

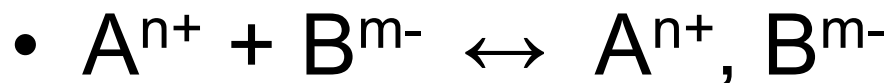
ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Теория и практика

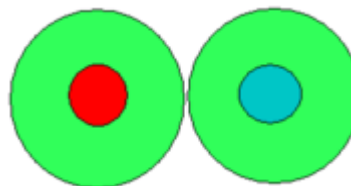


Д.х.н., проф. Котов В.Ю. (МГПУ)

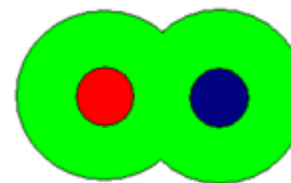
Ионная ассоциация это химический процесс, посредством которого ионы противоположного заряда сталкиваются, образуя особую химическую сущность.



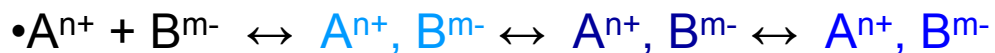
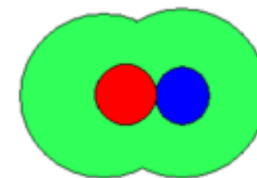
Полностью сольватированные



Разделенные растворителем



Контактные



•

a_1

>

a_2

>

a_3

$a - ?$

Уравнение Эйджена-Фуосса

для контактного взаимодействия сферических ионов в
диэлектрическом континууме

$$K_{ip} = 4\pi N a^3 / 3000 \exp(-z_1 z_2 e^2 / k T a D) \exp(z_1 z_2 e^2 K / k T D (1 + K a))$$

K_{ip}^0 f

$$K_{ip} = 4\pi N a^3 / 3000 \exp(-z_1 z_2 e^2 / k T a D) \exp(z_1 z_2 e^2 K / k T D (1 + K a))$$

«S» «H»

$$K = 8 \pi N e^2 \mu / 1000 k T D$$

$$a \rightarrow K_{ip}^0$$

При $a=5\text{\AA}$, $T=298\text{K}$, $D=78,5$

$$z_1 z_2 = -1 \quad K_{ip}^0 = 1,3$$

$$z_1 z_2 = -12 \quad K_{ip}^0 = 10^7 \rightarrow$$

$z_1 z_2 = -1$ при D от 15 до 40

$z_1 z_2 = -8$ при D от 40 до 130

$$K_{ip} = 4\pi N a^3 / 3000 \exp(-z_1 z_2 e^2 / k T a D / (1 + K a))$$

$$K = 8 \pi N e^2 \mu / 1000 k T D$$

NaI в CH₃OH (20⁰C D=33.6)

0,05M D=31.9

0,2M D=27,3

0,5M D=18.8

1,0 M D=11.7

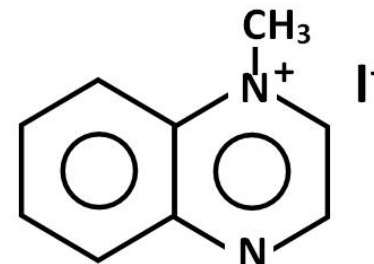
constant (100) =

| | |
|----|---------|
| | 0 |
| 0 | 756.219 |
| 1 | 554.262 |
| 2 | 779.574 |
| 3 | 864.564 |
| 4 | 896.628 |
| 5 | 908.727 |
| 6 | 913.293 |
| 7 | 915.016 |
| 8 | 915.666 |
| 9 | 915.912 |
| 10 | 916.004 |
| 11 | 916.039 |
| 12 | 916.052 |
| 13 | 916.057 |
| 14 | 916.059 |
| 15 | 916.06 |

Выбор объектов для спектрофотометрического исследования ионной ассоциации

- В состав ионных пар должны входить инертные ионы, не поглощающие в исследуемой области и не вступающие в red-ox реакции друг с другом
- Ионные пары должны поглощать в видимой области спектра поглощения и иметь высокие молярные коэффициенты поглощения
- Соединения, содержащие исследуемые катионы и анионы не должны содержать посторонние ионы, должны иметь относительно высокую растворимость в используемых растворителях, легко получаться и хорошо кристаллизоваться

- Катионные амминокомплексы рутения и осмия
- N-гетероциклические катионы



- Иодид-анионы
- Гексацианометаллат- и октацианометаллат-анионы

Наиболее часто применяемый метод определения K и ε
(H.A. Benesi and J.H. Hildebrand)

- метод определения константы равновесия и молярного коэффициента поглощения окрашенных комплексов
- является комбинацией законов действующих масс и Бугера-Ламберта-Бера
- предполагает использование значительного избытка одного из реагирующих веществ

$$C_0 I / A = 1 / K \varepsilon * 1 / C + 1 / \varepsilon$$

C_0 и C – концентрации компонентов ($C_0 \ll C$)

l – толщина поглощающего слоя

A – оптическая плотность раствора

- Для реакции $A + B = AB$ (Для образования $AB_n \rightarrow 1/C^n$)

Надежность представляемых в литературе величин

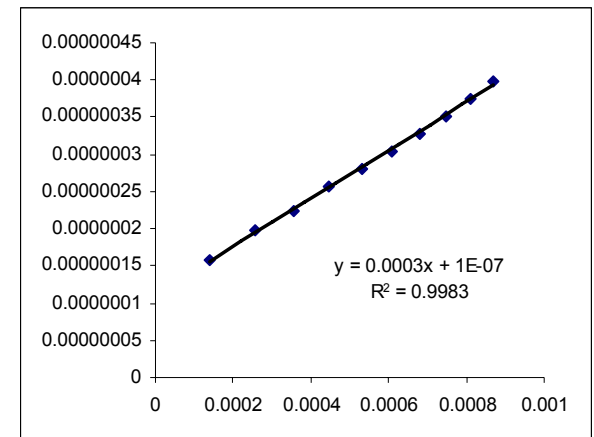
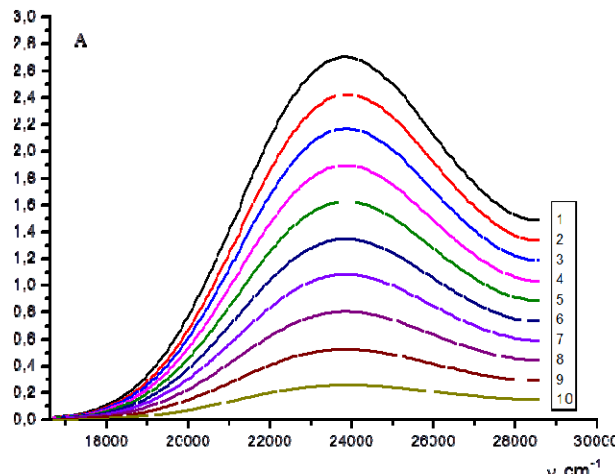
- концентрационные константы или пересчет в термодинамические константы.
- проблемы при малых K . Не учитываются взаимодействия с «инертным» электролитом. Надежное вычисление K_{ip}^0 и ϵ в ряде случаев возможно только при экстраполяции значений, полученных в ряде экспериментов на нулевое значение μ .
- не учитывается существование комплексов другой стехиометрии (возможна невыполнимость закона БЛБ)

Объективность результатов – только в сопоставлении с результатами принципиально других методов

Метод определения K_{ip}^0 и ε

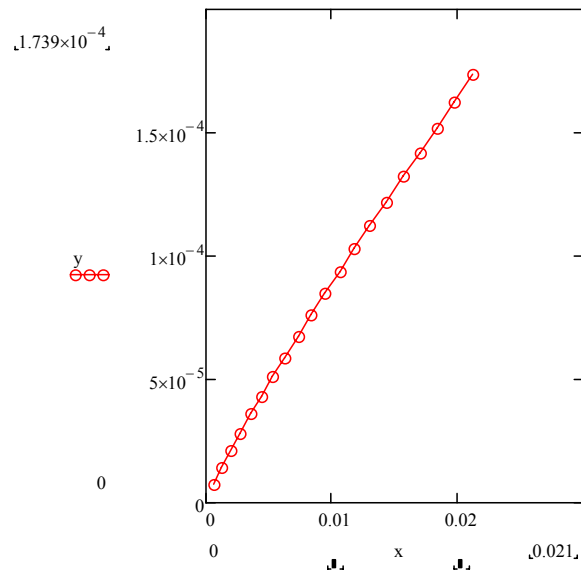
(P.Hemmes, J.N.Constanzo and F.Jordan)

- Для получения K_{ip}^0 и ε используется метод, включающий обработку концентрационных зависимостей поглощения электролита состава 1:1 в координатах C^2/AF от $(1+\alpha)C/F$: $C^2/AF = (1+\alpha)C/F * 1/\varepsilon + 1/K_{ip}^0\varepsilon$
- Величина a берется произвольно.
- Коэффициенты активности F считают по расширенному уравнению теории Дебая-Хюккеля.
- Ионную силу раствора μ и степень диссоциации ионной пары α сначала рассчитывают из приближения неассоциированного раствора.
- Из полученных в ходе 1 итерации величин K_{ip}^0 и ε рассчитывают набор новых μ и α : $\alpha = (C-A/\varepsilon)/C$ и $\mu = C(1+\alpha)$. Их подставляют в новый расчет и так до полной сходимости величины μ , подставляемой в расчет и получаемой из него.
- Из коэффициентов a и b полученной прямолинейной зависимости $y = ax + b$ определяют K_{ip}^0 и ε .



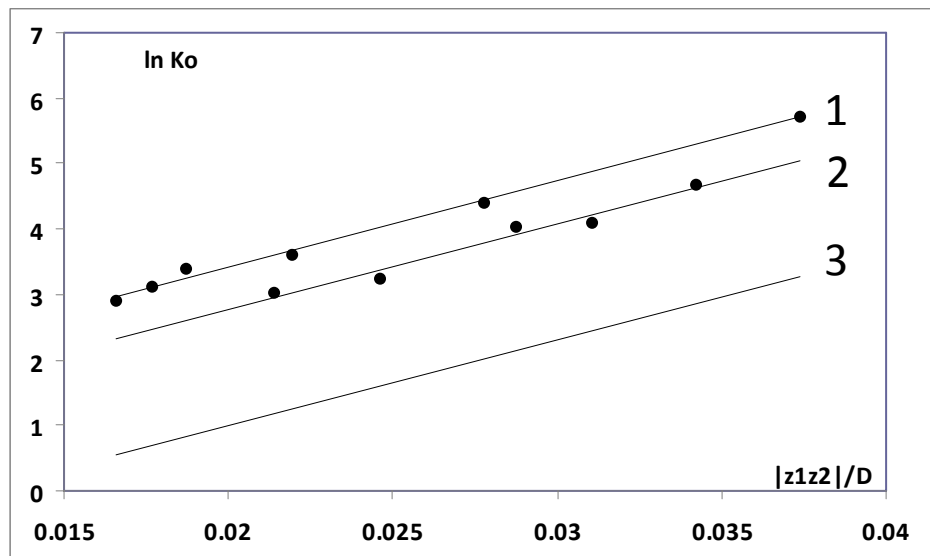
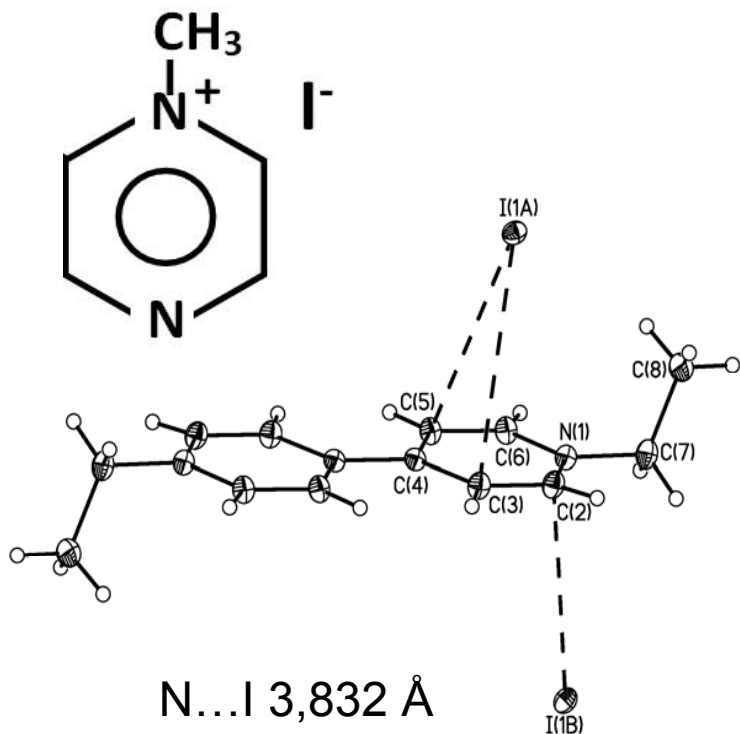
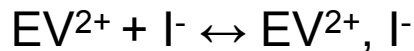
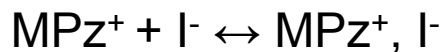
Определение K_{ip}^0 и ε для несимметричных электролитов

- меняются коэффициенты уравнения прямой и формуле расчета ионной силы, например для электролита состава 2-4 обработку концентрационных зависимостей поглощения ведут в координатах $2C^2/AF$ от $(2+\alpha)C/F$, $\mu = C(4+8\alpha)$.
- не учитывается существование комплексов другой стехиометрии, поэтому вычисленные K_{ip}^0 и ε зависят от использованного диапазона концентраций. Нет теоретического обоснования для экстраполяции получаемых величин.



Наиболее часто применяемый метод определения a

$$\ln K_{ip}^0 = -z_1 z_2 e^2 / kT a D + \ln(4\pi N a^3 / 3000)$$



Система этанол-вода

$$a = 4,23 \text{ \AA}$$

$$-z_1 z_2 = 1,0$$

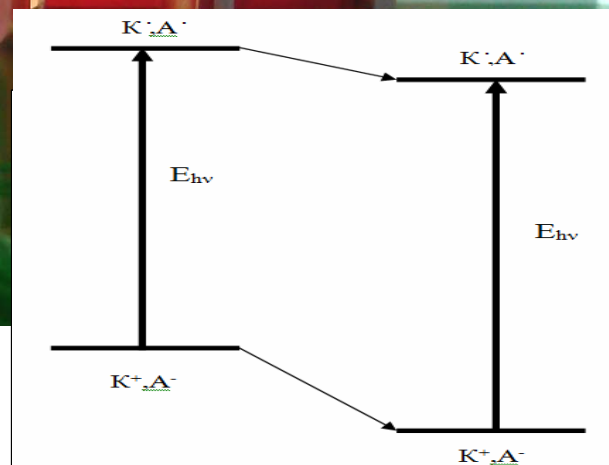
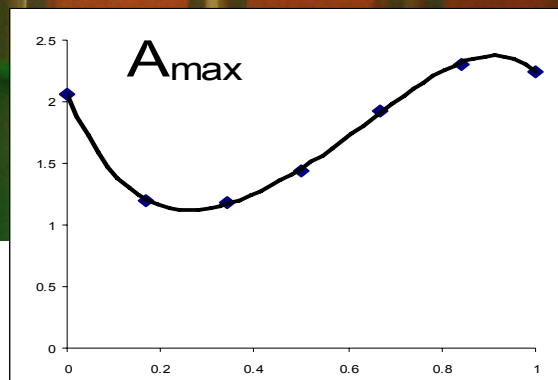
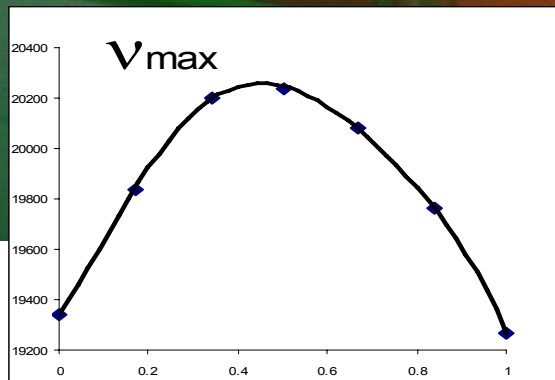
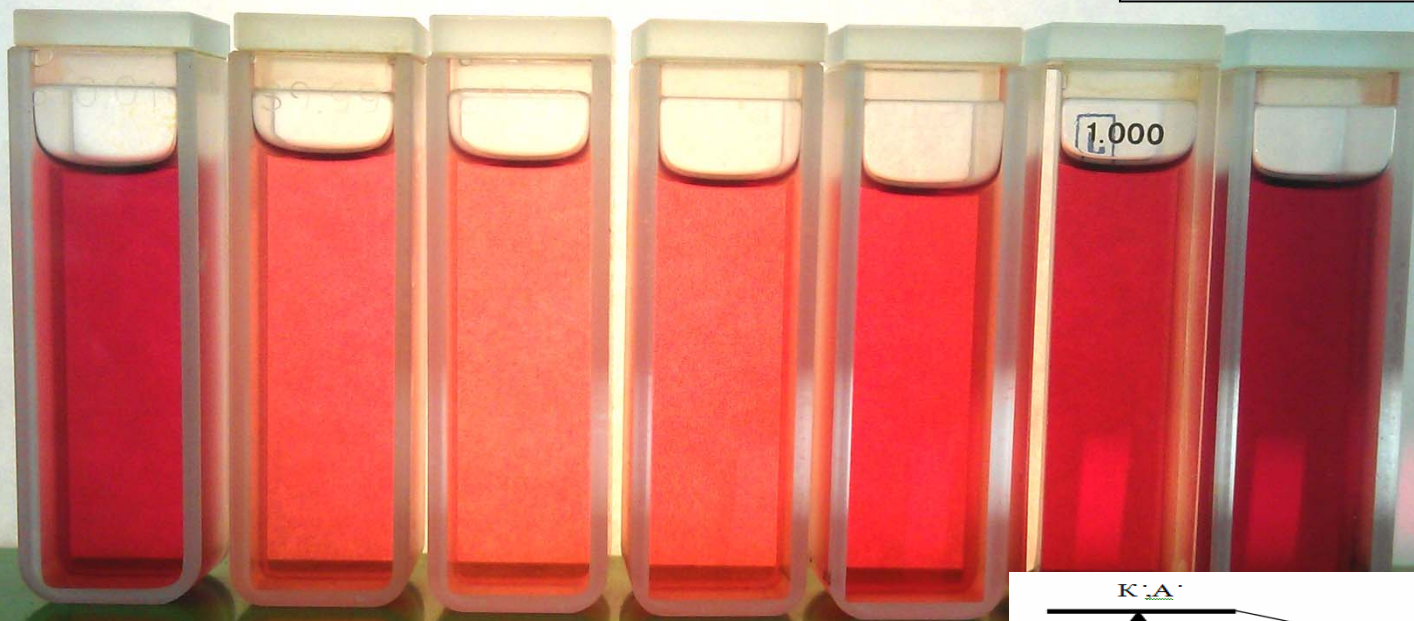
$$-z_1 z_2 = 1,3$$

$$a = \text{const ?}$$

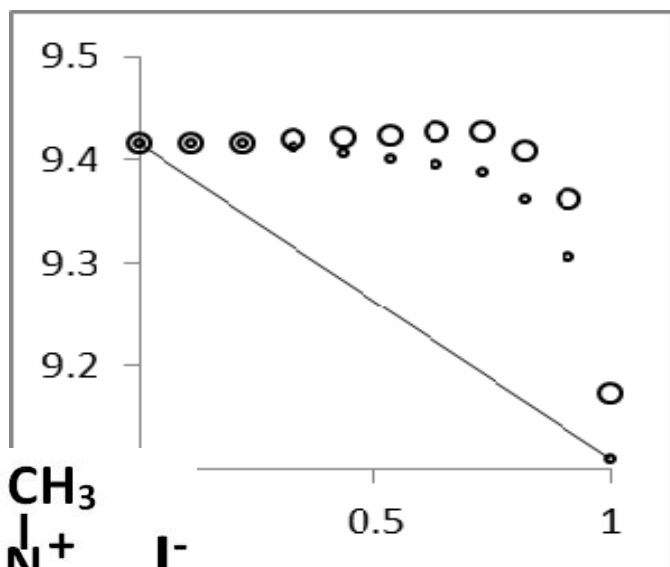
Отрицательный синергизм молярного коэффициента поглощения в смесях хлороформ-ацетон

0.0015 M MQI в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

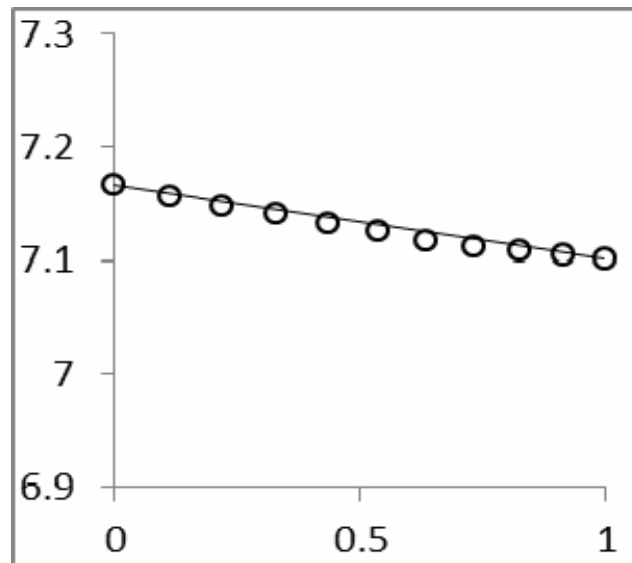
0.0005 M MQI в CHCl_3



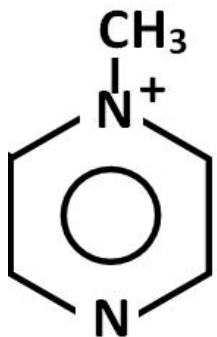
Гетероселективная специфическая сольватация ионных пар в смесях дихлорметан – ацетон



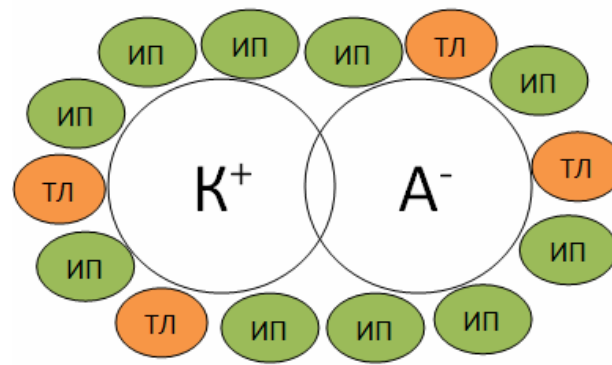
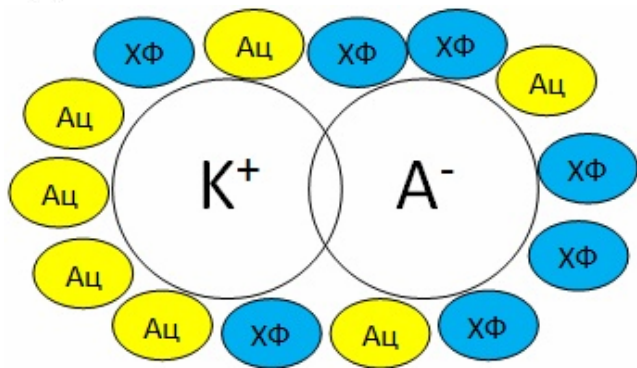
1-MePzI (2,6-H)



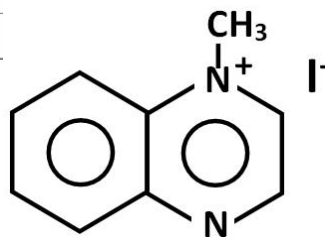
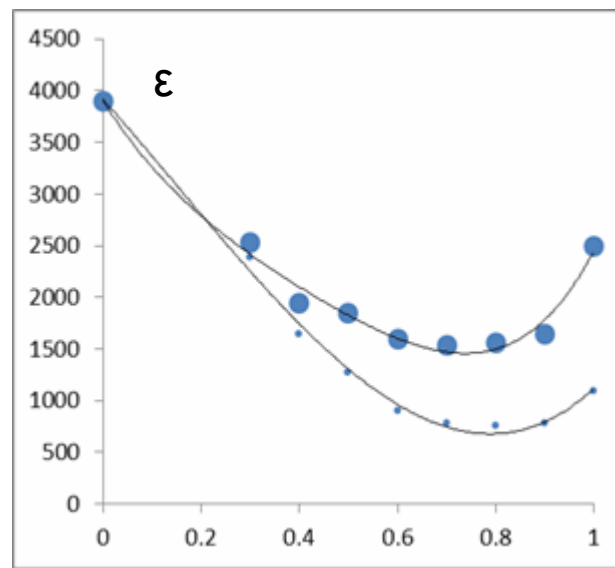
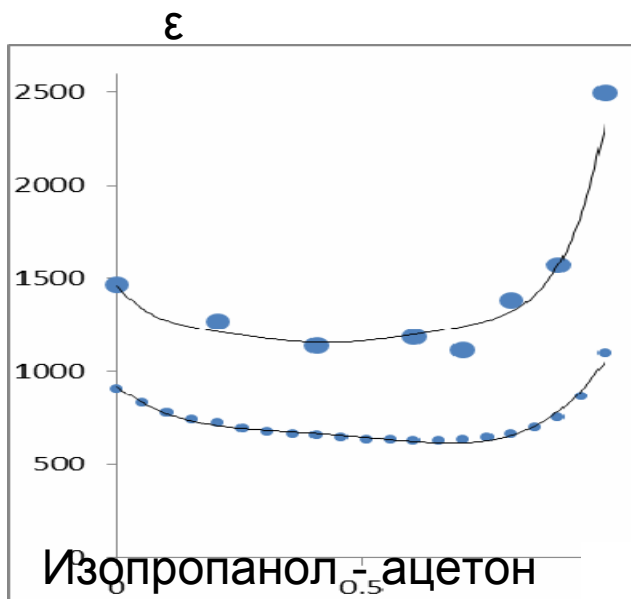
4-MePy (3,5-H)



Зависимость химических сдвигов 1Н ЯМР от мольной доли дихлорметана



Зависимость молярных коэффициентов поглощения MQ^+, I^- от состава раствора



Хлороформ - ацетон

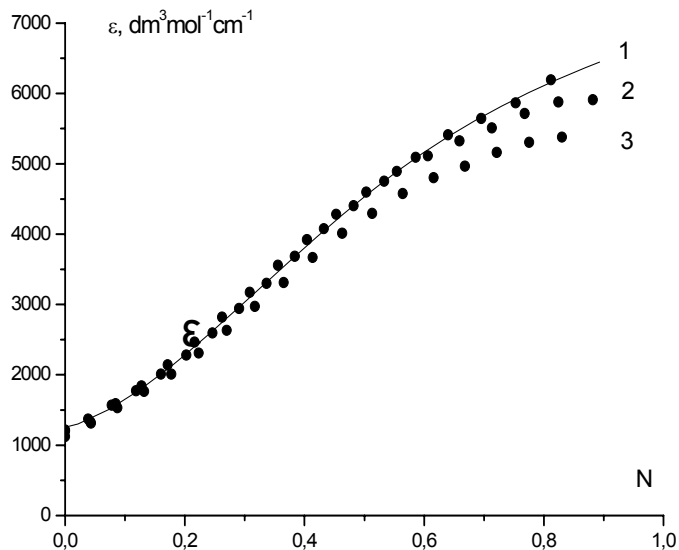
$a \neq \text{const}$

Для CoA_6^{3+}, Cl^-

$a=4,7\text{\AA}$ $f= 0.30$

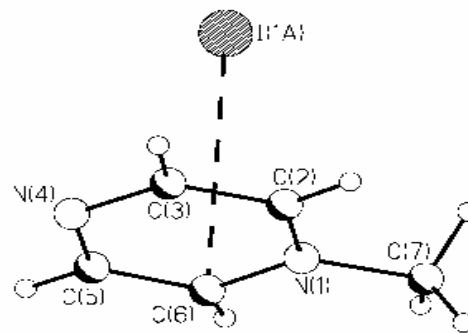
$a=5,0\text{\AA}$ $f=0.18$ (ZINDO/S)

Реориентация ионов в контактных ионных парах

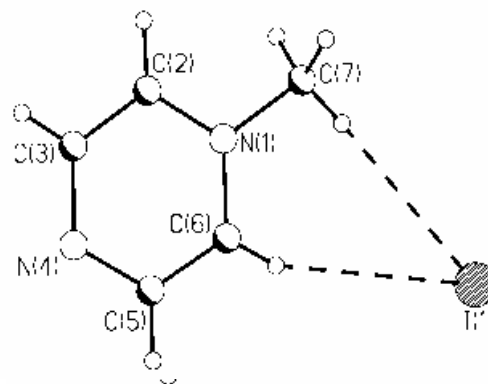


- 1 –ацетон – CCl_4 (D = 2.3)
- 2 –ацетон – бензол (D = 2.3)
- 3 –ацетон – диоксан (D = 2.3)

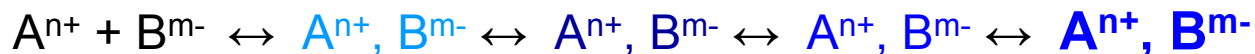
Модели ионных пар



При низких D



При высоких D



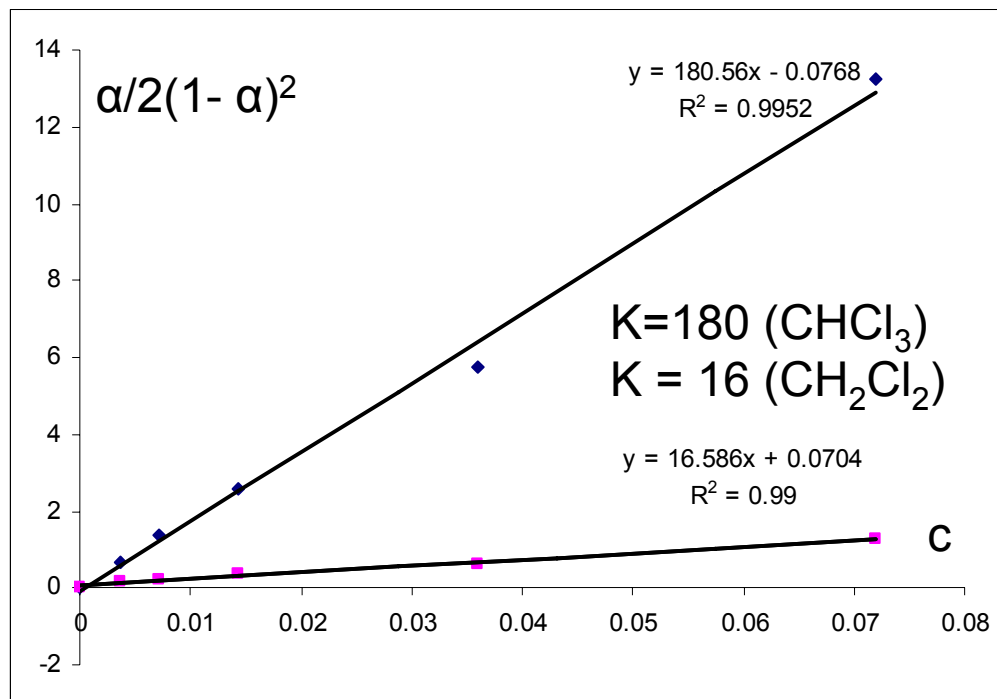
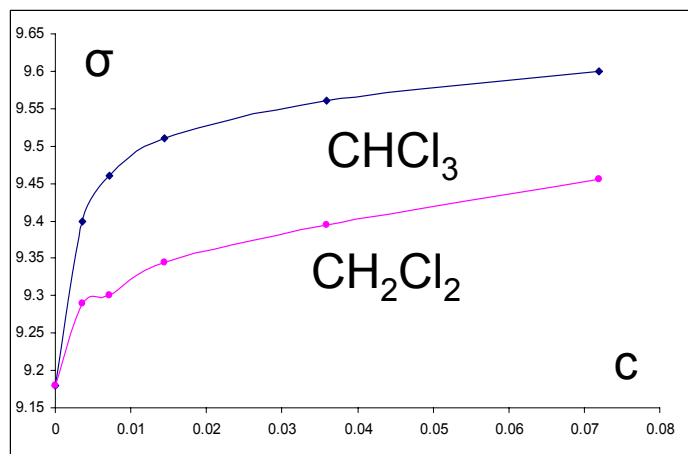
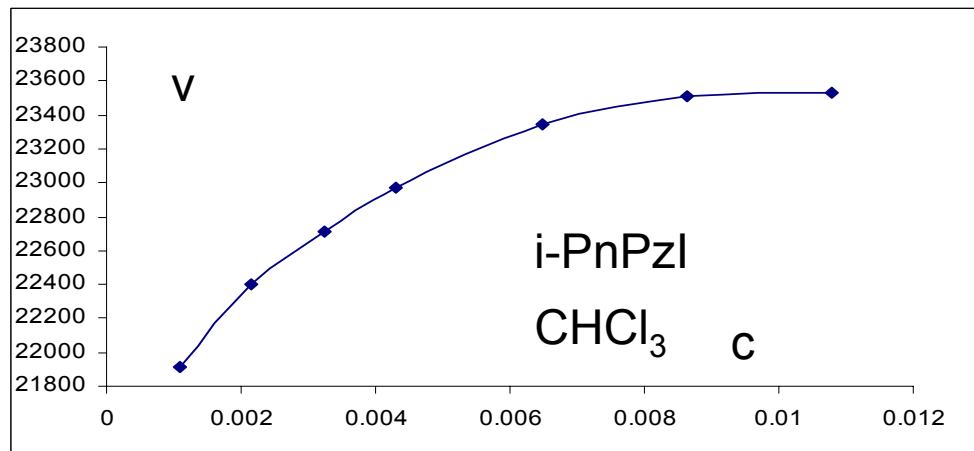
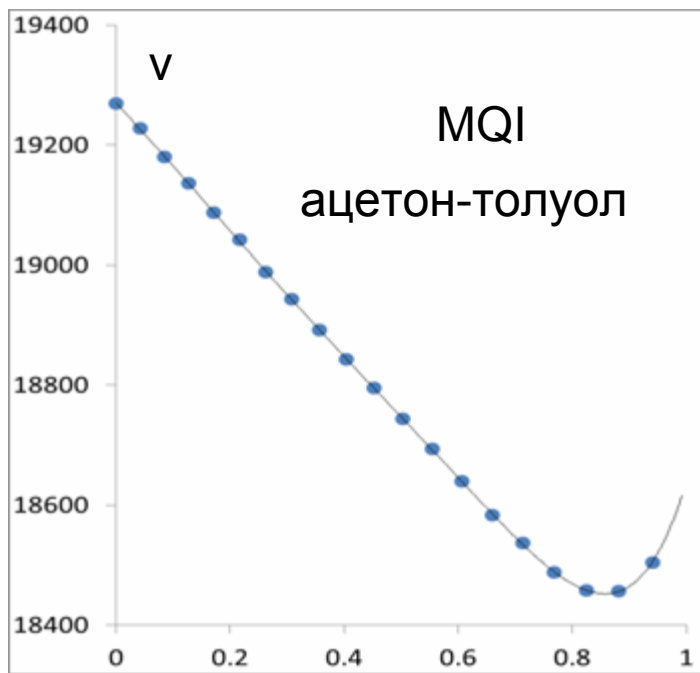
CCl_4 - 6500
4
 $\nu = 18500$

CHCl_3 - 4000
3
19200

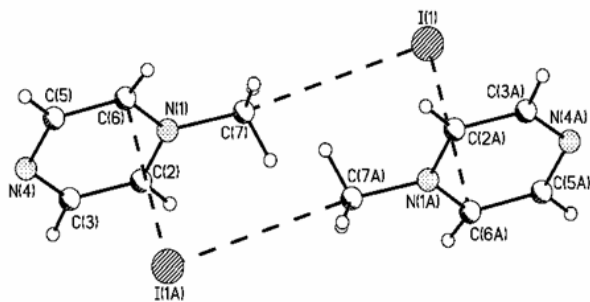
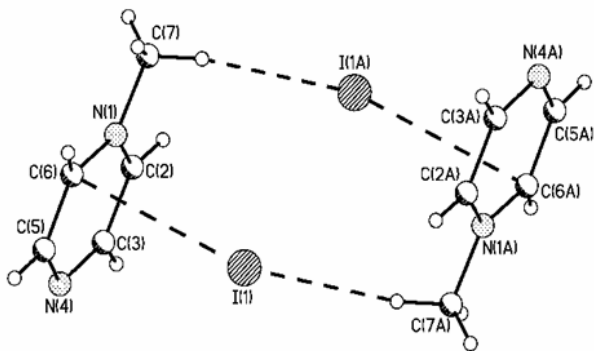
Ацетон - 2500
19300

Изопропанол - 1500
22300 cm^{-1}

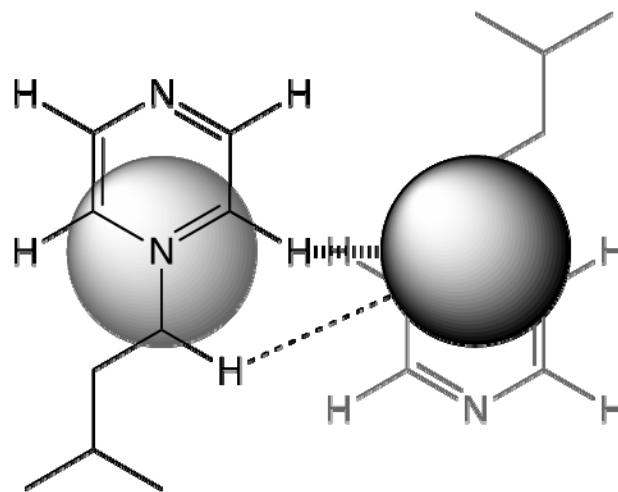
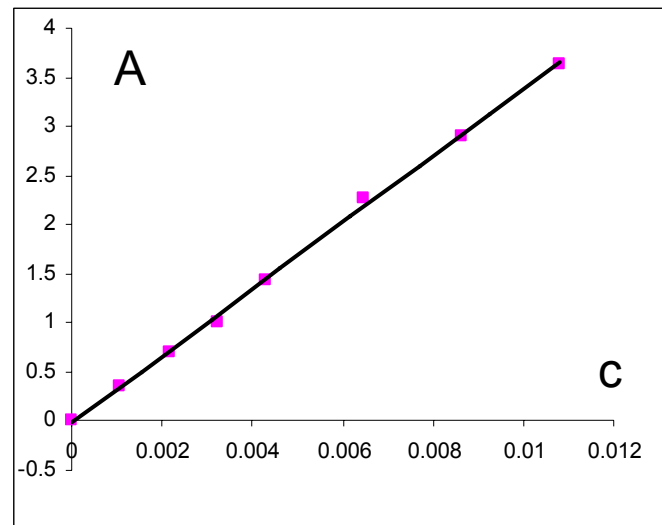
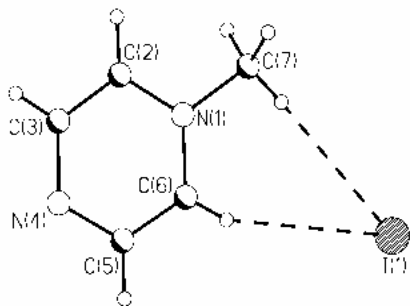
Ионная агрегация в растворах *i*-PnPzI и MQI



Модели ионных агрегатов



MPzI 0.5I₂



$$K_{ip} = 4\pi N a^3 / 3000 \exp(-z_1 z_2 e^2 / k T a D (1 + K a))$$

- $z_1 z_2 > 0$

Анион-анионная ассоциация

Известно примерно 20 систем

- Вид ионной агрегации с системах с различными крупными анионами, усиливается в растворах с высокой μ и усиливается в растворах с низкой D

