

2УДК 547.463:541.124.7

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЭВИСА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ДИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Танганов Б.Б., Ангапов В.Д., Багаева Т.В., Алексеева И.А.

*Восточно-Сибирский государственный технологический
университет, Улан-Удэ*

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

В работе обосновано применение метода Дэвиса для оценки коэффициентов активности ионов, образующихся в кислотно-основной системе, при определении термодинамических констант диссоциации ароматических кислот в среде диметилформамида.

Как было показано в работах [3,4,5,6], расчеты по ионным составляющим в процессах переноса [1,2] (теплопроводность, электрическая проводимость, вязкость и коэффициенты диффузии в растворах сильных и слабых электролитов) лишь на основании ионов, образующихся по первой ступени диссоциации многофункциональных соединений, не совсем объективны. Требуется учет равновесных концентраций всех ионов, находящихся в кислотно-основной системе. Наиболее

полную информацию по концентрациям всех частиц можно получить из логарифмических диаграмм « $\lg C - \lg a (SH^+)$ », где $\lg C$ представляет концентрации всех ионов в растворе, а $\lg a (SH^+)$ – активность сольватированного в любом растворителе протона (активность ионов лиония) [3,4,5,6].

При оценке коэффициентов активности наиболее приемлемым является уравнение Дэвиса [8]:

$$-\lg f_i = [A \cdot Z_i \cdot I^{0.5} / (1 + I^{0.5})] - 0.1 \cdot I,$$

так как метод Дебая требует введения a – расстояний наибольшего сближения частиц, которые, строго говоря, являются неопределенными и обычно принимаемыми не более $5 \cdot 10^{-8}$ см. Поскольку в растворе все частицы (даже нейтральные молекулы) находятся в сольватированном состоянии (молекулярные сольваты, сольватированные ионы, ассоциированные ионы и т.д.),

то даже простая сумма радиусов сольватированных ионов (в первом приближении) не дает полной информации по расстояниям наименьшего сближения ионов и вряд ли будет постоянной для одних и тех же сольватированных катиона и аниона в любом растворителе и равной $5 \cdot 10^{-8}$ см.

Коэффициент A определяется соотношением

$$A = (2pN_A / 1000)^{1/2} \cdot (e^3 / 2.303 \cdot k_B^{3/2}) \cdot (1 / e^{3/2} T^{3/2}),$$

где N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, T – температура по Кельвину. Для ДМФ получена величина $A = 1.6363$.

Таким образом, уравнение Дэвиса устраняет неопределенность с расстоянием наибольшего сближения частиц и вполне приемлемо для расчетов коэффициентов

активности ионов в водных, тем более в неводных, растворах, где в зависимости от природы растворителя одни и те же ионы характеризуются различными радиусами сольватированных оболочек. Расчеты термодинамических констант диссоциации электролитов дают более достоверные результаты [7] по сравнению с методом Дебая.

В качестве примера оценки ионных сил, применимости коэффициентов активности по Дэвису и определения термодинамических констант диссоциации ароматических двухосновных кислот в табл. 1 - 5 приведены необходимые данные, включающие некоторые фрагменты в буферных областях от 25 до 75% нейтрализации двухосновных дифеновой (табл. 1), дифенилфталиддикрбонной (ДФФДК) (табл. 2), о-фталевой (табл. 3), изофталевой (табл. 4) и терефталевой (табл. 5) кислот

гуанидином в ДМФА: потенциал электродной системы в зависимости от объема добавленного титранта, логарифмы концентраций всех равновесных частиц, образующихся при диссоциации дикислоты, полный учет которых дает возможность объективной оценки ионной силы, коэффициентов активности по Дэвису и соответствующих величин показателей термодинамических констант диссоциации, определяемых по ур. (1) и (2).

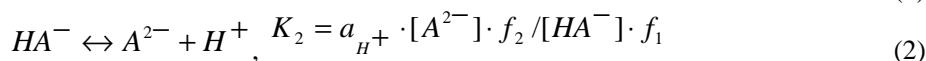
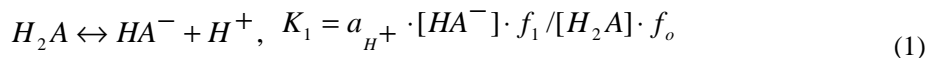


Таблица 1. Данные для определения термодинамических констант диссоциации $4.215 \cdot 10^{-3}$ М раствора дифеновой кислоты титрованием $5.0178 \cdot 10^{-2}$ М раствором гуанидина в ДМФА

V_i	E, B	$-\lg a(SH^+)$	$\lg [H_2An]$	$\lg [HAN^-]$	$\lg [An^{2-}]$	$I^{0.5}$	f_1	f_2	pK_1	pK_2
0.5	-0.130	9.217	-2.375	-3.058	-5.168	0.0212	0.9247	0.7309	9.93	11.43
0.9	-0.156	9.665	-2.375	-2.609	-4.719	0.0355	0.8788	0.5959	9.95	11.94
1.3	-0.190	10.252	-2.727	-2.375	-4.133	0.0475	0.8434	0.5052	9.97	12.23
1.7	-0.215	10.683	-3.158	-2.375	-3.702	0.0500	0.8361	0.4878	9.98	12.24
2.1	-0.239	11.096	-3.571	-2.375	-3.288	0.0560	0.8194	0.4499	9.98	12.27
2.5	-0.260	11.458	-3.933	-2.375	-2.926	0.0669	0.7903	0.3890	10.00	12.31
2.9	-0.280	11.803	-4.278	-2.375	-2.581	0.0857	0.7439	0.3047	10.03	12.39
3.3	-0.300	12.148	-4.623	-2.513	-2.375	0.0998	0.7119	0.2552	10.18	12.45

На рис. 1, 2, 3, 4, 5 нанесены упомянутые выше логарифмические диаграммы « $\lg C - \lg a(SH^+)$ », позволяющие оценить равновесные концентрации всех заряжен-

ных и незаряженных частиц (сольватированных нейтральных молекул и ионов), образующихся при диссоциации кислоты и при титровании ее сильным основанием.

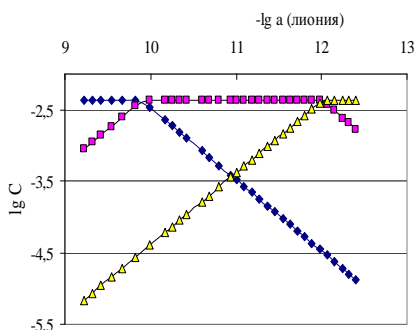


Рис. 1. Логарифмическая диаграмма дифеновой кислоты в среде ДМФА (\diamond - концентрация кислоты H_2An , \square - иона HAN^- , Δ - иона An^{2-})

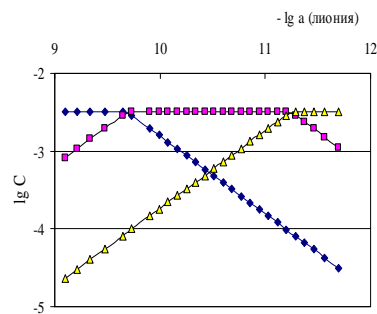


Рис. 2. Логарифмическая диаграмма ДФФДК в среде ДМФА (\diamond - концентрация кислоты H_2An , \square - иона HAN^- , Δ - иона An^{2-})

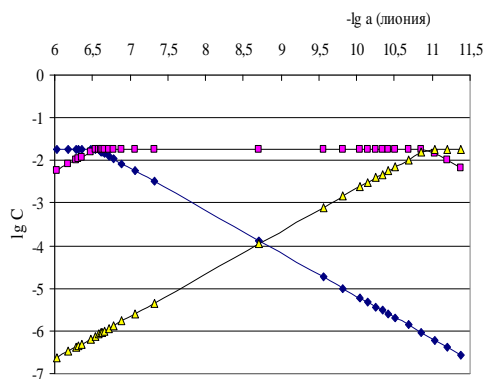


Рис. 3. Логарифмическая диаграмма о-фталевой кислоты в среде ДМФА (\diamond - концентрация кислоты H_2An , \square - иона HAn^- , Δ - иона An^{2-})

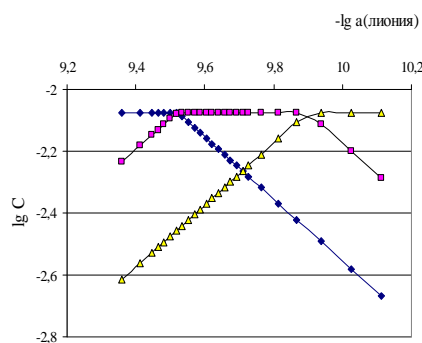


Рис. 4. Логарифмическая диаграмма изофталевой кислоты в среде ДМФА (\diamond - концентрация кислоты H_2An , \square - иона HAn^- , Δ - иона An^{2-})

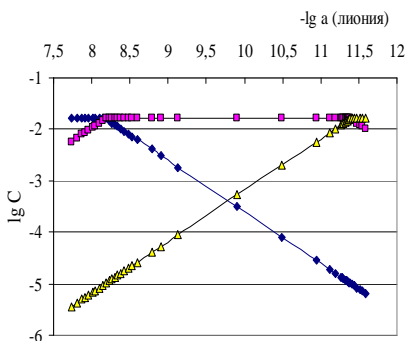


Рис. 5. Логарифмическая диаграмма терефталевой кислоты в среде ДМФА (\diamond - концентрация кислоты H_2An , \square - иона HAn^- , Δ - иона An^{2-})

Таблица 2. Данные для определения ионной силы, коэффициентов активности и термодинамических констант диссоциации $3.193 \cdot 10^{-3}$ М раствора ДФФДК титрованием $4.6956 \cdot 10^{-2}$ М раствором гуанидина в ДМФА

V_i	E, B	$-lg a(SH^+)$	$lg [H_2An]$	$lg [HAn^-]$	$lg [An^{2-}]$	$I^{0.5}$	f_1	f_2	pK_1	pK_2
0.4	-0.123	9.096	-2.496	-3.089	-4.639	0.02128	0.9246	0.7305	9.72	10.75
0.8	-0.155	9.648	-2.496	-2.537	-4.087	0.04016	0.8649	0.5590	9.75	11.38
1.2	-0.180	10.079	-2.885	-2.496	-3.656	0.04513	0.8502	0.5218	9.76	11.45
1.6	-0.200	10.424	-3.230	-2.496	-3.312	0.05071	0.8342	0.4834	9.77	11.47
2.0	-0.220	10.769	-3.575	-2.496	-2.967	0.06127	0.8052	0.4192	9.78	11.52
2.4	-0.240	11.113	-3.919	-2.496	-2.622	0.07981	0.7580	0.3287	9.81	11.60
2.8	-0.260	11.458	-4.264	-2.714	-2.496	0.08573	0.7439	0.3047	10.03	11.63

Таблица 3. Данные для определения ионной силы, коэффициентов активности и термодинамических констант диссоциации 0.03718 н. раствора о-фталевой кислоты титрованием гуанидином в среде ДМФА

V_i	E, B	$-lg a(SH^+)$	$lg[H_2An]$	$lg [HAn^-]$	$lg[An^{2-}]$	$I^{0.5}$	f_1	f_2	pK_1	pK_2
0.4	0.055	6.0276	-1.7307	-2.2531	-6.6331	0.0528	0.8254	0.4632	6.63	10.65
0.8	0.040	6.2862	-1.7307	-1.9945	-6.3745	0.0711	0.8003	0.4090	6.66	10.99
1.2	0.036	6.3552	-1.7307	-1.9255	-6.3055	0.0770	0.7831	0.3749	6.66	11.08
1.8	0.023	6.5793	-1.7307	-1.7307	-6.0814	0.0964	0.7534	0.3208	6.72	11.36
2.2	0.020	6.6310	-1.8117	-1.7307	-6.0296	0.0964	0.7334	0.2877	6.69	11.36
2.7	0.011	6.7862	-1.9669	-1.7307	-5.8745	0.0964	0.7333	0.2875	6.69	11.36
3.1	-0.100	8.7000	-3.8807	-1.7307	-3.9607	0.0975	0.7331	0.2873	6.69	11.36
3.5	-0.178	10.045	-5.2255	-1.7307	-2.6159	0.1189	0.7326	0.2864	6.72	11.45
3.9	-0.200	10.424	-5.6048	-1.7307	-2.2365	0.1445	0.6889	0.2233	6.75	11.55
4.4	-0.225	10.855	-6.0359	-1.7307	-1.8055	0.2014	0.5813	0.1119	6.82	11.75
4.8	-0.245	11.200	-6.3807	-2.0007	-1.7307	0.2053	0.5617	0.0972	7.09	11.76
5.0	-0.255	11.372	-6.5531	-2.1731	-1.7307	0.2013	0.5576	0.0944	7.26	11.75

Таблица 4. Данные для определения ионной силы, коэффициентов активности и термодинамических констант диссоциации 0.01687 н. раствора изофталевой кислоты титрованием гуанидином в среде ДМФА

V_i	E, B	$-lg a(SH^+)$	$lg [H_2An]$	$lg [HAn^-]$	$lg [An^{2-}]$	$I^{0.5}$	f_1	f_2	pK_1	pK_2
0.2	-0.140	9.4111	-2.0740	-2.1829	-2.5629	0.0935	0.7259	0.2760	9.66	10.21
0.6	-0.145	9.4989	-2.0740	-2.0950	-2.4750	0.1035	0.7040	0.2438	9.67	10.33
1.0	-0.149	9.5692	-2.1232	-2.0740	-2.4048	0.1099	0.6904	0.2253	9.68	10.38
1.4	-0.153	9.6395	-2.1935	-2.0740	-2.3345	0.1161	0.6779	0.2092	9.69	10.41
1.8	-0.157	9.7098	-2.2638	-2.0740	-2.2642	0.1229	0.6644	0.1928	9.69	10.43
2.4	-0.175	10.0260	-2.5800	-2.2001	-2.0740	0.1415	0.6297	0.1551	9.84	10.50

Таблица 5. Данные для определения ионной силы, коэффициентов активности и термодинамических констант диссоциации 0.03250 н. раствора терефталевой кислоты титрованием гуанидином/ДМФА

V_i	E, B	$-lg a(SH^+)$	$lg [H_2An]$	$lg [HAn^-]$	$lg [An^{2-}]$	$I^{0.5}$	f_1	f_2	pK_1	pK_2
0.5	-0.048	7.8034	-1.789	-2.168	-5.375	0.0583	0.8132	0.4362	8.27	11.28
0.9	-0.060	8.0103	-1.789	-1.962	-5.168	0.0740	0.7723	0.3545	8.29	11.55
1.3	-0.070	8.1827	-1.789	-1.789	-4.996	0.0902	0.7334	0.2877	8.31	11.79
1.7	-0.079	8.3379	-1.944	-1.789	-4.841	0.0903	0.7333	0.2875	8.31	11.79
2.1	-0.090	8.5276	-2.133	-1.789	-4.651	0.0904	0.7331	0.2872	8.31	11.79
2.5	-0.125	9.1310	-2.737	-1.789	-4.048	0.0911	0.7314	0.2845	8.32	11.80
2.9	-0.240	11.1138	-4.720	-1.789	-2.065	0.1591	0.5995	0.1270	8.40	12.06
3.3	-0.251	11.3034	-4.909	-1.789	-1.875	0.1864	0.5576	0.0944	8.43	12.16
3.5	-0.253	11.3379	-4.944	-1.789	-1.841	0.1922	0.5493	0.0887	8.44	12.18
3.7	-0.255	11.3724	-4.978	-1.789	-1.806	0.1983	0.5408	0.0833	8.45	12.20
3.9	-0.257	11.4067	-5.013	-1.806	-1.789	0.2008	0.5375	0.0812	8.46	12.21
4.1	-0.261	11.4759	-5.082	-1.875	-1.789	0.1979	0.5414	0.0836	8.53	12.20
4.3	-0.265	11.5448	-5.151	-1.944	-1.789	0.1954	0.5448	0.0858	8.60	12.19

Таблица 6. Статистическая обработка определенных величин показателей термодинамических констант диссоциации дикарбоновых ароматических кислот в среде ДМФА

№	Кислота	Число точек	Доверительный интервал
1.	Дифеновая	30	$pK_1 = 10.03 \pm 0.40; pK_2 = 12.22 \pm 0.78$
2.	Дифенилфталид-дикарбоновая	27	$pK_1 = 9.82 \pm 0.45; pK_2 = 11.44 \pm 0.69$
3.	<i>o</i> -Фталева	30	$pK_1 = 6.947 \pm 0.315; pK_2 = 11.220 \pm 0.566$
4.	Изофталева	25	$pK_1 = 9.791 \pm 0.140; pK_2 = 10.327 \pm 0.191$
5.	Терефталева	41	$pK_1 = 8.458 \pm 0.193; pK_2 = 11.697 \pm 0.505$

Статистическая обработка экспериментально определенных термодинамических констант диссоциации ароматических дикарбоновых кислот в среде ДМФА приводит к доверительным интервалам, внутри которых с вероятностью 0.95 находятся экспериментальные величины pK_1 и pK_2 (табл.6).

Таким образом, обоснована применимость уравнения Дэвиса, свободного от неопределенности расстояний наибольшего сближения ионов по Дебаю-Хюккелю, к концепции теоретической оценки коэффициентов активности и экспериментального определения термодинамических констант диссоциации ароматических кислот в среде органических растворителей при раздельной и совместной нейтрализации обеих кислотных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Балданов М.М., Балданова Д.М. Жигжитова С.Б., Танганов Б.Б. // ДАН ВШ России. -2006. -№ 1. -С.25.
2. Дашиев Р.З., Балданов М.М., Танганов Б.Б.//ДАН ВШ России.-2005.-.№1.-С.12
3. Танганов Б.Б., Алексеева И.А.//Вестник ВСГТУ.-2005.-Вып.2.-С.5; -Вып.3.-С.5.
4. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. // ЖОХ.-2005.-Т.75.-Вып.11.-С.1775.
5. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. // ЖОХ.-2006.-Т.76.-Вып.11.-С.1800.
6. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. // Вестник БГУ.-Серия «Химия».-2006.-С.70.
7. Танганов Б.Б. // ЖОХ.-2007.-Т.77.-Вып.8.-С.1238.
8. Davies C.W. // J. Chem.Soc. - 1938. -P.2093.

APPLICATION OF DAVIES METHOD FOR THE EVALUTION OF ELECTROLYTES IONISATION CONSTANTS

Tanganov B.B., Angapov V.D., Bagaeva T.V., Alekseyeva I.A.
*East-Siberian State University of Technology,
 Ulan-Ude, Buryatiya, Russia*

The application of Davies method is substantiated for the estimation of activity coefficients of the ions, arised from acid-base equilibrium, to evaluate aromatic acids thermodynamic ionisation constants using DMF as a solvent.