

# Электролитическая диссоциация и сольватация

- классификация конденсированных ионных систем
- спонтанная диссоциация электролитов
- полярные растворители
- сольватация

# 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 ( $\epsilon$ )
  - оптическая ( $\epsilon_{оп}$  ( $\epsilon_{\infty}$ ) ;  $n^2$ )
- время (времена) релаксации

## Методы исследования полярных растворителей и растворов

## Диэлектрическая проницаемость

- П.Дебай, 1912 ...(газ)

поляризация среды  $\leftrightarrow$  поляризуемость  $\alpha$  и  
дипольный момент  $\mu$  молекулы

??? Упрощенное строение диэлектрика

??? Применимость приближений в широком интервале T

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

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

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

# Диэлектрическая релаксация

- П.Дебай, 1935

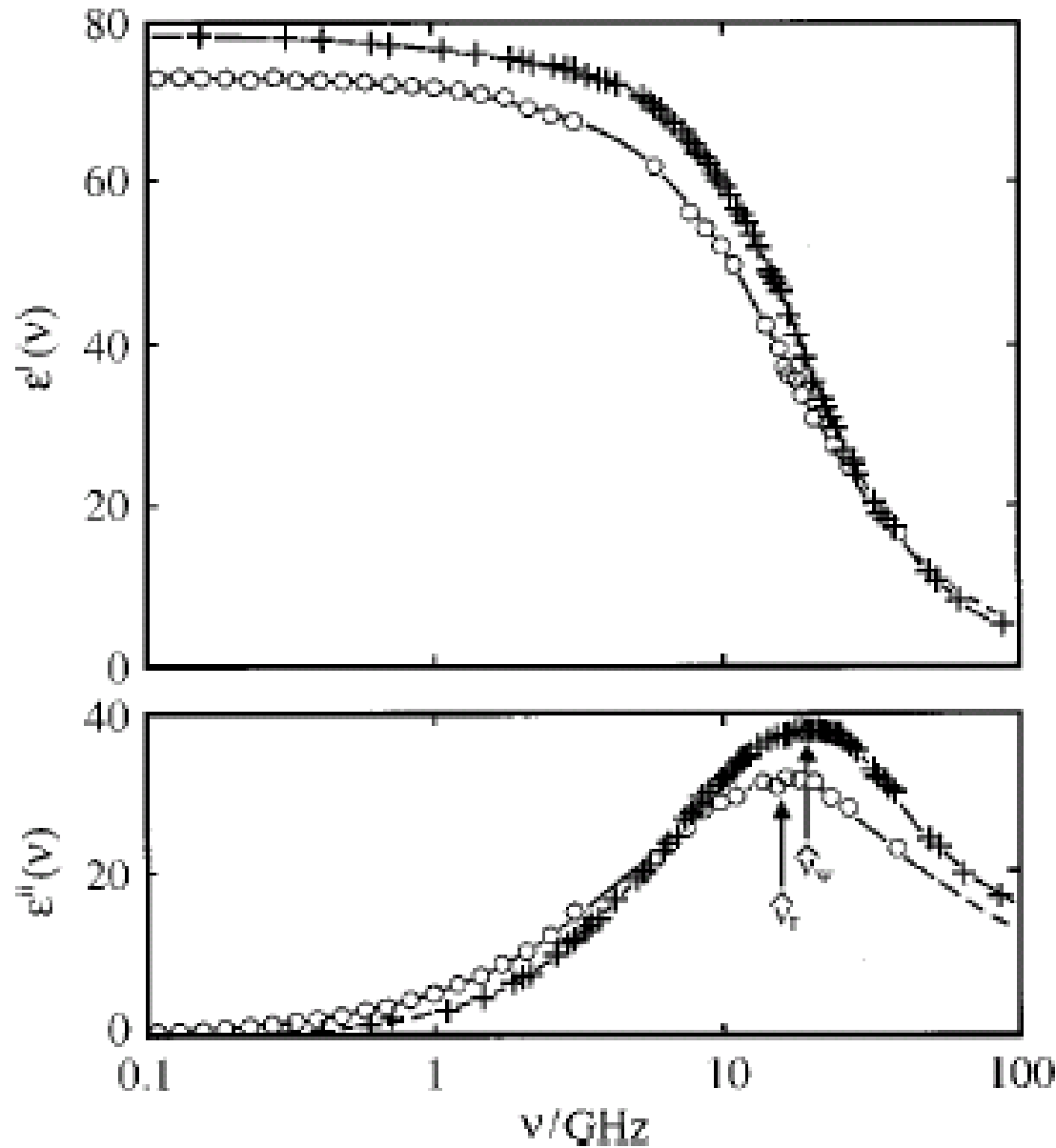
Поле спадает по закону  $\exp(-t/\tau)$ :

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

$n^2$  ( $n$  – 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  $\varepsilon(\omega)$

2. Макроскопическая вязкость

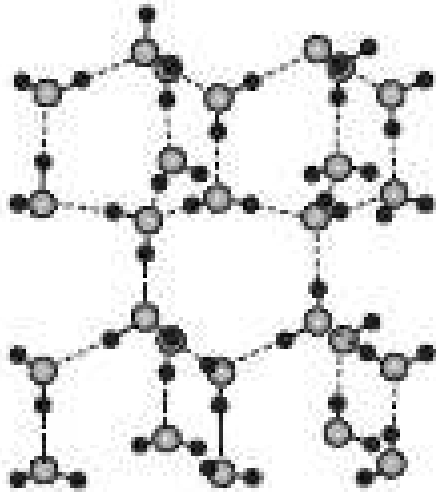
$$\tau \sim \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

Название	Формула	$T_{пл}/T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Статическая диэлектрическая проницаемость <sup>1</sup>	Дипольный момент свободной молекулы, Д
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{CN}$	15/82	37,5 <sup>***</sup>	3,45–3,92
Диметилсульфоксид	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{CH}_3$	18/189	46,7 <sup>*</sup>	3,96–4,02
Диметилформамид	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	-60/153	36,7 <sup>**</sup>	3,82–3,86
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH}$	-98/65	32,7 <sup>**</sup>	1,70
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-117/78	24,3 <sup>**</sup>	1,69
Ацетон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	-95/56	20,7 <sup>**</sup>	2,83–2,88
Формамид	$\text{HCONH}_2$	-118/8	111 <sup>***</sup>	3,37
N-метилформамид	$\text{HCONHCH}_3$	-4/198	182 <sup>***</sup>	3,86
Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	-63/61	—	1,01
Дихлорметан	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-95/40	—	1,60
Пропиленкарбонат	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	-49/240	66,1 <sup>**</sup>	4,98

**вода**

**78.4**

**1.85**



«сетка» водородных связей в воде



не единственная релаксация

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



*chain-like*



*cyclic*



*star-shaped*



*comb-shaped*



*tree-like*



*net-like*



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

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

← **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:**

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

**Слабый электролит:**

$$K \ll 4c,$$

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



**Вильгельм Оствальд**  
(1853-1932)

**Сванте Аррениус**  
(1859-1927)

## 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  $z_2$

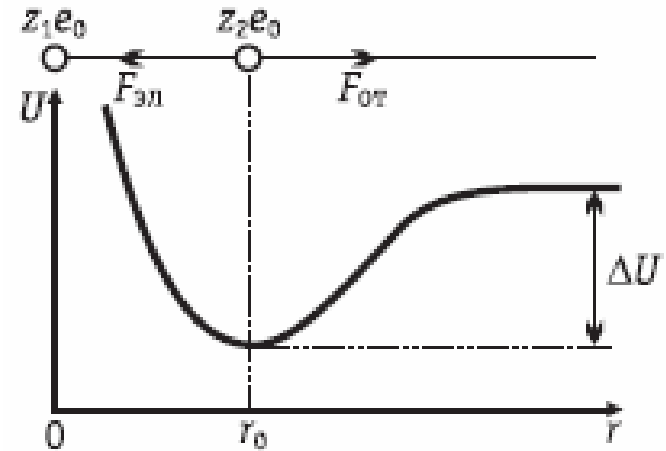
$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$

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

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

Константа Моделунга

Равновесное межионное расстояние

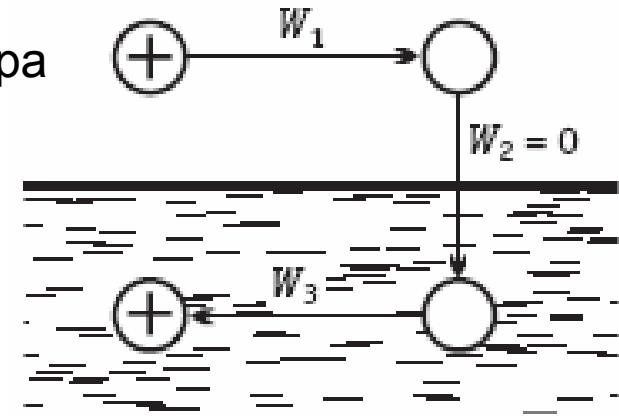


оценивается из данных по сжимаемости

## 2.3

Метод циклов  $\longrightarrow$  Цикл Борна-Габера

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум,  $\epsilon$

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  $\text{H}^+$ )

- исправленный Борн

- диэлектрическая полость

- пониженная  $\epsilon$

- форма иона

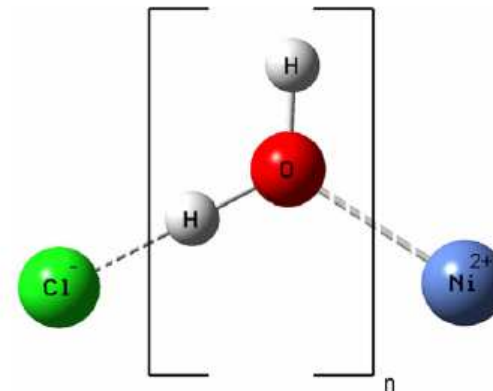
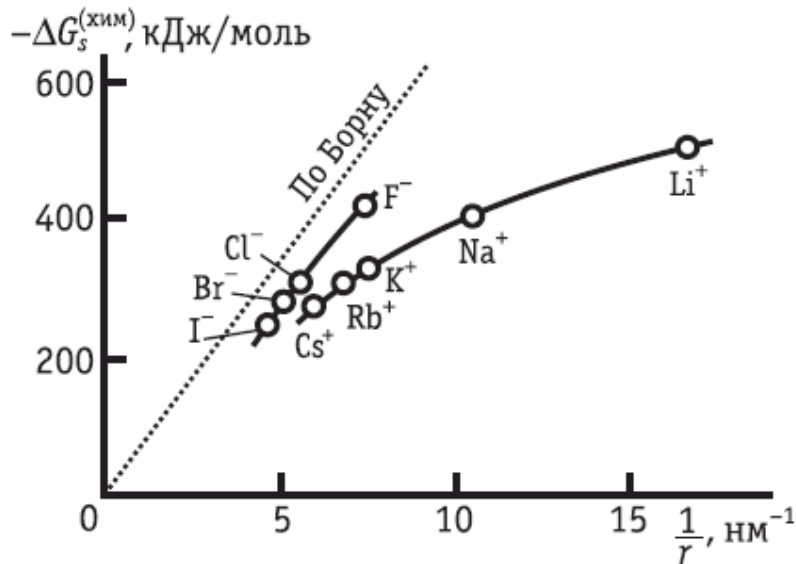
- оценки из энергий сольватации соли

- «молекулярные» расчеты

- энергии переноса

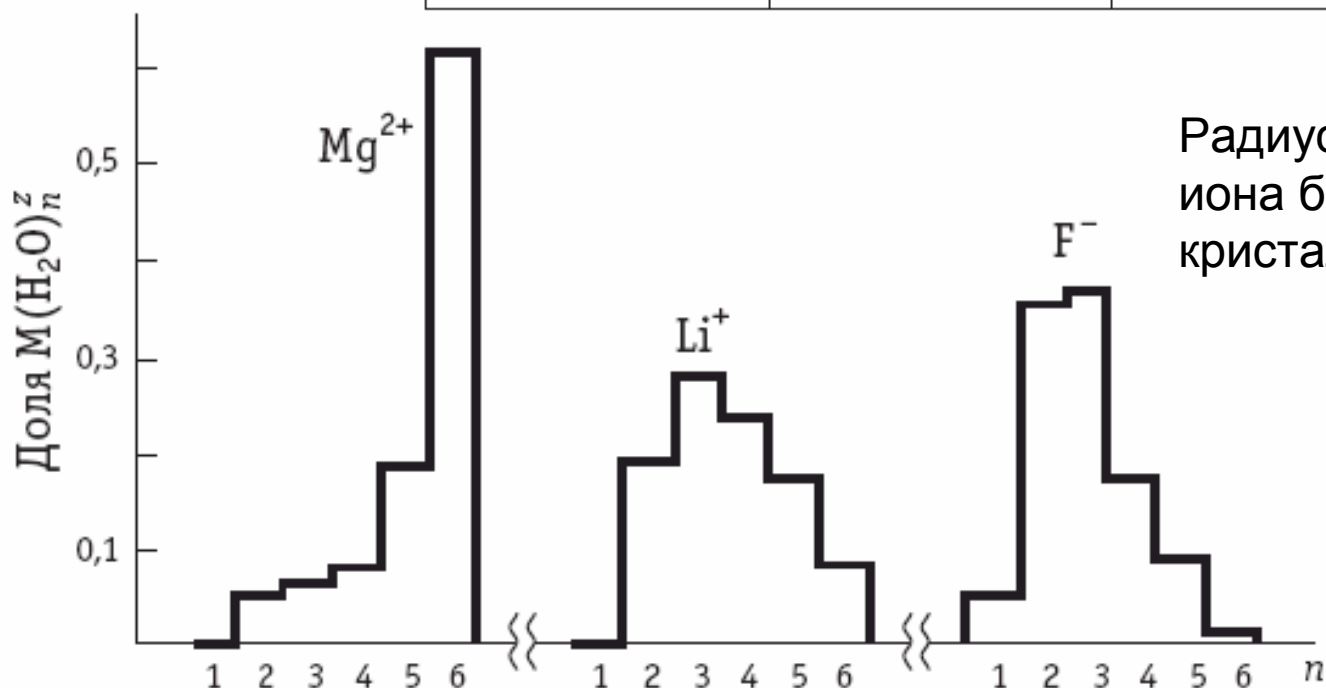
~0.1 В

для воды



## Числа сольватации (в частности, гидратации)

	$n_h$	$z = 1$	$z = 2$	$z = 3$
Спектроскопия	$\leq 4$	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



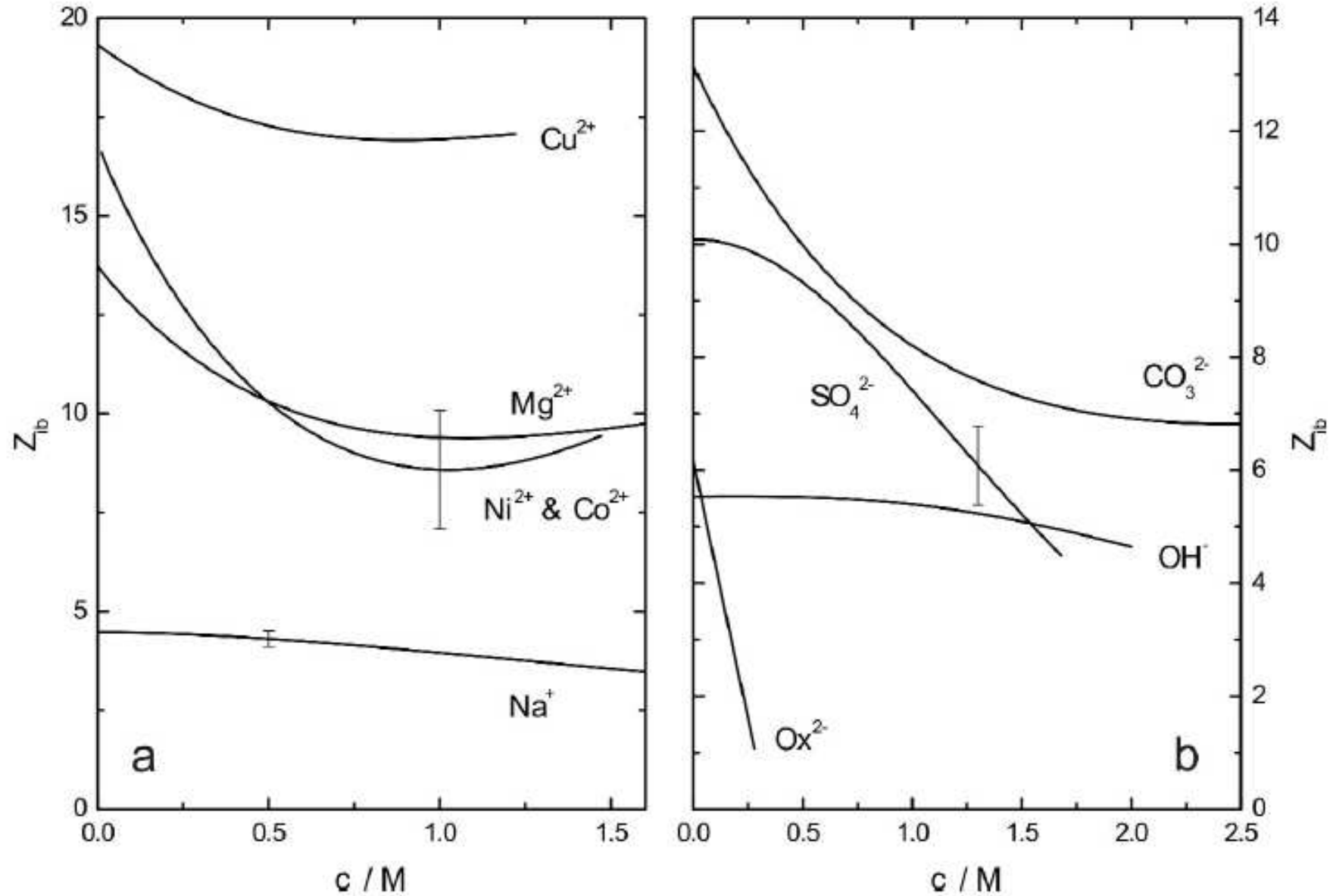
## Числа гидратации по данным диэлектрической спектроскопии

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

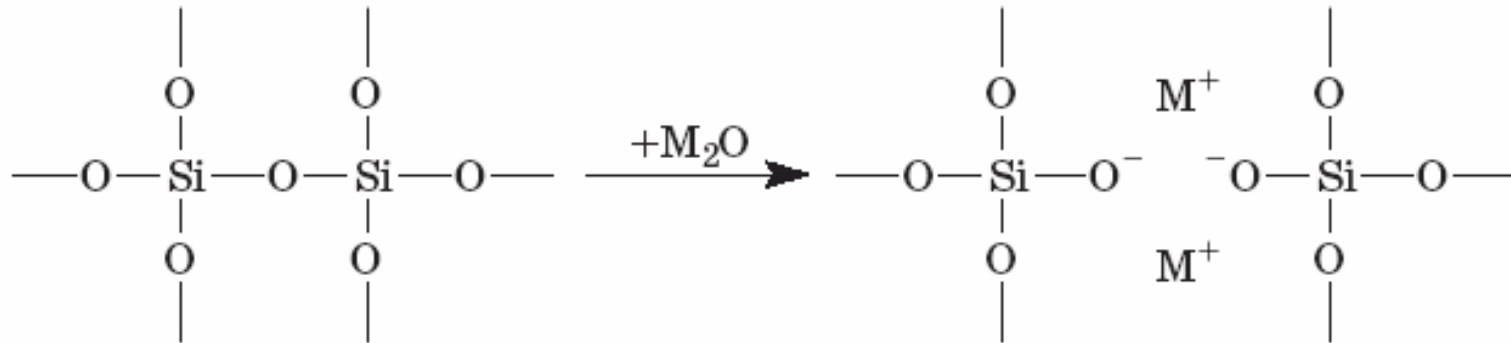
Cation	$Z_{ib}(0)$	$CN$	Ref.	Anion	$Z_{ib}(0)$	$CN$	Ref.
$\text{Li}^+$	8–12	4	[31]	$\text{Cl}^-$	0	6	[13]
$\text{Na}^+$	4.5	6	[13]	$\text{Br}^-$	0	6–8	[29]
$\text{K}^+$	0	8	[32]	$\text{I}^-$	0	8–9	[29]
$\text{Cs}^+$	0	8	[32]	$\text{ClO}_4^-$	0	6–7	[29]
$\text{Mg}^{2+}$	14	6	[19]	$\text{NO}_3^-$	0	6–9	[29]
$\text{Co}^{2+}$	17	6	[33]	$\text{SCN}^-$	0		[29]
$\text{Ni}^{2+}$	17	6	[33]	$\text{OH}^-$	5.5	6–8	[13]
$\text{Cu}^{2+}$	19	6	[34]	$\text{SO}_4^{2-}$	10	7–12	[13]
$\text{Al}^{3+}$	30	6	[14]	$\text{CO}_3^{2-}$	13		[13]



## Зависимости чисел гидратации от концентрации по данным диэлектрической спектроскопии



## Силикатные расплавы



## Криолит-глиноземные расплавы



В расплавах электростатические явления осложнены  
комплексобразованием

# Ионные жидкости

