

ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК МОДЕЛИ СТАНДАРТНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Варченко В. В., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

vicat@mail.ru

Оценен гальвани-потенциал границы раздела водный раствор карбоновой кислоты/мицеллярная фаза ионогенных ПАВ и изменение электрической энергии Гиббса; проанализировано влияние различных факторов на гальвани-потенциал границы раздела фаз.

В основу модельного подхода положены следующие положения: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе раздела водный раствор карбоновой кислоты / псевдофаза; термодинамика равновесий диссоциации карбоновых кислот в водно-органических растворителях; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная гипотеза оценки стандартных энергий Гиббса переноса протона и анионов из воды в водно-органические растворители; допущение об идентичности стандартного состояния для протона и аниона в модельной мицеллярной фазе и водно-органических растворителях; критерий самопроизвольного возникновения ДЭС: $\Delta G_{эл,i} < 0$. В качестве модели стандартного состояния протона (аниона) в мицеллярной фазе ионогенных ПАВ были выбраны водно-этанольные растворители.

Гальвани-потенциал оценивался по уравнениям для катионных ПАВ:

$$-\Delta_w^m \varphi = \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{0,H^+} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right)$$

для анионных ПАВ:

$$\Delta_w^m \varphi = \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{0,A^-} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[H^+]^m \gamma_{H^+}^{*,m}}{[H^+]^w \gamma_{H^+}^{*,w}} \right)$$

Установлено, что образованию двойного электрического слоя по адсорбционно-нейтрализационному механизму в растворах ионогенных ПАВ и карбоновой (уксусная или бензойная) кислоты отвечают следующие условия: для катионных ПАВ – коэффициенты распределения кислот < 0.1 и составы водно-этанольных растворителей 0.5–0.7 мол. долей этанола; для анионных ПАВ – коэффициенты распределения кислот < 0.0001 и водно-этанольные растворители с $X_{EtOH} < 0.2$. Изменение общей молярности раствора не оказывает существенного влияния на величину гальвани-потенциала границы раздела водный раствор/псевдофаза. Увеличение ионной силы водного раствора приводит к повышению гальвани-потенциала границы раздела водный раствор/псевдофаза.