



Харьковский национальный университет  
имени В. Н. Каразина

**Ионные равновесия  
в организованных растворах**

*Модуль 2      Лекция № 2*

**Протолитические равновесия  
в организованных растворах**

Апрель, 24 2019

Н. А. Водолазкая

Кафедра физической химии

# Особенности влияния лиофильных дисперсий на положение

## кисотно-основных равновесий

Мицеллярные растворы ПАВ и другие виды организованных растворов являются ценными средами для проведения различных химических реакций и физико-химических процессов.

Даже занимая не более одного процента от общего объема раствора, лиофильные дисперсии на основе ПАВ способны коренным образом менять характер протекания различных процессов, в том числе кисотно-основных взаимодействий.

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, организованные растворы находят широкое применение как среды для потенциометрического, спектрофотометрического, флуориметрического и хроматографического анализа.

К тому же организованные среды являются удобной и экологически безопасной альтернативой токсичным органическим растворителям, в частности, при титриметрическом определении гидрофобных протолитов.

Для константы кислотной диссоциации ( $\text{HR} \leftrightarrow \text{R} + \text{H}^+$ )  $K_a^m$  в псевдофазе справедливо выражение:

$$pK_a^m \equiv -\lg K_a^m = -\lg(a_{\text{H}^+}^m a_{\text{R}}^m / a_{\text{HR}}^m) \quad (1)$$

(заряды частиц HR и R опущены).

Отличие этой величины от величины  $pK_a^w$  в водной фазе, выраженной через активности ( $pK_a^w = -\lg(a_{\text{H}^+}^w a_{\text{R}}^w / a_{\text{HR}}^w)$ ), выражается через коэффициенты активности переноса частиц из воды в псевдофазу,

$${}^w\gamma_i^m$$

$$\Delta pK_a^m = pK_a^m - pK_a^w = \lg {}^w\gamma_{\text{H}^+}^m + \lg {}^w\gamma_{\text{R}}^m - \lg {}^w\gamma_{\text{HR}}^m \quad (2)$$

Экспериментальное определение значений  $pK_a^m$  затруднительно, так как невозможно определить  $\lg {}^w\gamma_{\text{H}^+}^m$ .

Поэтому наряду с понятием о псевдофазе важной также является концепция «кажущейся» («apparent») константы диссоциации какого-либо вещества  $K_a^a$ .

«Кажущаяся» («apparent») константа диссоциации вещества определяется по спектрофотометрической методике с потенциометрическим определением  $pH_w$  водной фазы при помощи электрохимической цепи с переносом, содержащей стеклянный электрод:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \left\{ \frac{[HR]_t^m}{[R]_t^m} \right\} \quad (3)$$

где  $[HR]_t^m$  и  $[R]_t^m$  равновесные концентрации сопряженных форм индикатора, связанных мицеллярной фазой. Индекс  $t$  (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора.

Следует отметить, что концентрация субстрата, как правило, такова, что на один наноагрегат приходится не более одного иона или молекулы красителя.

Значение  $pK_a^a$  является «смешанным», так как первое слагаемое в уравнении (3) является термодинамической величиной ( $pK_{H^+}$ ), а второе – концентрационной.

Отношения концентраций равновесных форм индикатора, связанных наноагрегатами, находят из электронных спектров поглощения, и тогда уравнение (3) приобретает следующий вид:

$$pK_a^a = pH_w + \lg\{(A_R - A)/(A - A_{HR})\} \quad (4)$$

где  $A_R$  и  $A_{HR}$  – поглощение при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению индикатора в одну из предельных форм;  $A$  – поглощение при выбранной длине волны, отвечающее такому значению pH, где сосуществуют обе формы индикатора.

«Инструментальная» величина  $pK_a^a$  характеризует по существу двухфазное равновесие, в отличие от  $pK_a$  в органических растворителях. Это же относится и к случаю полного связывания обеих сопряженных форм индикатора псевдофазой: значение pH относится к водной фазе, а индикаторное отношение  $[HR]_t^m / [R]_t^m$  – к мицеллярной. Значение  $pK_a^a$  в условиях полного связывания обеих форм индикатора обозначается через  $pK_a^{ac}$ , где верхний индекс «с» – от слова «complete».

Распределение любых ионов и молекул между объемной (водной) фазой и псевдофазой в рамках электростатической модели описывается константой  $P_i$

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w} = P_i^0 \exp\left(-\frac{z_i\Psi F}{RT}\right) = \gamma_i^{-1} \exp\left(-\frac{z_i\Psi F}{RT}\right) \quad (5)$$

где —  $f_i^m$  и  $f_i^w$  концентрационные коэффициенты активности в мицеллярной и водной фазах соответственно; в качестве  $a_i^m$  используют равновесную концентрацию  $[i_m]$ , так как нет однозначного мнения о стандартизации активностей в псевдофазе;  $\gamma_i$  — коэффициент активности переноса  $i$ -ой частицы из воды в псевдофазу;  $\Psi$  — электростатический потенциал мицеллы в области локализации данной частицы;  $z_i$  — заряд частицы; индексы  $m$  и  $w$  обозначают принадлежность к мицеллярной и водной фазам соответственно.

Величина (  $-RT \ln P_i^0$  ) — так называемый адсорбционный потенциал Штерна, характеризующий способность иона связываться поверхностью независимо от знака и величины заряда этой поверхности.

Для энергии Гиббса переноса  $i$ -ой частицы из водной фазы к заряженной мицеллярной поверхности справедливо выражение:

$$\Delta G_i^{tr} (w \rightarrow m) = -RT \ln P_i = RT \ln \gamma_i + z_i \psi F \quad (6)$$

Тогда, применяя это соотношение к протону, получаем уравнение для значения  $\text{pH}$  на поверхности мицеллы,  $\text{pH}_m$  :

$$\text{pH}_m \equiv -\lg a_{\text{H}^+}^m = \text{pH}_w + \lg \gamma_{\text{H}^+} + \psi F / (RT \ln 10) \quad (7)$$

Отсюда следует, что поверхностная кислотность определяется как характером сольватации протона, так и зарядом поверхности. Из формулы (7) видно, что вблизи поверхности мицелл катионных ПАВ значение  $\text{pH}_m$  повышается по сравнению с  $\text{pH}_w$  («сгущение» ионов  $\text{OH}^-$ ), а вблизи поверхности мицелл анионных ПАВ – наоборот, понижается («сгущение» ионов  $\text{H}^+$ ).

Термин «поверхностная кислотность» лишен однозначности.

С одной стороны, речь может идти о значениях  $\text{pH}_m$  (уравнение (7)).

С другой стороны, можно говорить о кислотно-основных свойствах реагентов, которые находятся на поверхности раздела. В этом случае подразумевается величина  $\text{p}K_a^m$ . Следует рассмотреть разность ( $\text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w$ ) и ( $\text{p}K_a^{ac} - \text{p}K_a^w$ ) для индикатора, связанного поверхностью мицеллы:

$$\Delta \text{p}K_a^m = \text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w = \lg P_{\text{HR}} - \lg P_{\text{R}} - \lg P_{\text{H}^+} \quad (8)$$

$$\Delta \text{p}K_a^{ac} = \text{p}K_a^{ac} - \text{p}K_a^w = \lg P_{\text{HR}} - \lg P_{\text{R}} = \lg \frac{\gamma_{\text{R}}^m}{\gamma_{\text{HR}}^m} - \frac{\psi F}{2.303RT} \quad (9)$$

Поскольку экспериментально определяется не величина  $\text{p}K_a^m$ , а  $\text{p}K_a^{ac}$ , то уравнение (9) имеет бóльшее практическое значение.

Таким образом, в основе общепризнанной электростатической модели для индикаторов, полностью связанных псевдофазой, лежит уравнение:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT} \quad (10)$$

где  $pK_a^{ac}$  – значение  $pK_a^a$  в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой;  $pK_a^w$  – показатель термодинамической константы диссоциации в водном растворе;  $\gamma_i$  – коэффициент активности переноса  $i$ -ой частицы из водной фазы в псевдофазу, который отражает характер её сольватации;  $f_i^m$  – концентрационный коэффициент активности  $i$ -ой частицы;  $f_i^m$  значения обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения  $\gamma_i$ ;  $\Psi$  – электростатический потенциал относится к области локализации связанных ионов или молекул.

Первые три слагаемых правой части уравнения (10) обозначают через  $pK_a^i$

( $K_a^i$  – «внутренняя» («intrinsic») константа диссоциации). Нетрудно показать, что  $pK_a^i = pK_a^m - \lg \gamma_{H^+}$ .

Уравнение (10) является основным для описания показателей кажущихся констант диссоциации в организованных растворах. Первыми подобный подход предложили Г. Хартли и Дж. Ро в 1940 году. Однако они вместо  $\Psi$  использовали в уравнении величину электрокинетического потенциала.

Далее вклад в развитие электростатической модели был сделан Макерджи и Банерджи, Фунасаки, а также Фернандес и Фромгерцем. Данное уравнение называется уравнением Хартли–Макерджи–Фунасаки–Фромгерца (ХМФФ).

Разность показателей «кажущейся» константы диссоциации,  $pK_a^{ac}$ , и константы диссоциации в воде,  $pK_a^w$ , ( $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$ ) определяется соотношением значений  $P_i$  сопряженных форм индикатора ( $HR \leftrightarrow H^+ + R$ ) между водой и мицеллами «эффект среды»,  $\Delta pK_a^{ac}$

$$pK_a^{ac} - pK_a^w = \lg \frac{P_{HR}}{P_R} = \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} - \frac{\psi F}{2.3RT} \quad (11)$$

В результате серии работ широкое распространение получил следующий подход к оценке значений  $\psi$  мицелл ионогенных ПАВ (а также везикул, мембран и т.п.): значение  $pK_a^i$  принимают равным значению  $pK_a^a$  того же индикатора в мицеллах НПАВ, а затем вычисляют  $\psi$  (в мВ) по формуле:

$$\psi = 59.16 \cdot (pK_a^i - pK_a^a) \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}). \quad (12)$$

# Теория псевдофазного ионного обмена (теория ПИО)

Другой подход к описанию поведения субстратов в псевдофазе привел к созданию так называемой теории псевдофазного ионного обмена (Pseudophase Ion Exchange, PIE), которая оказалась особенно удачной при описании многочисленных кинетических данных.

В этом случае изменение кислотно-основных свойств адсорбированного субстрата связывают с тем, что ионы  $H^+$  (или  $OH^-$ ) концентрируются в слое Штерна анионных (или катионных) мицелл; там же локализован и субстрат (в частности, индикатор).

Теория применима для объяснения протолитических свойств и кинетики превращений различных соединений в мицеллярной псевдофазе. При этом превращения описываются с учетом изменения объема псевдофазы и протекания ионного обмена (например,  $Cl_m^- + OH_w^- \leftrightarrow Cl_w^- + OH_m^-$ ).

Величина  $\psi$  в данном случае не используется вовсе. Недостатком этой теории является обилие различных констант, необходимых для построения адекватной модели.

Константы ионного обмена на поверхности мицелл необходимы для расчетов в рамках теории ПИО:

$$K_X^Y = \frac{[X_w^-] \cdot [Y_m^-]}{[X_m^-] \cdot [Y_w^-]} \quad (13)$$

Для обработки результатов в терминах ПИО чаще всего используют уравнение, выведенное Н. Фунасаки:

$$pK_a^a = pK_a^m + \lg \frac{K_w^m \cdot K_{OH}^X}{K_w^w \cdot \beta \cdot s} + \lg[X_w^-] \quad (14)$$

Здесь  $s$  – концентрация головных групп ПАВ, находящихся в слое Штерна;  $[X_m^-] + [Y_m^-] = \beta s$  (в этом случае  $[X_m^-]$  и  $[Y_m^-]$  выражены в молях на 1 л слоя Штерна);  $K_w^m$  – значение ионного произведения воды в мицеллярной фазе.

# Интерпретация солевых эффектов

В рамках электростатической модели солевые эффекты (часто довольно значительно изменяющие значения  $pK_a^a$ ) объясняются экранированием противоионами потенциала слоя Штерна и уменьшением значений  $\psi$  (по абсолютной величине).

Попытки объединить электростатическую теорию с представлениями об ионном обмене сделаны группой Р. Габорио. Солевые эффекты в мицеллах, например, *n*-додецилсульфата удовлетворительно описываются с помощью уравнения:

$$pK_a^a = \text{const} - \lg \sum_i S_i [X_i^+]^{b_i} \quad (15)$$

В уравнении (15) первое слагаемое («const») включает в себя значение  $pK_a^i$ , второе слагаемое отражает зависимость  $\psi$  от ионной силы водной фазы (см. уравнение (10)) в сравнении с (15)), а параметры  $S_i$  характеризуют селективность мицеллярной поверхности относительно противоионов данного сорта и связаны с константами ионного обмена;  $[X_i^+]_w$  – равновесная концентрация данного противоиона в объемной фазе.