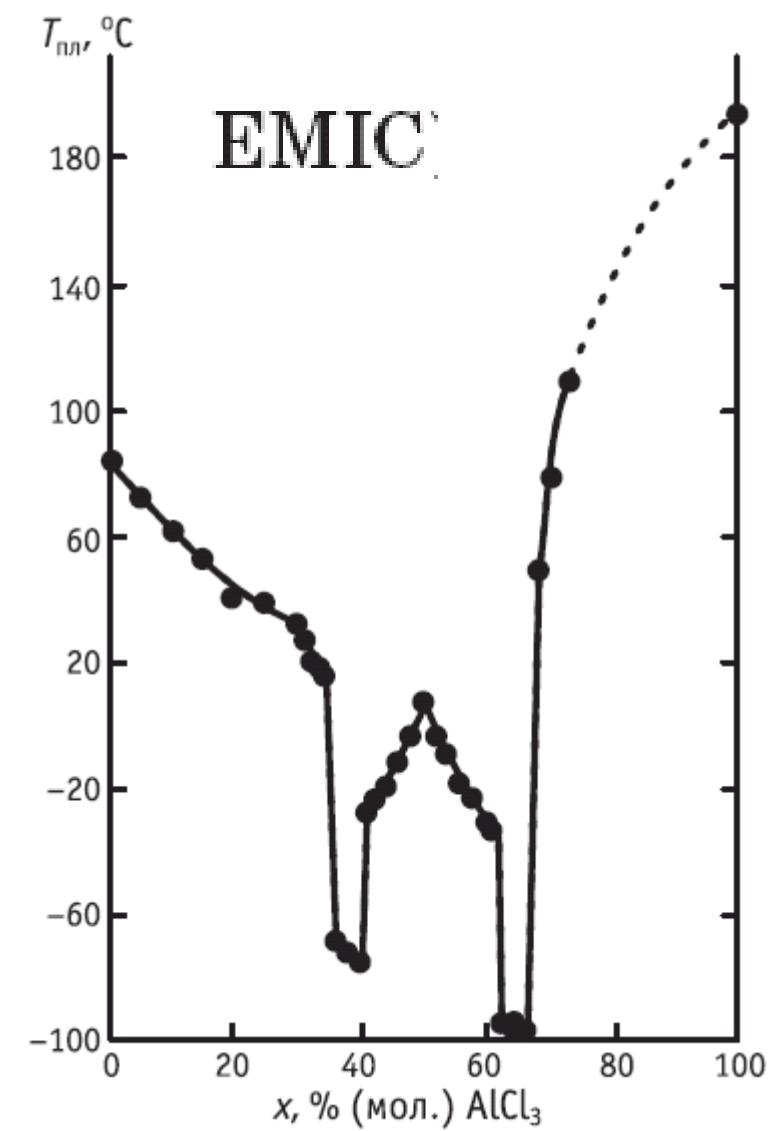
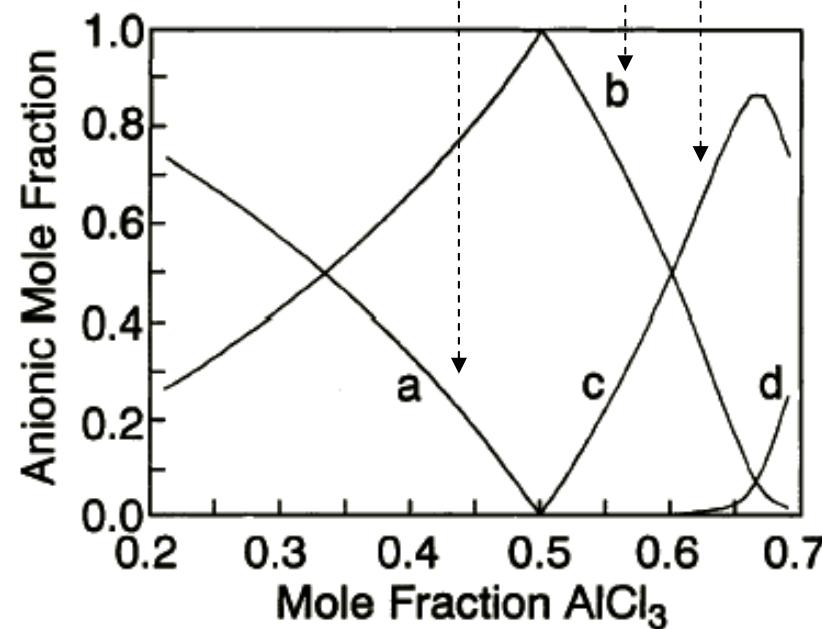


1. Частота максимума
мнимой части $\epsilon(\omega)$

2. Макроскопическая
вязкость

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

Ионные жидкости



Первое поколение

Room temperature ionic liquids (RTIL)

Entry	RTILs	T_g / °C	T_m / °C	ρ / g cm ⁻³	$M / 10^{-3}$ mol cm ⁻³	η / mPas	D_+ / 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_- / 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	$\sigma / 10^{-3}$ S cm ⁻¹	A_{imp} / Scm ² mol ⁻¹	A_{imp}/A_{NMR} f ⁻	$C_{eff} / 10^{-3}$ mol cm ⁻³
1	 [bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	-87	-3	1.43	3.42	40	3.4	2.6	4.6	1.4	0.61	2.1
2	 [bmim][BF ₄] ⁻	-83		1.20	5.30	75	1.8	1.8	4.5	0.85	0.64	3.4
3	 [bmim][CF ₃ CO ₂] ⁻	-78		1.21	4.81	58	2.2	1.9	3.8	0.80	0.52	2.5
4	 [bmim][PF ₆] ⁻	-77	10	1.37	4.80	182	0.89	0.71	1.9	0.40	0.68	3.3
5	 [bmim][CF ₃ SO ₃] ⁻	-82 ^a	17	1.29	4.49	64	2.2	1.6	3.6	0.80	0.57	2.6
6	 [bmim][(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] ⁻	-84		1.51	2.91	87	1.6	1.1	1.9	0.64	0.63	1.8

Высокая
вязкость

Низкая
электропроводность

Еще RTIL – много возможностей для варьирования свойств и трудоустройства органиков-синтетиков

7		-74	19	1.39	3.50	77	1.7	1.4	2.6	0.74	0.65	2.3
	<chem>[n-C4H9](CH3)3N][(CF3SO2)2N]</chem>											
8		-76 ^a	26	1.44	3.47	49	2.8	2.2	4.0	1.2	0.63	2.2
	<chem>[bpy][(CF3SO2)2N]</chem>											
9		-83	-15 ^b	1.39	3.29	60	2.2	1.8	3.4	1.0	0.70	2.3
	<chem>[bmpro][(CF3SO2)2N]</chem>											
10			26	1.57	4.15	31	5.8	3.3	11	2.5	0.76	3.1
	<chem>[mmim][(CF3SO2)2N]</chem>											
11		-87 ^a	-18	1.51	3.87	27	6.2	3.7	11	2.7	0.75	2.9
	<chem>[emim][(CF3SO2)2N]</chem>											
12		-81	-6	1.37	3.05	56	2.2	1.9	2.7	0.87	0.57	1.8
	<chem>[C6mim][(CF3SO2)2N]</chem>											
13		-80		1.31	2.77	71	1.5	1.5	1.6	0.59	0.54	1.5
	<chem>[C8mim][(CF3SO2)2N]</chem>											

Диэлектрическая спектроскопия показывает, что в ионных жидкостях есть не только ионы.

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.Гайдвайлер, 1894)

«акцепторные» и
«донарные» числа

Спектроскопические
методы

Но не ясны причины диссоциации



ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

Ион-дипольное → Сольватация

Ион-ионное → Ионная ассоциация

(Диполь-дипольное) → (Агрегация растворителя)

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

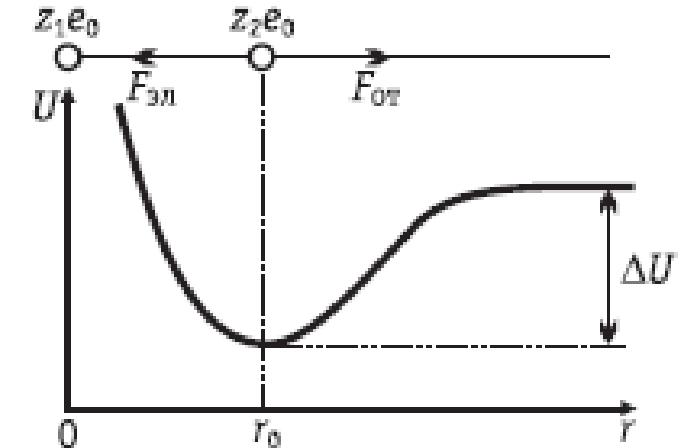
$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$

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

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

Константа Моделунга

Равновесное межионное расстояние



оценивается из данных
по сжимаемости

2.3

Метод циклов → Цикл Борна-Габера

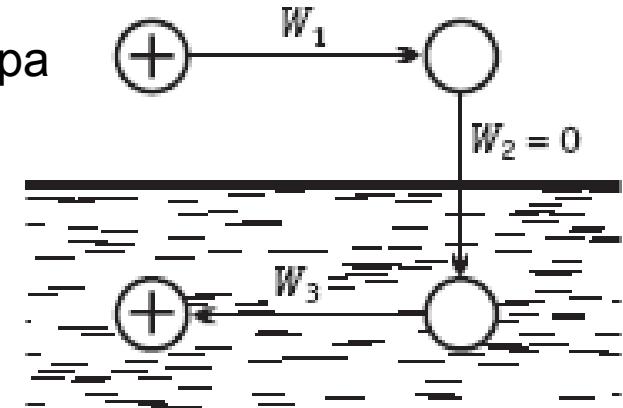
М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45

Ион – сфера

Среда – континуум, ϵ

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности



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

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

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

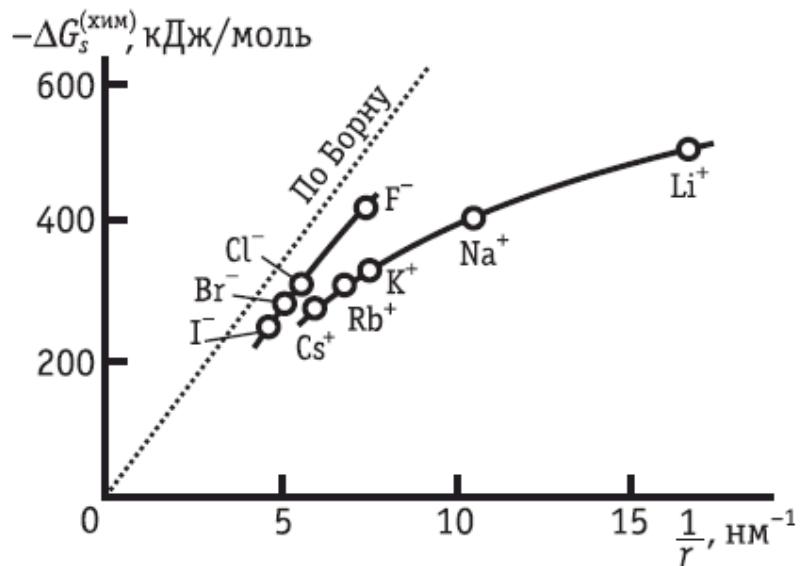
$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

2.4

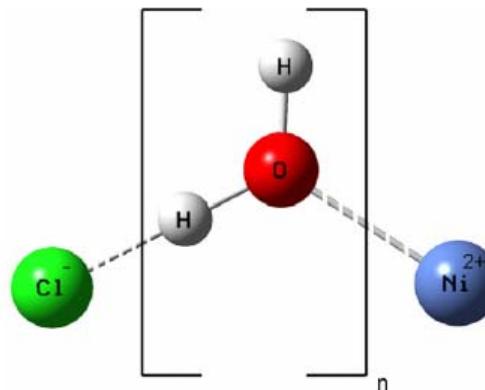
Реальная и химическая энергии сольватации

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

- 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

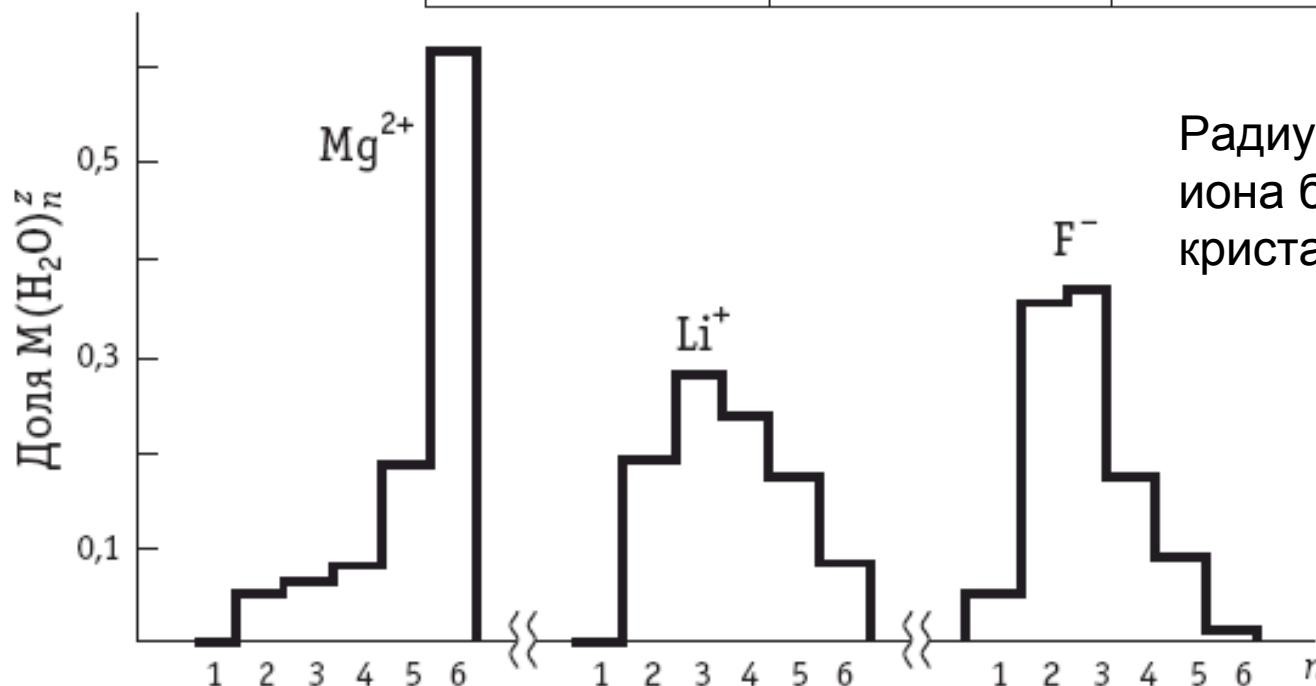
Part 5.—Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K

Числа сольватации (в частности, гидратации)

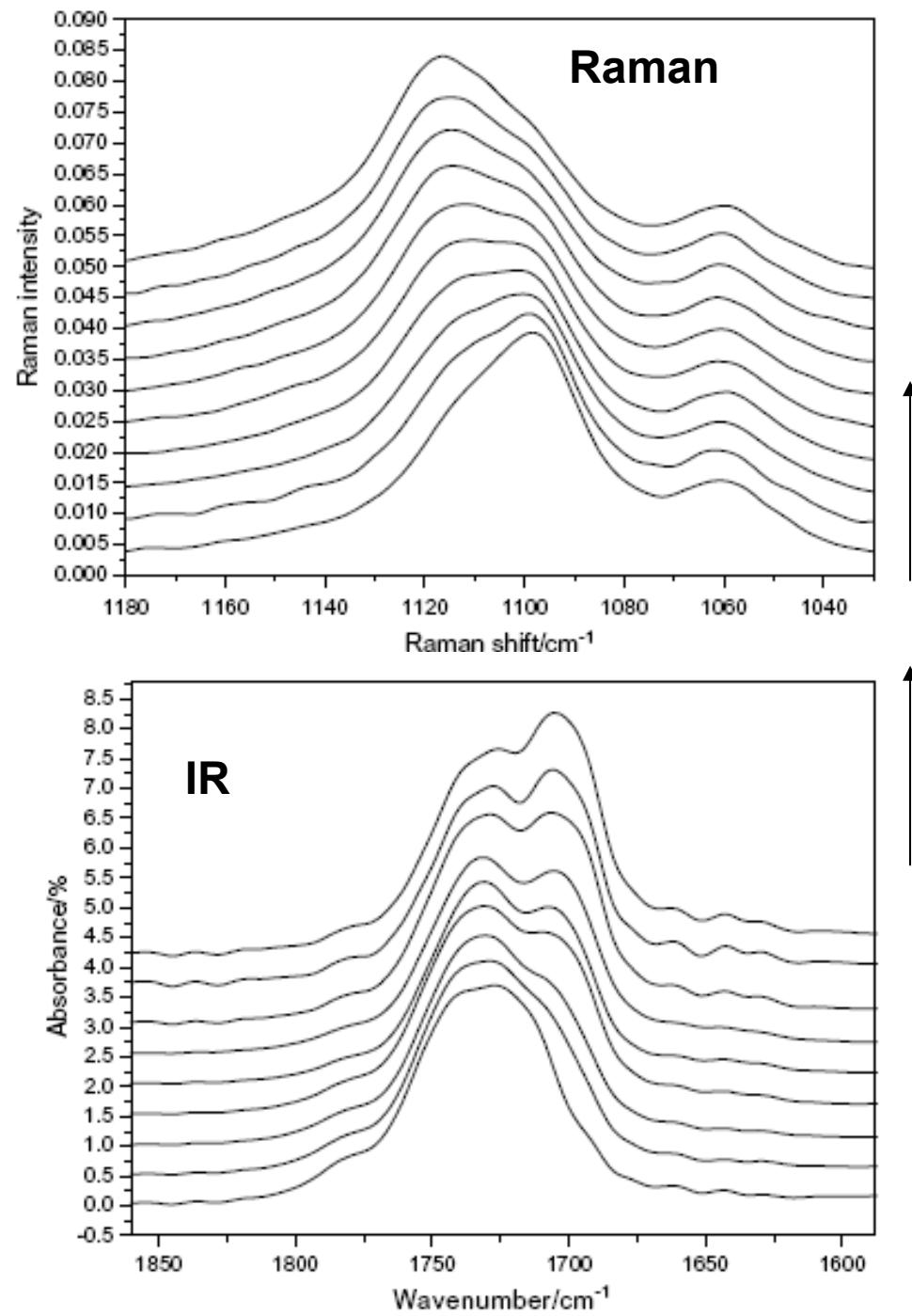
Спектроскопия

Моделирование
(МД, квантовая
Химия)

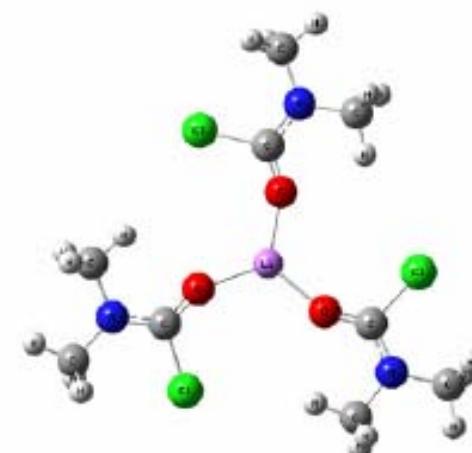
n_h	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
≤ 4	Li	Be	—
4...6	Na	Ca	—
6	—	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg	Al, Ga, In, Tl, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir
8...9	—	—	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu

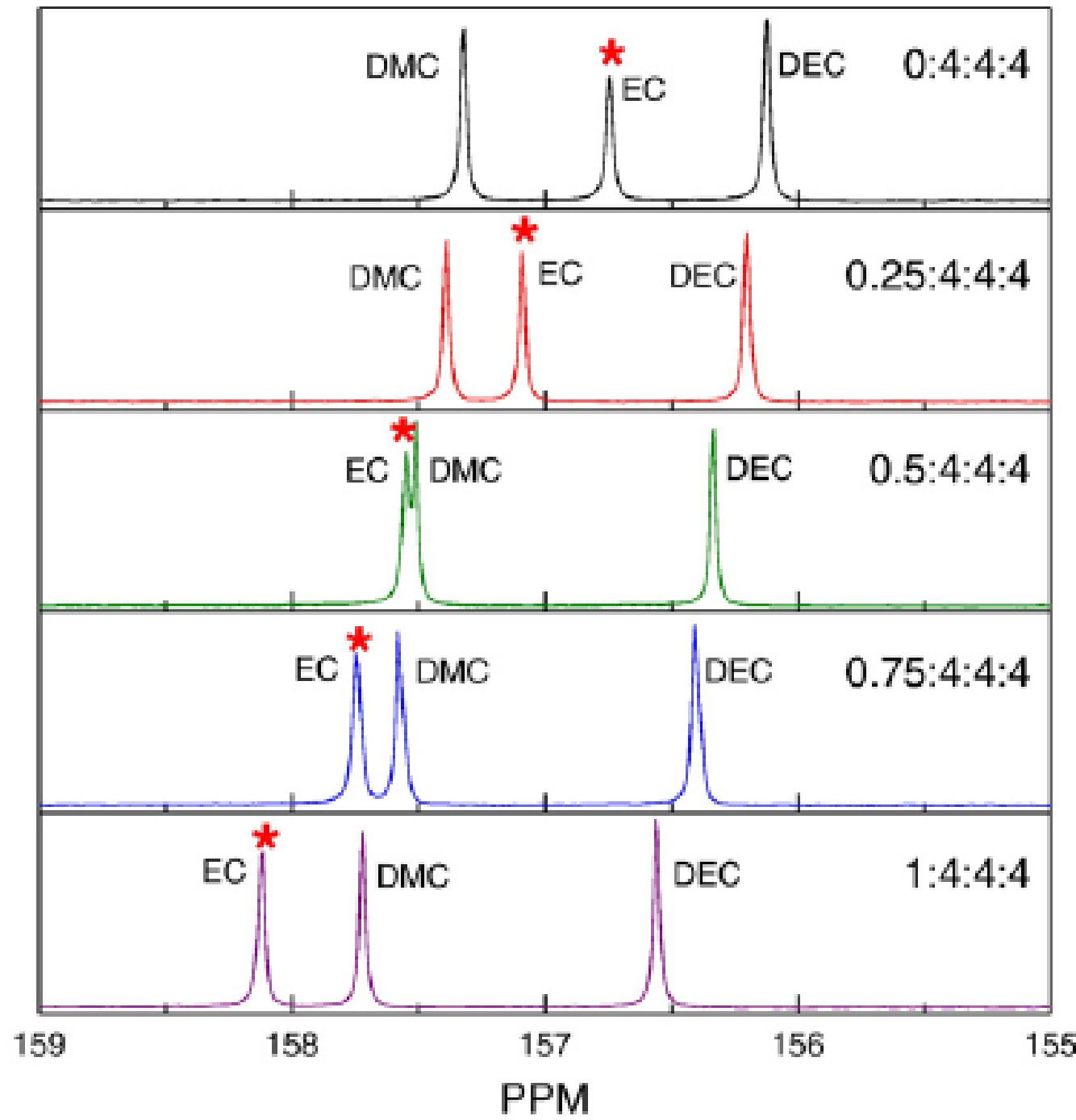


Радиус сольватированного
иона больше или равен
кристаллографическому



Сольватация: колебательная спектроскопия





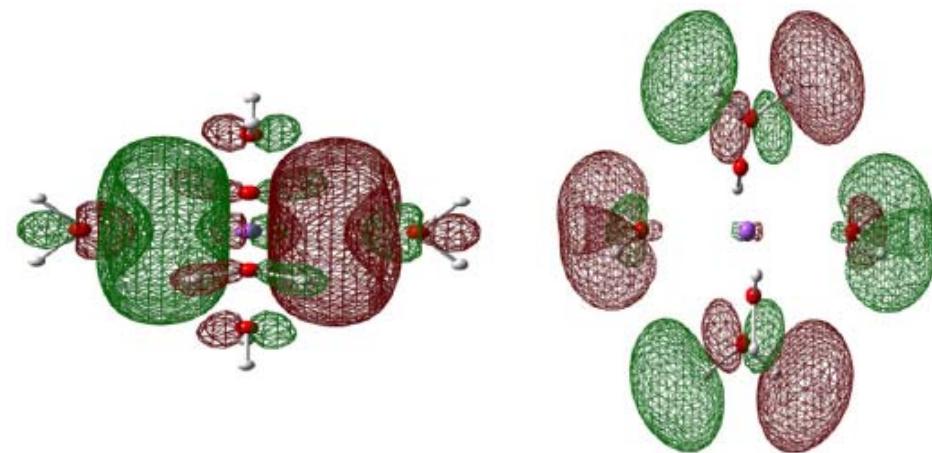
Сольватация – ЯМР

(^{13}C , карбонил,
 $\text{LiPF}_6:\text{DMC}:\text{EC}:\text{DEC}$)

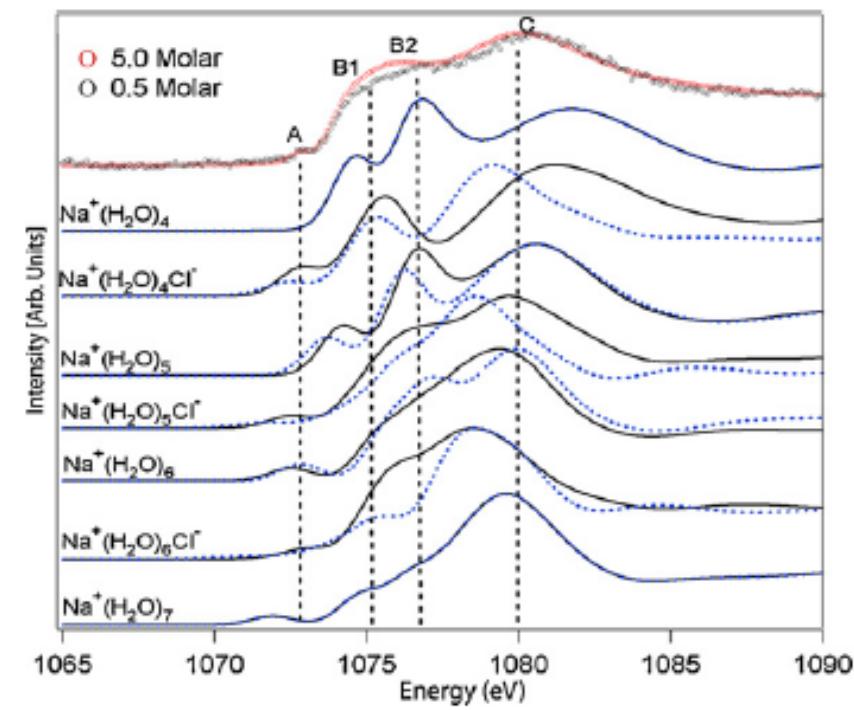
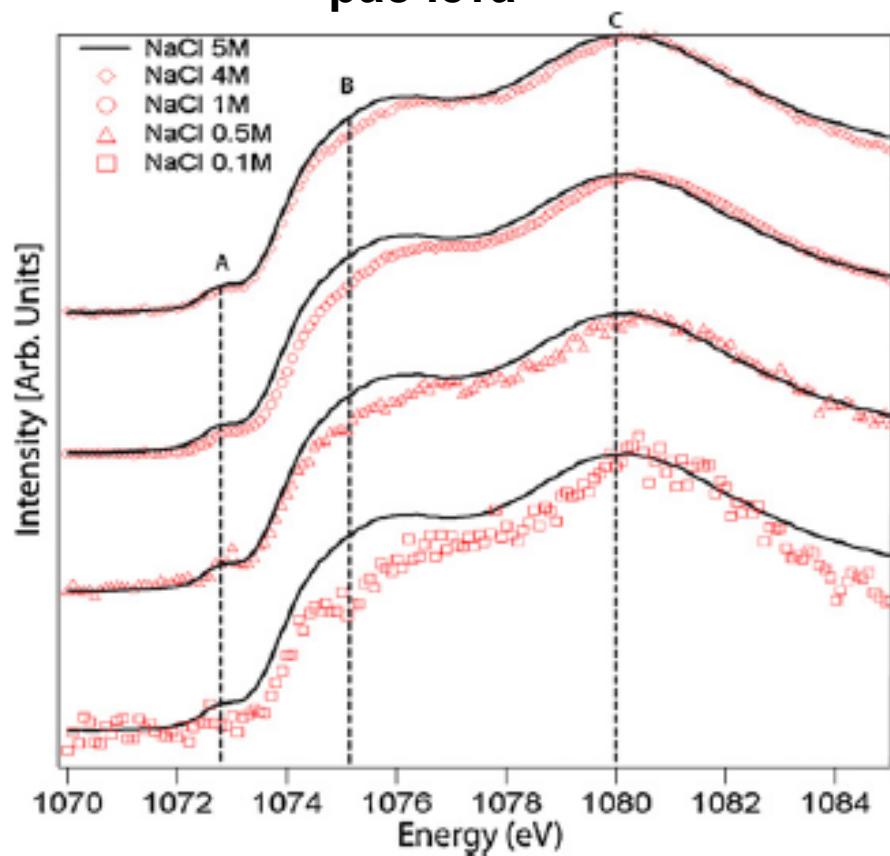
Селективная
сольватация!

Сольватация: XAS, Na^+ K-edge

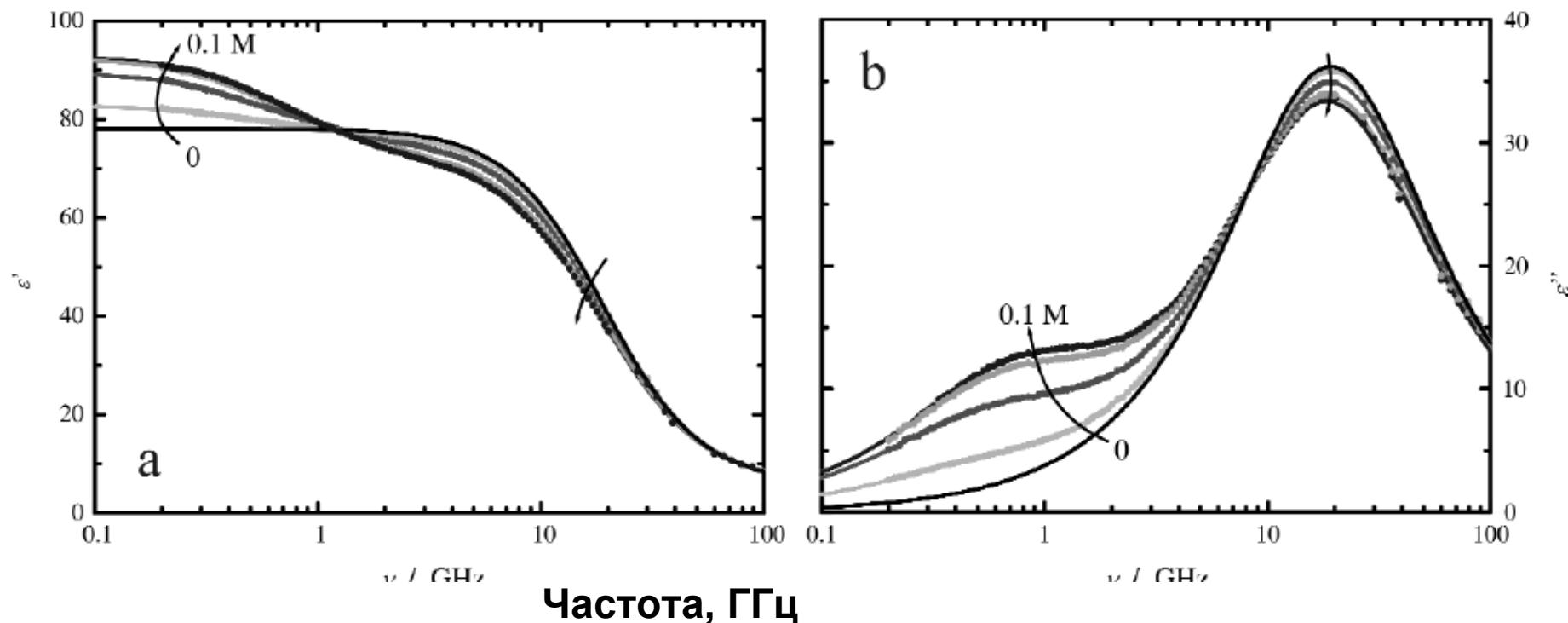
эксперимент



Сопоставление с
разными версиями
расчета



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

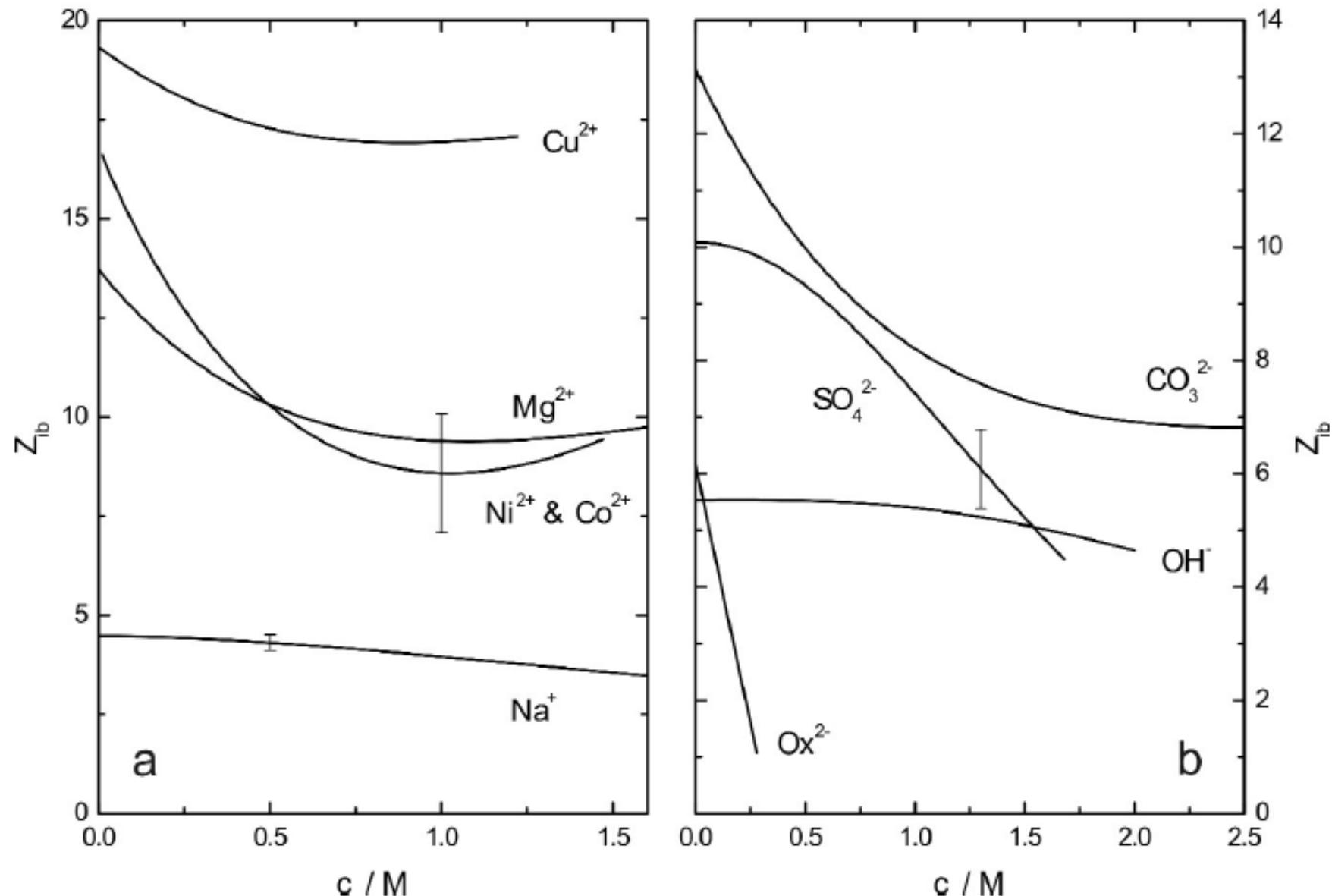


Числа гидратации по данным диэлектрической спектроскопии

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

Cation	$Z_{\text{ib}}(0)$	CN	Ref.	Anion	$Z_{\text{ib}}(0)$	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]

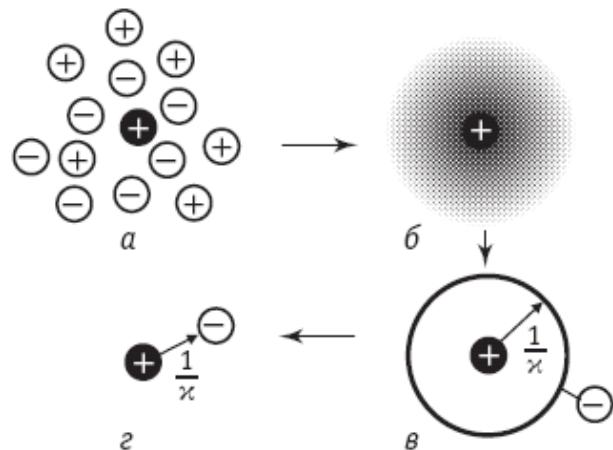
Зависимости чисел гидратации от концентрации по данным диэлектрической спектроскопии



Теория Дебая-Хюккеля (1923)

Ионная атмосфера

Коэффициенты активности
Растворимость



Потенциал на расстоянии
 r от центрального иона

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

объемная
плотность
заряда

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Изменение
энергии
центрального
иона из-за
взаимодействия с ионной атмосферой

$$\Delta U = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi \epsilon \epsilon_0}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}} \sum (n_{i0} z_i^2).$$

Обратная дебаевская длина

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

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

Заряд ионов
Число ионов в
единице объема
(локальное)

Коэффициенты активности в теории Дебая-Хюккеля

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

ионная
сила
раствора

1 - первое приближение (предельный закон Дебая-Хюккеля)

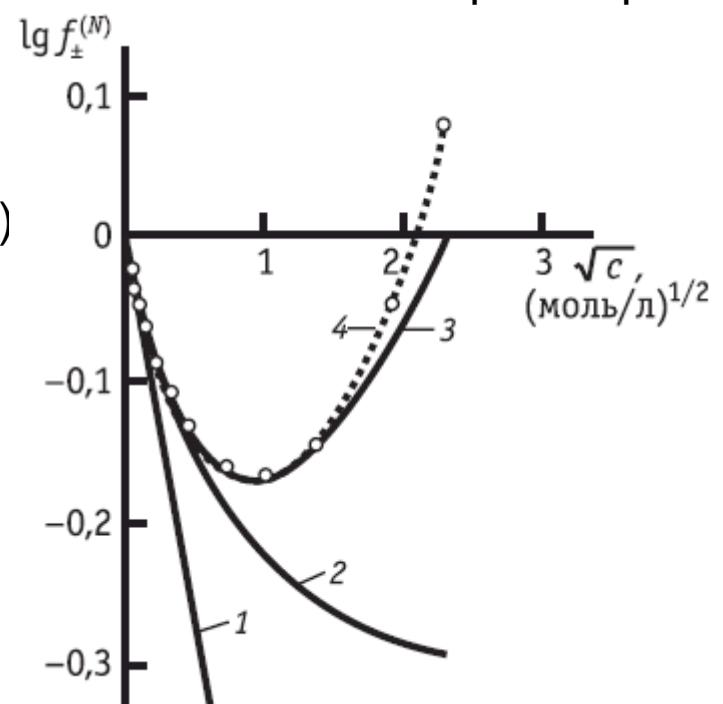
$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}$$

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

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

3 - третье приближение
(эмпирический параметр C)

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



3.6

Константа ионной ассоциации

Н.Бъерум, 1926

Между центральным ионом i и соседями j нет ионной атмосферы

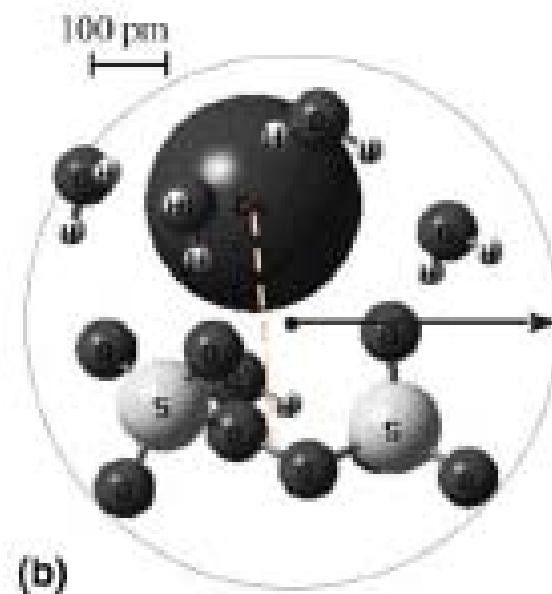
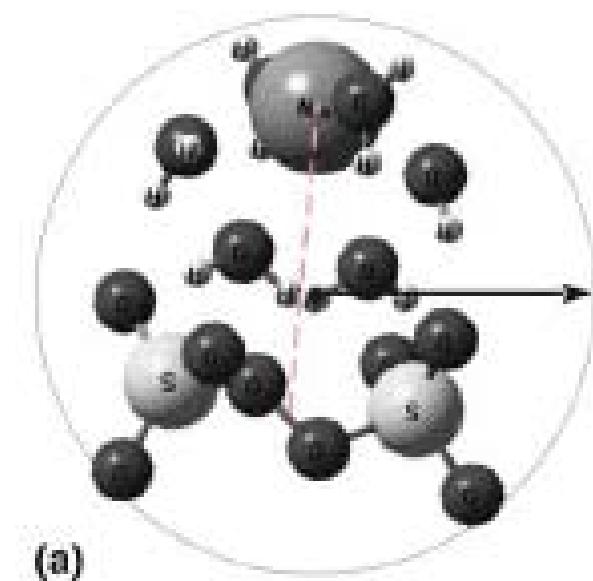
$$c_j = c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r}\right)$$

Вероятность найти j на поверхности сферы радиуса r

$$P(r) = 4\pi r^2 c_j^* \exp\left(-\frac{z_i e_0}{kT} \frac{z_j e_0}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r}\right); r_{\min} = -\frac{z_i z_j e_0^2}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon kT}$$

Р.М.Фуосс, 1958

$$K_{ac} = \frac{4000\pi a^3 N_A}{3} \exp\left(-\frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon kTa}\right)$$



Сольватно-разделенная пара

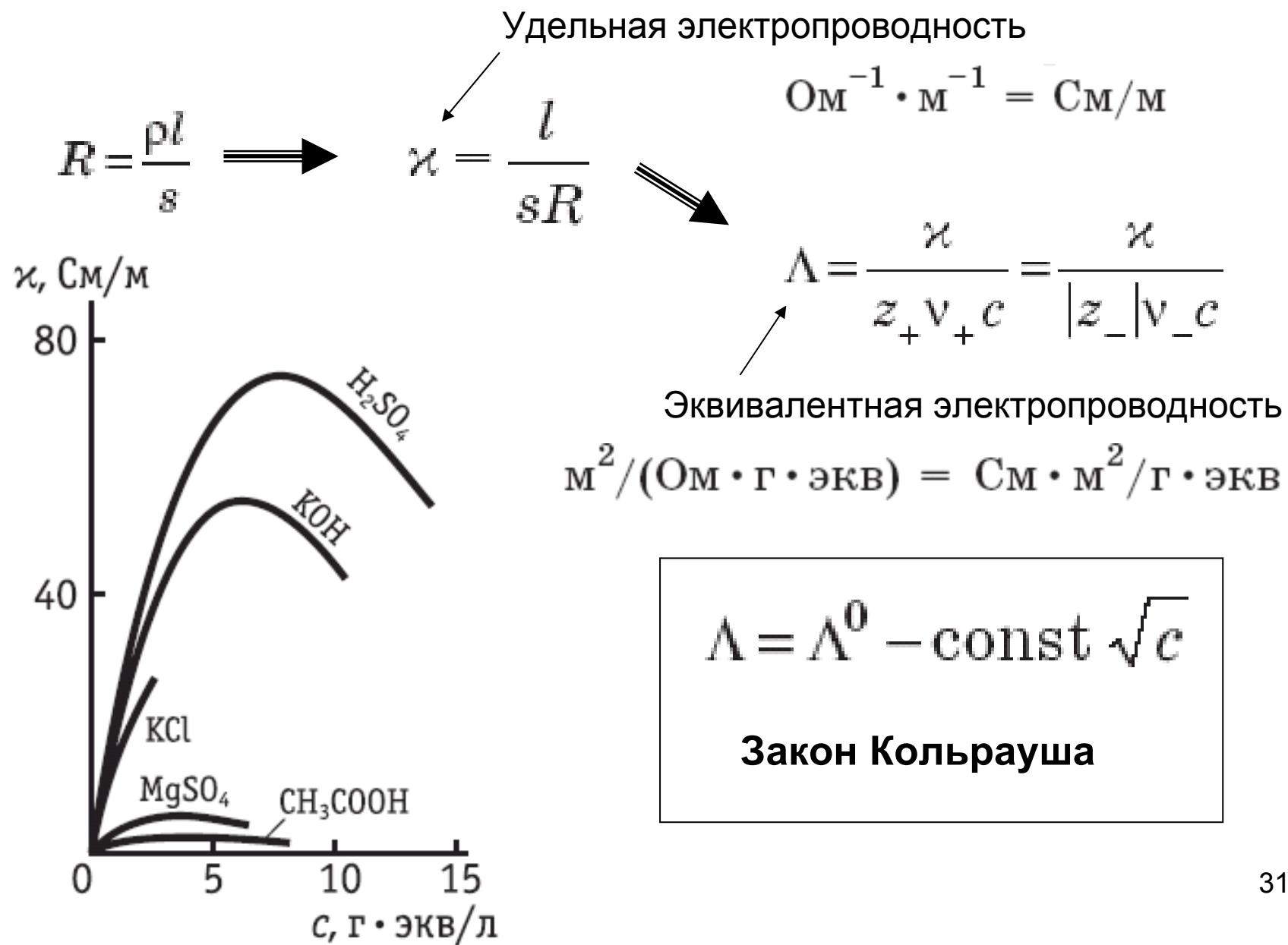
(внешнесферная ассоциация –
-только электростатические
взаимодействия)

Сольватно-неразделенная пара

(внутрисферная ассоциация –
- есть взаимодействия неэлектро-
статической природы)

Электропроводность

4.3



4.4 – 4.5

Ионные электропроводности (подвижности)

$$\Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad \longrightarrow \quad \Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

↓

предельные электропроводности

Сильные электролиты: $\lambda_+ = Fu_+$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad \lambda_- = Fu_- \quad t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

↑

электрические подвижности

коэффициенты диффузии:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0^2 N_A} \lambda_i^0$$

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Числа переноса (доля тока, переносимого ионами одного вида)

Уравнение Нернста-Эйнштейна

$$D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \longrightarrow \quad \lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i}$$

Уравнение Стокса-Эйнштейна

Правило Вальдена-Писаржевского 32

Предельные ионные эквивалентные электропроводности

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
OH ⁻	105	171	198,3	—	450

Ион	$\lambda_i^0, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г} \cdot \text{экв})$				
	0 °C	18 °C	25 °C	45 °C	100 °C
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K ⁺	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb ⁺	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs ⁺	44,0	67,0	77,3	107,5	—

4.5, 4.6

Электрофоретический эффект

Движение каждого иона тормозится встречным движением его ионной атмосферы

Закон Стокса

$$v = \frac{P}{6\pi r^3} \leftarrow \text{Сила, действующая на ион: } |z_i| e_0 X$$

↑
6πr³

Поправка на подвижность ионной атмосферы:

$$v^0 = \lambda_i^0 X/F$$

$$\Delta \lambda_i = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi r} = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi r} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_s \sqrt{c}$$

электропроводность ионной
атмосферы с радиусом $1/\kappa$ = снижение электропроводности
центрального иона из-за торможения
ионной атмосферой

Релаксационный эффект

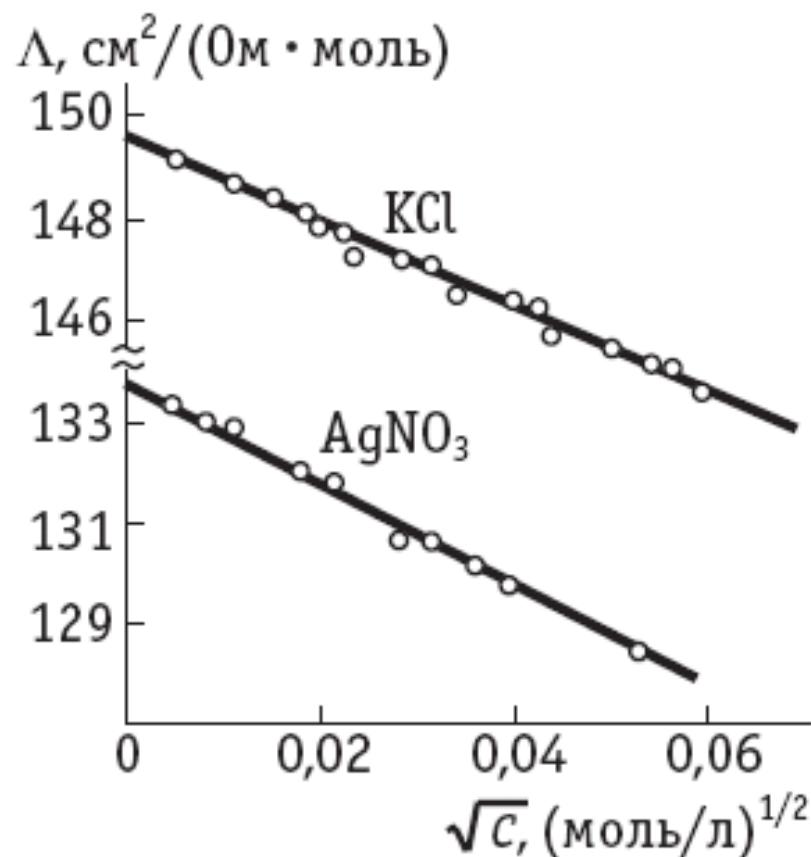
Смещение центра ионной атмосферы → Ослабление поля $X - \Delta X$ → $\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_s \sqrt{c}) \left(1 - \frac{\Delta X}{X} \right)$

Уравнение Дебая-Хюкеля-Онзагера (1,1-электролит)

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_a + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}$$

Электрофоретический эффект

Релаксационный эффект



Интерпретация эффекта Вина

$$u_i X \tau > 1/\kappa$$

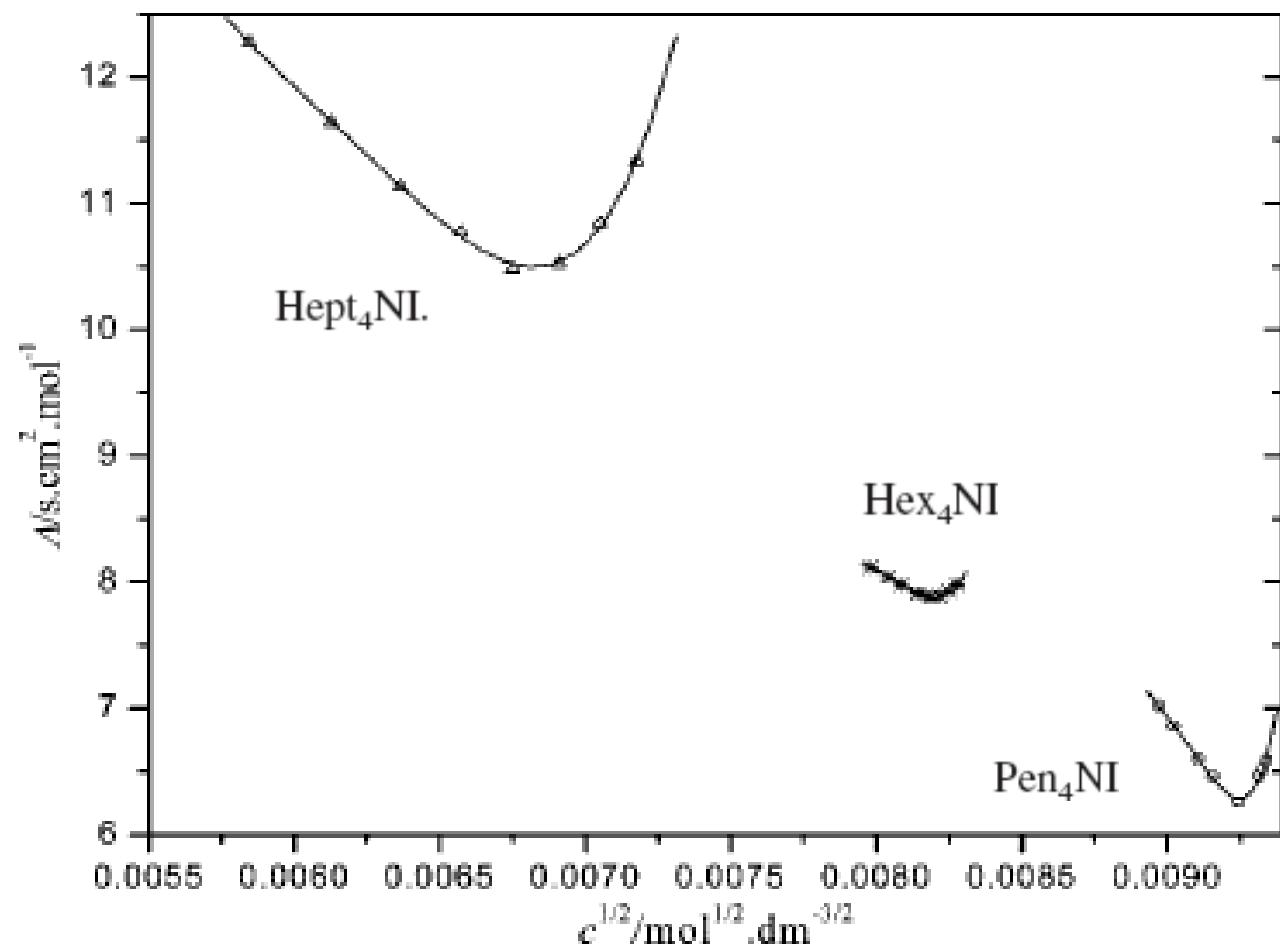
и эффекта Дебая-Фалькенгагена

$$\omega > 2\pi/\tau$$

(рост электропроводности при высоких напряженностях поля X и высоких частотах переменного тока ω ; τ – время релаксации ионной атмосферы)

Образование тройников (аномальный рост электропроводности с концентрацией)

Диоксан + тетрагидрофуран



Задача 1 – Общая схема

Материалы к задачам и решения - на
<ftp://electron@electr003.chem.msu.ru/411>



Задача 1 – версия 2014 года

В справочнике CRC – данные по зависимости коэффициентов активности от концентрации (со стр. 5-97).

Рекомендуемые электролиты: CuCl₂, NiCl₂, ZnCl₂, CaCl₂, LiCl, NaCl, LiBr, Cu(NO₃)₂, LiNO₃.



III приближение; Робинсон-Стокс



параметры ← Стоксовские радиусы



*Сравнить, обсудить смысловые
причины различий*

В статье Й.Маркуса (часть 5, Табл.1) – экспериментальные энергии гидратации и параметры феноменологической модели.