
Электрохимия

(лекции, #2)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии

Метод Макса Борна расчета энергии кристаллической решетки (1920 г.)

Энергия кристаллической решетки – работа (Дж/моль), которую нужно затратить для разведения составляющих её ионов на бесконечно большое расстояние (в вакууме).

Сила электростатического (кулоновского) притяжения двух зарядов $+z_1$ и $-z_2$ равна

$$F_{\text{эл}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Сила отталкивания электронных оболочек неизвестна, но предположительно равна

$$F_{\text{от}} = \frac{B}{r^{n+1}}$$

где B и n – некоторые константы, причем $B > 0$, $n > 1$

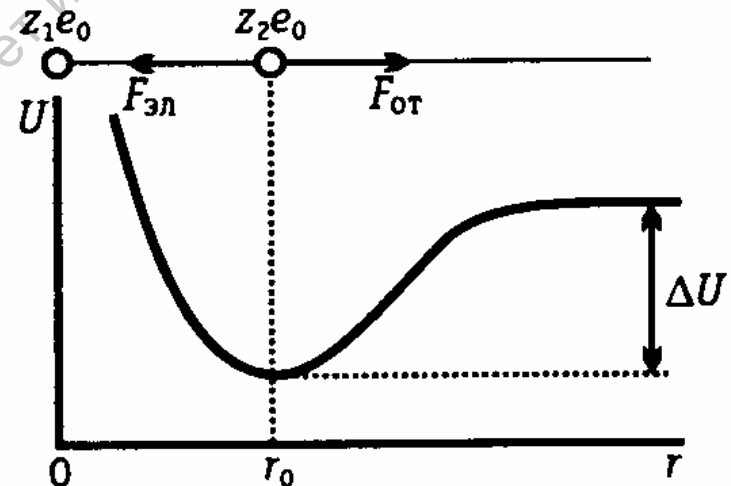


Рис. 2.1. К расчету энергии взаимодействия двух ионов

Метод Борна расчета энергии кристаллической решетки

Тогда суммарная сила взаимодействия равна

$$F = F_{\text{эл}} + F_{\text{от}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}}$$

В состоянии равновесия $F = 0$ и $r = r_0$ (r_0 – равновесное межионное расстояние в кристалле). Следовательно

$$\frac{B}{r_0^{n+1}} - \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = 0 \quad , \text{отсюда} \quad B = \frac{z_1 z_2 e_0^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0}$$

Метод Борна расчета энергии кристаллической решетки

По определению $F = -\frac{dU}{dr}$, где U – потенциальная энергия системы.

Следовательно энергия разведения ионов на бесконечное расстояние:

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n} = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Это энергия кристаллической решетки в расчете на 1 пару ионов.

Для перехода к 1 моль вещества нужно умножить: $\times N_A \times A$

A – константа Маделунга, определяемая типом (симметрией) решетки, числом и расположением ближайших соседей. Обычно $A \approx 1 \div 2$.

Например, для кубической решетки NaCl

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1,7476$$

Метод Борна расчета энергии кристаллической решетки

Энергия кристаллической решетки по Борну равна

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

где n можно рассчитать из коэффициента сжимаемости кристалла β

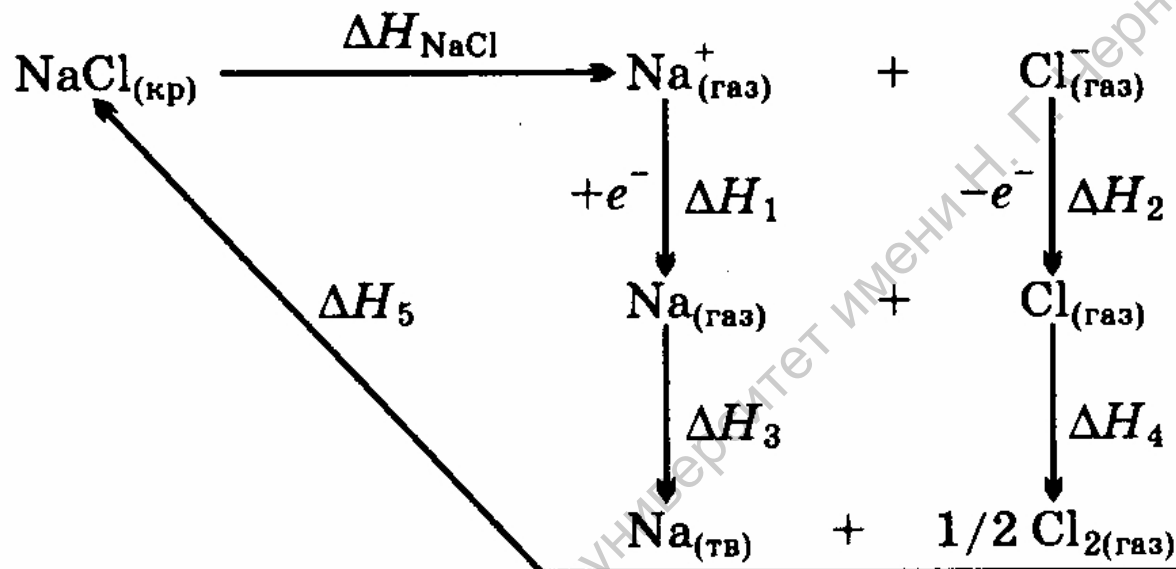
$$n = 1 + \frac{18r_0^4}{Ae_0^2\beta} ; 5 < n < 12$$

Проведем расчет для кристалла NaCl ($A \approx 1.7476$; $n = 7.5$):

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{NaCl}} &= \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 \cdot (1,6022 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{7,5}\right) = \\ &= 7,624 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \approx 762 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Термодинамический цикл Борна

(для определения реальной энергии кристаллической решетки)



ΔH_1 – потенциал ионизации натрия (с обратным знаком) = -496 кДж/моль

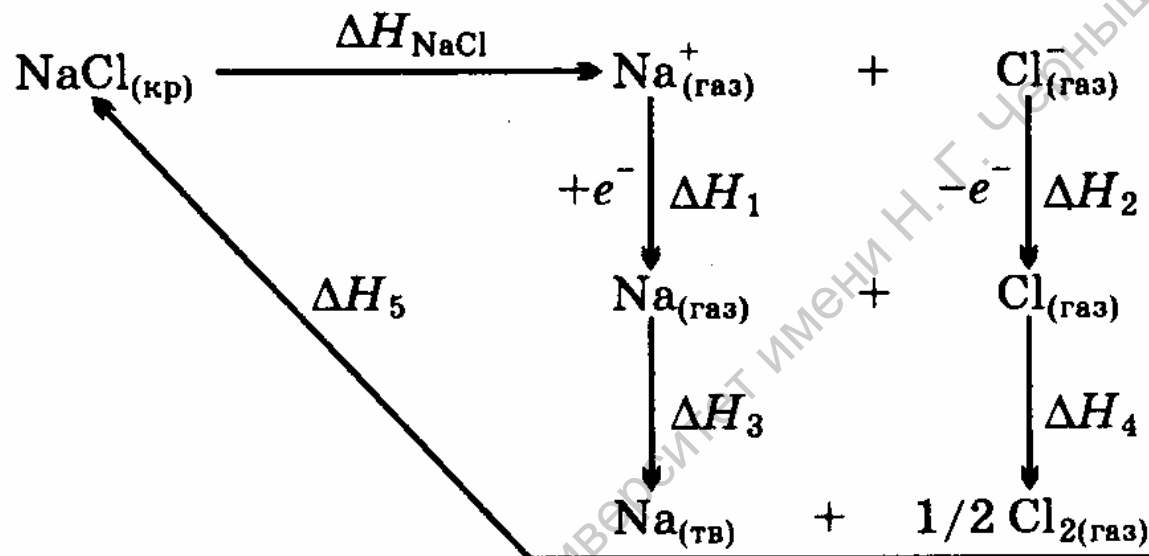
ΔH_2 – сродство к электрону атома хлора (с обратным знаком) = 365 кДж/моль

ΔH_3 – тепловой эффект при конденсации газообразного натрия = -109 кДж/моль

ΔH_4 – тепловой эффект при рекомбинации атомов хлора = -121 кДж/моль

ΔH_5 – тепловой эффект химической реакции сжигания $\text{Na}_{(\text{металл})}$ в $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$ = -411 кДж/моль

Термодинамический цикл Борна



По закону Гесса $\sum_i \Delta H_i = 0$. Следовательно

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = \Delta H_{\text{NaCl}} - T\Delta S = 772 - 15 = 757 \text{ кДж/моль}$$

Модельный расчет по формуле Борна для NaCl дает результат:

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = 762 \text{ кДж/моль. Расхождение менее 0,7\%!!!}$$

Примеры экспериментальных энергий кристаллической решетки

Таблица 2.1. ΔH кристаллических решеток галогенидов щелочных металлов при 25 °С

Катион	ΔH , кДж/ моль			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	911	772	741	—
K ⁺	810	702	678	637
Rb ⁺	780	—	658	621
Cs ⁺	744	—	—	604

Метод Макса Борна для расчета энергии сольватации

- ***Энергия сольватации*** – это выигрыш энергии (кДж/моль) при перенесении 1 моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель (раствор при этом поддерживается электронейтральным).

Борн использовал простейшую электростатическую модель:

- 1) Ионы – это шарики с радиусом r_i и с зарядом $z_i e_0$.
 - 2) Растворитель – непрерывная среда (континуум) с диэлектрической проницаемостью ϵ (для воды статическая $\epsilon = 78,3$ при 25°C).
 - 3) Перенос иона из вакуума в растворитель мысленно разбивается на 3 этапа, как показано на рисунке
-

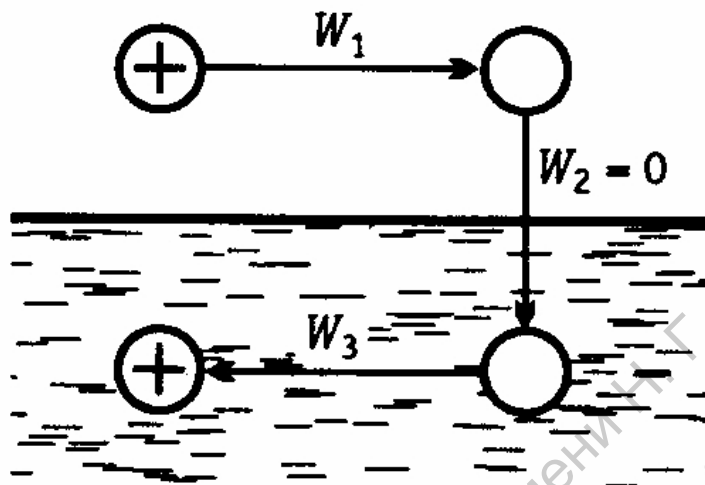


Рис. 2.2. Схема для расчета энергии сольватации иона по модели Борна

$$W_1 = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \text{ — электростатическая работа разряда шарика в вакууме (1 этап)}$$

$W_2 = 0$ — работа переноса шарика из вакуума в растворитель (2 этап)

$$W_3 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \text{ — электростатическая работа заряжения шарика в растворителе (3 этап)}$$

Метод Макса Борна для расчета энергии сольватации

В результате получаем формулу Борна для энергии сольватации ионов:

$$\Delta G_s = N_A (W_1 + W_2 + W_3) = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Кроме того, используя уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT}$$

можно вывести уравнение Борна-Бьёрумма для энтальпии сольватации:

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

ΔG_s и ΔH_s в воде различаются всего лишь на $\sim 1,7\%$.

Проверка модели Борна в водном растворе

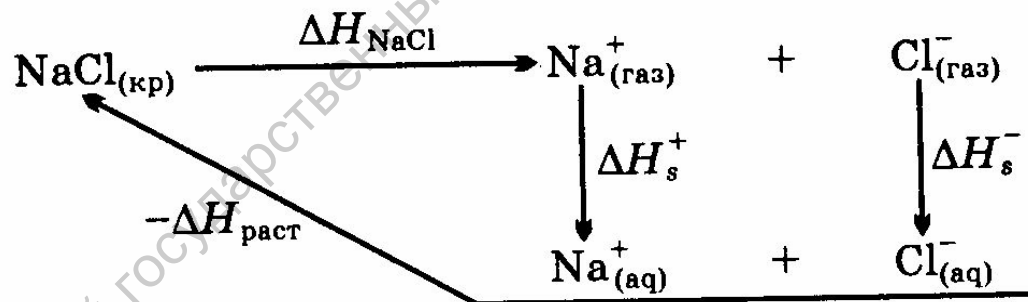
Экспериментально может быть определена теплота сольватации/гидратации вещества (но не отдельного иона!)

Таблица 2.3. ΔH_s при гидратации хлоридов щелочных металлов при 25 °С

Способ расчета	ΔH_s , кДж/моль				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Из термодинамического цикла	-883	-768	-685	-664	-639
По модели Борна	-1549	-1121	-911	-857	-799

По модели Борна суммируются энтальпии гидратации катиона и аниона.

Реальный тепловой эффект гидратации соли вычисляется из термодинамического цикла



$$\Delta H_s^{(\text{NaCl})} = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{NaCl}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/моль}$$

Основной вывод: энергии гидратации, рассчитанные по модели Борна, вполне достаточны для разрушения кристаллической решетки. Следовательно, основной причиной образования и устойчивости растворов является сольватация ионов. Однако количественно модель Борна очень плохо согласуется с экспериментом, давая существенно завышенные величины ΔH_s .

В дальнейшем развитии теории сольватации можно выделить направления:

- учет уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ вблизи иона;
 - учет изменения объема растворителя;
 - учет реальной микроструктуры (растворитель - не континуум);
 - учет разрушения микроструктуры растворителя при сольватации;
 - использование компьютерного моделирования в рамках статистической механики, методов Монте-Карло, молекулярной динамики, квантово-химических расчетов высокого уровня и др.
-

Например, ступенчатый учет пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости приводит к уравнению:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} \right) + \frac{1}{\rho_{\text{оп}}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right]$$

где $\epsilon_{\text{оп}}$ – оптическая (высоочастотная) диэлектрическая проницаемость (для воды $\epsilon_{\text{оп}} = 1,78$ при 25°C), $\rho_{\text{оп}}$ – толщина первой сольватной оболочки.

Решение уравнений электростатического взаимодействия системы «ионы – диполи» в рамках среднесферического приближения приводит к формуле:

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

где r_s – радиус частицы растворителя, безразмерный параметр λ_s может быть рассчитан по формуле

$$\lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 = 16\epsilon$$

Эти (и другие) формулы могут рассматриваться как модернизированное уравнение Борна, содержащее 1, 2 или более эмпирических или подгоночных параметров.

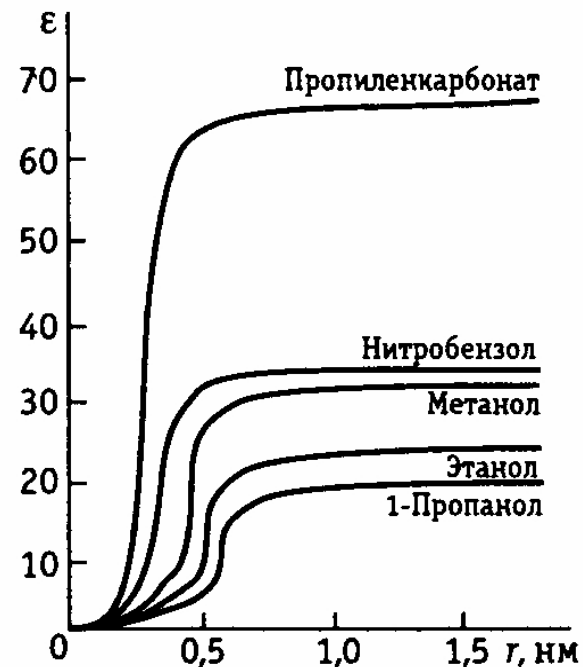


Рис. 3.6. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от расстояния, отсчитываемого от центра сольватируемого иона

Современный взгляд на состояние ионов в растворах

- Часть молекул растворителя довольно прочно связана с ионами (особенно многозарядными), остальные молекулы растворителя относительно свободны.
- В концентрированных растворах свободных молекул растворителя почти не остается (весь растворитель связан в сольватных оболочках).

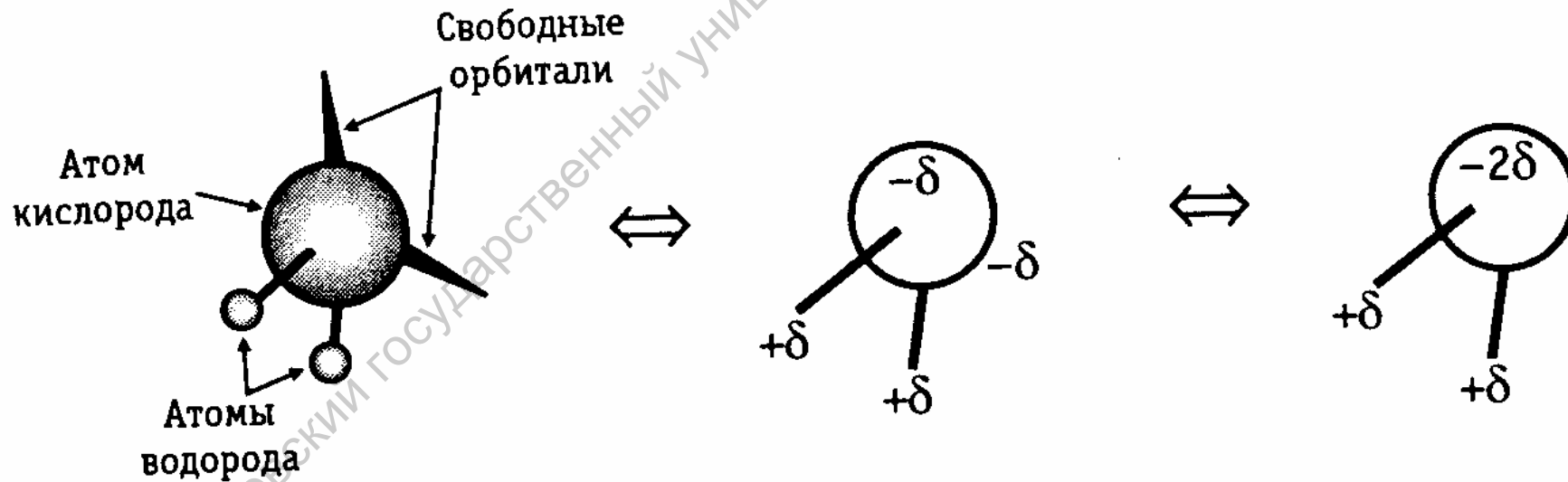
Таблица 2.11. Экспериментальные данные по n_h катионов M^{z+} в водных растворах

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

n_h — числа гидратации — сколько молекул воды связано с ионом

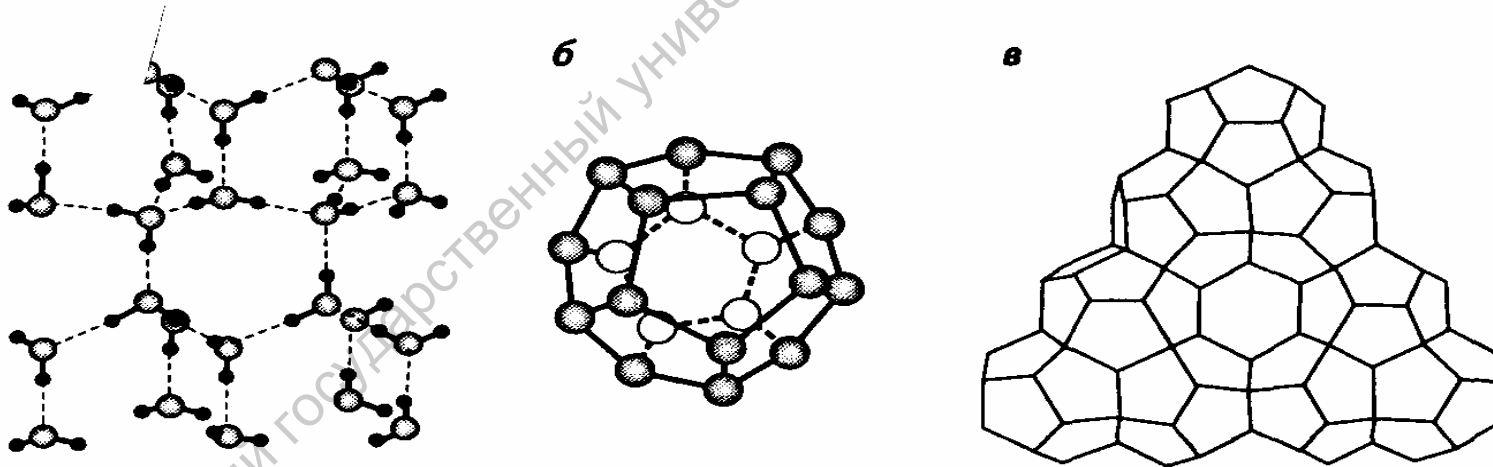
Структура воды

- В первом приближении молекулы воды – это диполи. Но более строго представление молекул воды как эффективных квадруполей. Квадруполы объединяются в кластеры.



Структура воды

- Кластеризация воды представляет собой процесс формирования тетраэдров с одной молекулой воды в центре. Тетраэдры стабилизированы водородными связями.
- При растворении неполярных веществ молекулы воды образуют вокруг них сложные многогранники, стабилизируемые водородными связями. Типичны пентагональные додекаэдры, в объеме которых находится полость размером около 5 Å.
- Водородные связи разрушаются при встраивании воды в сольватные оболочки ионов (особенно катионов). Возможно, что вода в первой оболочке иона находится в состоянии диэлектрического насыщения. Это вызывает снижение ϵ водных растворов электролитов с ростом их концентрации.



Тетраэдрическая (а) и додекаэдрическая (б) структуры воды и схематическое изображение кластеризованных многогранников в жидком кристаллогидрате (в)

Неводные растворители в электрохимии

В качестве растворителей в электрохимии, как правило, используются полярные жидкости либо смеси полярных и неполярных жидкостей. Критерием полярности является способность обеспечивать полную или частичную диссоциацию ионофоров. Согласно модели Борна, это становится возможно в тех случаях, когда диэлектрическая проницаемость ϵ составляет не менее 10–15. Наряду с ϵ имеются также другие важные характеристики растворителей — плотность, давление насыщенного пара, характеристические температуры ($T_{\text{зам}}$ и $T_{\text{кип}}$), термические свойства, вязкость, сжимаемость, поверхностное натяжение и термодинамическая устойчивость (часто говорят об «окне» потенциалов устойчивости — интервале, ограниченном потенциалами окисления и восстановления молекул растворителя).

Физические свойства растворителя важнее, чем его химическая природа

Традиционная химическая классификация растворителей предполагает их разделение на две большие группы — протонные (вода, спирты, простые амиды и т. д., т. е. соединения, содержащие группы $-OH$ и NH) и апротонные. Наиболее существенное отличие двух этих типов растворителей состоит в том, что только в протонных растворителях возможно образование водородных связей между свободными и связанными в сольватные оболочки молекулами. Водородные связи могут образовываться также с анионами электролита или нуклеофильными фрагментами молекул растворенного вещества. Именно водородные связи приводят к кластеризации в протонных средах. В апротонных растворителях процессы ассоциации (обычно димеризации) являются следствием электростатических диполь-дипольных взаимодействий.

Органические растворители, образующие электропроводные растворы электролитов

Название	Формула	$T_{\text{зам}}/T_{\text{кпл}}, ^\circ\text{C}$	Статическая диэлектрическая проницаемость ¹
Ацетонитрил	CH_3CN	15/82	37,5**
Диметилсульфоксид	$\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$	18/189	46,7**
Диметилформамид	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	-60/153	36,7**
Тetraгидрофуран	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-109/ 65-67	7,75*
γ -Бутиролактон	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	-43/ 202-204	39*
1,2-Диметилэтан	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	-58/85	7,2*
Этиленкарбонат	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$	-(39-40)/248	89,6***
Пропиленкарбонат	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	-49/240	64,4**

Органические растворители, образующие электропроводные растворы электролитов

Название	Формула	$T_{\text{зам}}/T_{\text{кнп}}, ^\circ\text{C}$	Статическая диэлектрическая проницаемость ¹
Диоксолан	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} $	-95/78	74,1**
Метанол	CH_3OH	-98/65	32,7**
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-117/78	24,3**
Ацетон	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	-95/56	20,7*
Форма́мид	HCONH_2	-118/8	108**
Н-метилформамид	HCONHCH_3	-4/198	182**
Хлороформ	CHCl_3	-63/61	
Дихлорметан	CH_2Cl_2	-95/40	