Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 4

Тема: Реальная и химическая энергия сольватации.

Цель: Охарактеризовать реальную и химическую энергию сольватации, их отличие и особенности.

По своей природе энергия сольватации состоит из двух видов энергии. Предположим, что металл М погружен в раствор соли этого металла и между электродом и раствором установилось электрохимическое равновесие. Между точкой 1 вблизи металла и точкой 2 вблизи раствора ( рис. 3.) существует измеряемая разность потенциалов ∆рмѱ - так называемый *вольта-потенциал* металл/раствор. Мысленно совершим следующий циклический процесс. Испарим 1 моль атомов металла, что потребует затраты энергии ∆Gсубл . Ионизируем эти атомы в точке 1 вблизи поверхности металла, затратив на это работу ∆Gион . Образовавшиеся в результате ионизации электроны введем обратно в металл. Полученный за счет этого выигрыш энергии составит zWе , где Wе – работа выхода электрона из металла. Ионы металла Мz+ из точки 1 переведем в точку 2. Поскольку между этими точками существует разность потенциалов ∆рмѱ, то при этом будет затрачена работа NAze0 ∆pмѱ = zF∆pмѱ , где F= e0NA - число Фарадея.



Рис. 3. Схема для расчета реальной энергии сольватации иона

Далее ионы металла внесем в раствор. Соответствующий этому процессу энергетический эффект равен так называемой *реальной энергии сольватации*  ионов Мz+ - ∆Gs(реал). Для завершения цикла перенесем ионы М из раствора в металл, что в условиях равновесия не требует совершения работы. По закону Гесса,

∆Gсубл+ ∆Gион- zWе+ zF∆pмѱ+ ∆Gs(реал) = 0,

и, следовательно,

∆Gs(реал) = -∆Gсубл- ∆Gион+ zWе- zF∆pмѱ (13)

Все величины в правой части уравнения (13) доступны экспериментальному определению, и это открывает путь для расчета реальной энергии сольватации отдельного вида ионов. Идея этого метода нахождения ∆Gs(реал) была выдвинута А. Н. Фрумкиным.

На границе воздух/раствор из-за определенной ориентации диполей растворителя возникает некоторый скачок потенциала χ - так называемый *поверхностный потенциал*. Поэтому энергетический эффект, сопровождающий перенос заряженной частицы через границу воздух/раствор ( из точки 2 в точку 3 на рис. 3.), отражает не только ион-дипольное взаимодействие, но и электрическую работу, которая для моля i -х ионов с зарядом zie0 равна NAzie0χ = ziFχ. Изменение свободной энергии, обусловленное только взаимодействием ионов с диполями растворителя и отнесенное к молю ионов, называется *химической энергией сольватации* ∆Gs(хим). Таким образом, реальная и химическая энергии сольватации связаны соотношением

∆Gs(реал) = ∆Gs(хим) + ziFχ (14)

Экспериментально можно определить только ∆Gs(реал) ; величины ∆Gs(хим) и ziFχ опытному определению недоступны. С другой стороны, все модельные методы расчета дают ∆Gs(хим) , и, следовательно, строгая экспериментальная проверка этих моделей невозможна. Поэтому необходимо добиться согласованности результатов в рамках различных модельных расчетов.

Рекомендуемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.