

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФТАЛАТНЫХ СИСТЕМ

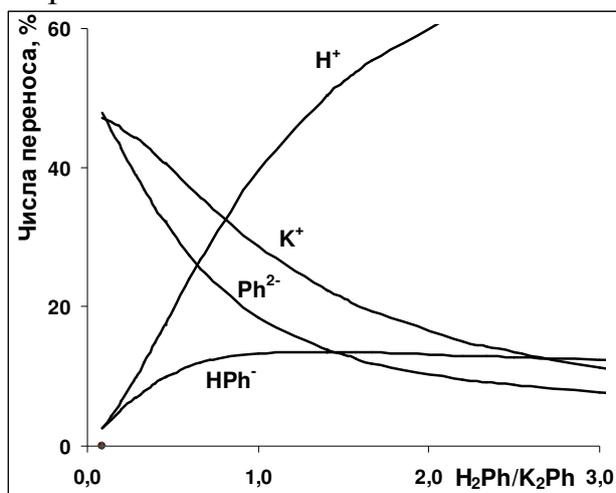
Большаков Д. Н., Рубцов В. И.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

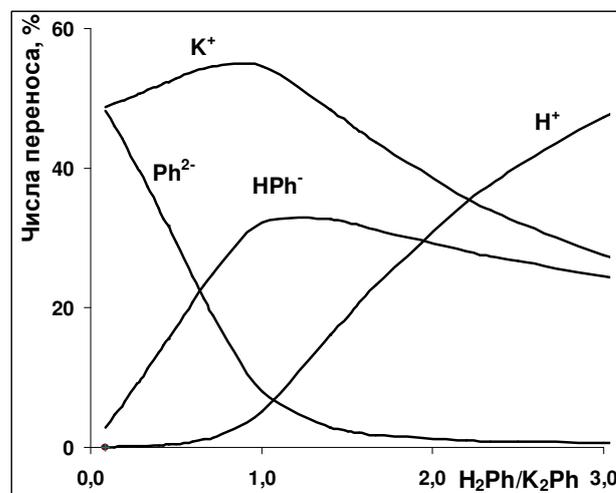
bolshakov@univer.kharkov.ua

В [1] нами было показана возможность определения подвижностей отдельных ионов на основании изучения концентрационной зависимости электропроводности в растворах смесей несимметричных электролитов с различным соотношением компонентов. Типичной для растворов несимметричных электролитов является ситуация появления в растворах заряженных ассоциатов, особенно при снижении диэлектрической проницаемости растворителя.

В настоящем исследовании на примере водных растворов фталевой кислоты, ее соли и их смесей показана методология исследования электропроводности с целью надежного определения электрокинетических параметров заряженных частиц, появляющихся вследствие ассоциации ионов, но не существующих в бесконечно разбавленном растворе. Основным условием возможности такого определения является обеспечение максимально возможных чисел переноса этих ионов. Перед проведением эксперимента было проведено математическое моделирование электропроводности растворов смесей фталевой кислоты и фталата калия с целью определения оптимального соотношения компонентов и области ионных сил обеспечивающих максимальную чувствительность электропроводности к присутствию ассоциированных форм. В качестве модельного уравнения, описывающего концентрационную зависимость электропроводности, выбрано полное уравнение Ли-Уитона [2]. Пример такого анализа в виде зависимости чисел переноса от соотношения компонентов для различных концентраций приведен на рис. 1.



а) ионная сила около $1 \cdot 10^{-4}$ М



б) ионная сила около $1 \cdot 10^{-2}$ М

Оптимально подобранное соотношение компонентов в соответствии с равновесными процессами, происходящими в растворе, обеспечивает непрерывное и максимальное изменение доли электропереноса всех ионов.

В соответствии с планом экспериментальное исследование проведено при 298 К. В работе получены данные электропроводности водных растворов смесей электролитов $H_2Ph-K_2Ph-H_2O$, а также индивидуальных электролитов H_2Ph-H_2O , K_2Ph-H_2O и $KHPh-H_2O$ при 25°C. Поскольку точные концентрации растворов обеспечивает только весовой метод их приготовления, особое внимание уделено оценке плотности смешанных растворов электролитов. Рассмотрены различные методы ее оценки на основании данных о плотности чистых растворов индивидуальных компонентов смеси и даны соответствующие рекомендации.

Поиск оптимальных значений параметров осуществлялся минимизацией функционала, а для уменьшения корреляции большого количества оптимизируемых параметров, стабилизации равновесного состава и параметров функции для описания коэффициентов активности ионов, оптимизация проводилась совместно с результатами потенциометрического изучения равновесий по данным ЭДС цепей без переноса [3], как ранее предложено нами в [4]. Функционал имеет вид:

$$\Phi = w_{\lambda} \sum_k \left(\lambda_k^{\hat{y}\hat{e}\hat{n}} - \lambda_k^{\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{\delta}} (\lg K_i, \lambda_j^0, R_j, b) \right)^2 + w_E \sum_m \left(E_m^{\hat{y}\hat{e}\hat{n}} - E_m^{\hat{o}\hat{a}\hat{i}\hat{\delta}} (\lg K_i, E^0, b) \right)^2$$

где w_{λ} и w_E – весовые множители, отражающие дисперсию метода измерений, λ_j^0 , R_j – векторы предельных подвижностей и индивидуальные радиусов ионов соответственно, $\lg K_i$, b – параметры функций, описывающих равновесные процессы.

Таким образом, в результате изучения электропроводности смесей несимметричных электролитов оценены предельные подвижности ионов и константы равновесий по обеим ступеням диссоциации из данных прямого кондуктометрического эксперимента. Параметры равновесий и предельная подвижность фталат-иона находится в хорошем согласии с литературными данными, а оптимальный подбор соотношений компонентов в смеси обеспечил расчет предельных подвижностей гидрофталат ионов.

- [1] Рубцов В. И., Большаков Д. Н. Вестник Харьковского ун-та. 2008. Химия. 16(39): 272-276.
 [2] Lee W. H., Wheaton R. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans., II. 1978; 74(8): 1456-82.
 [3] Hamer W. J., Acree, S. F. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1945, 35: 381-416.
 [4] Рубцов В. И., Большаков Д. Н. Тез. I Межд. научн. конф. «Совр. методы в теор. и exper. электрохимии», Плес. 2008: 49.