

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ ПО АДсорбЦИОННО-НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

Белевцова Т. В., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

belevtsova146@rambler.ru

Для количественного описания равновесий в мицеллярных растворах чаще всего используются два подхода. Электростатическая модель, основанная на учете электростатического потенциала поверхности и больцмановского распределения ионов в электростатическом поле заряженной мицеллы, и теория псевдофазного ионного обмена, рассматривающая превращения на границе фаз с учетом изменения объема мицеллярной фазы и реакций эквивалентного ионного обмена.

В данной работе на основе гетерогенного межфазного равновесия рассматривается электрохимический подход для количественного описания химических равновесий диссоциации карбоновых кислот в модельных мицеллярных растворах ПАВ.

В основу модельного подхода положены следующие положения: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе псевдофаза / водный раствор слабого электролита; термодинамический критерий самопроизвольного образования двойного электрического слоя $\Delta G_{эл,i} = -zF\Delta_w^m\phi < 0$; термодинамика равновесий диссоциации карбоновых кислот; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная гипотеза деления стандартных энергий Гиббса переноса электролитов между растворителями на ионные составляющие; за стандартное состояние ионов (молекул) кислоты в псевдофазе принимается гипотетический идеальный водно-органический раствор единичной концентрации ионов (молекул) кислоты со свойствами предельно разбавленного раствора.

Уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды, равновесных концентраций частиц и ионной силы раствора (первичного солевого эффекта) на Гальвани-потенциал на границе водный раствор слабого электролита КА / мицеллярная фаза катионных ПАВ, имеет вид

$$-\Delta_w^m\phi = \frac{2.303RT}{zF} \left(\lg \gamma_{o,K^+} + \lg \frac{[KA]^m \gamma_{KA}^{*,m}}{[KA]^w \gamma_{KA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right).$$

а для границы раздела водный раствор слабого электролита / мицеллярная фаза анионных ПАВ:

$$\Delta_w^m\phi = \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{o,A^-} + \lg \frac{[KA]^m \gamma_{KA}^{*,m}}{[KA]^w \gamma_{KA}^{*,w}} - \lg \frac{[K^+]^m \gamma_{K^+}^{*,m}}{[K^+]^w \gamma_{K^+}^{*,w}} \right).$$

Показано, что формированию двойного электрического слоя $\{\Delta G_{эл}(H^+) < 0\}$ по адсорбционно-нейтрализационному механизму на границе раздела фаз отвечают условия: коэффициенты распределения уксусной кислоты $K = 0,01$, $K = 0,001$ и менее (рис. 1); идентичность стандартного состояния ионов (молекул) кислоты в мицеллярной фазе и в водно-этиленгликолевых растворителях: вода-этиленгликоль (0,2–0,3 мол.д. ЭГ) – для "органоподобных" мицелл катионных ПАВ и вода-этиленгликоль (0,1–0,2 мол.д. ЭГ) – для "водоподобных" мицелл анионных ПАВ.

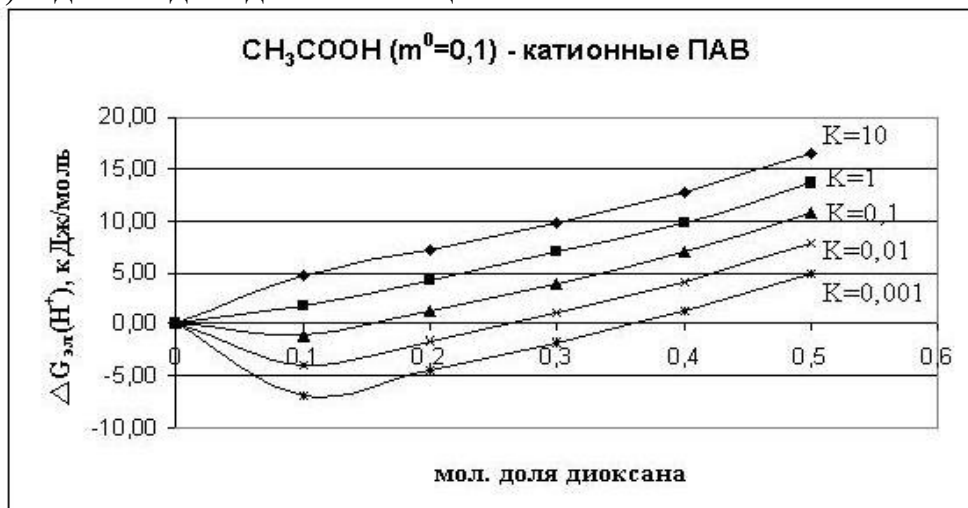


Рис. 1. Зависимость электрической энергии Гиббса от состава водно-диоксановых растворителей для $m^0(\text{HAc})=0,1$ моль/(кг растворителя) и варьируемых коэффициентов распределения кислоты $K=m^m_{\text{HAc}}/m^w_{\text{HAc}}$ (1 – $K=10$; 2 – $K=1$; 3 – $K=0,1$; 4 – $K=0,01$; 5 – $K=0,001$)

Дана термодинамическая интерпретации "кажущейся" константы диссоциации слабого электролита в мицеллярной фазе на основе первичных эффектов среды. Рассмотрено влияние первичных эффектов среды на значения $\Delta pK = pK^a - pK^w$ (рис. 2).

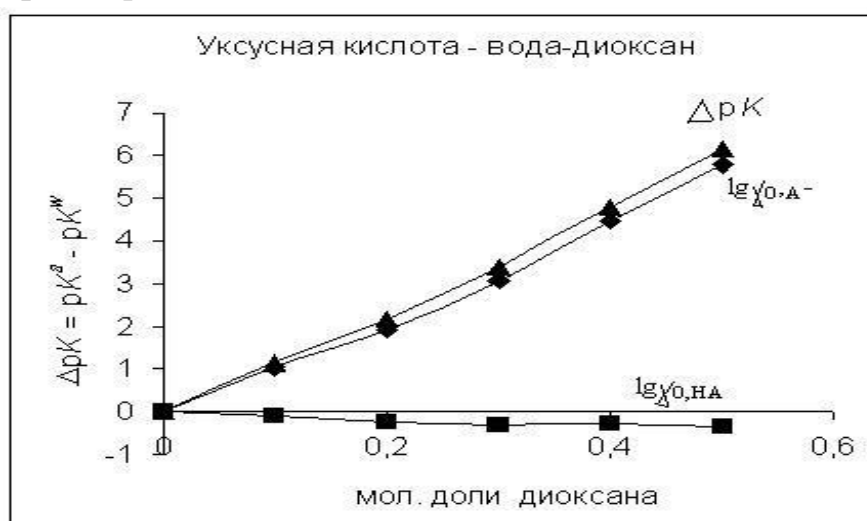


Рис. 2. Влияние первичных эффектов среды ($\lg \gamma_{0,A^-}$, $\lg \gamma_{0,HA}$) на "кажущуюся" константу равновесия диссоциации уксусной кислоты в системе вода-диоксан