

Таким образом, величина стандартного потенциала цепи (I) 0,427 В позволит оценивать активности ионов лиония для определения близких термодинамических констант диссоциации поликислот (Сообщение 2).

Список литературы

1. Speakman J.C. // J.Chem.Soc. – 1940. – P. 855-858.
2. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.
3. Александров В.В., Лебедь В.И., Шихова Т.М., Заславский Б.Г. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации NaF в этиловом спирте // Электрохимия. – 1968. – Т. 4, № 6. – С. 711–715.
4. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем: монография. – М: Изд. «Академия Естествознания», 2009. – 141 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИКИСЛОТ
(МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТ).
II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ
ПОЛИКИСЛОТ**

Танганов Б.Б.

*Восточно-Сибирский государственный
технологический университет, Улан-Удэ, e-mail:
bagaeva-tv@mail.ru*

При титровании четырехосновной кислоты, например, этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА) раствором сильного основания в среде диметилформамида (ДМФ), совместно нейтрализуются первые две карбоксильные группы, затем – остальные две.

Проблема определения последовательных термодинамических констант диссоциации электролитов, характеризуемых не только равновесными концентрациями, но и ионной силой и коэффициентами активности всех ионов электролита (а не всего электролита, как зачастую принимается), с точки зрения методологии остается одной из интересных в теории и практике растворов сильных и слабых полиэлектролитов.

При теоретических расчетах и экспериментальных определениях термодинамических констант диссоциации многоосновных кислот ионная сила и коэффициенты активности всех ионов, образующихся при титровании полиэлектролитов, не учитывались. В целях упрощения модельных расчетов, в связи с невозможностью оценки концентрации всех равновесных частиц, в литературе рекомендовалось принимать во внимание изменение концентрации первого иона, образующегося при диссоциации полиэлектролита или при титровании его сильным, однофункциональным электролитом – титрантом [1, 2, 3]. Безусловно, это не может быть оправданно, так как приводит к значительным расхождениям расчетов и эксперимента, так как при расчетах ионных сил равновесные концентрации более заряженных ионов

значительно превышают концентрации однозарядного иона [4].

В данной работе осуществлен полный учет равновесных концентраций всех частиц в растворе с дальнейшим новым подходом к проблеме ионной силы раствора электролита, заключающимся в графическом представлении логарифмической диаграммы «lg (активности гидроксония) – lg C» [5, 6].

Показана возможность и плодотворность такой интерпретации во всем диапазоне изменения концентраций всех равновесных частиц в титруемом растворе при нейтрализации четырехосновной кислоты сильным основанием.

Определение термодинамических констант диссоциации полифункциональных электролитов при совместной нейтрализации сильноосновным титрующим агентом кислотных до сих пор было затруднено вследствие:

- нивелирования «смеси» полиэлектролита;
- некорректной оценки ионной силы полиэлектролита, так как при титровании образуется группа трудно рассчитываемых по концентрациям частиц – ионов разной степени зарядности и, как следствие, из-за проблем наиболее приемлемого определения коэффициентов активности всех заряженных частиц, имеющих немалый вклад в расчеты величин термодинамических констант диссоциации.

Применение разработанной нами концепции на основе построенных логарифмических диаграмм дает возможность преодолеть отмеченные трудности.

Для определения термодинамических констант диссоциации многоосновных кислот воспользуемся методом потенциометрического титрования, как наиболее наглядным и оптимальным среди известных методов. При этом требуется учитывать основные количественные законы теории растворов электролитов: закон электронейтральности, закон сохранения материального баланса, правило стехиометрии и ряд других.

Существующие методы оценок ионной силы при кислотно-основном равновесии основаны на использовании концентрации первой ионизированной частицы, например, $[A^-]$ для одноосновной; $[HA^-]$ для двухосновной; $[H_2A^-]$ для трехосновной кислот и т.д. Очевидно, пренебрегать равновесными концентрациями остальных ионов в расчетах констант диссоциации не следует. Как уже отмечалось, наиболее приемлемым и плодотворным является представление кривой титрования кислот в логарифмических координатах [5, 6]. Равновесные концентрации неоттитрованной кислоты $[H_4A]$ и ионов $[H_3A^-]$, $[H_2A^{2-}]$, $[HA^{3-}]$, $[A^{4-}]$, образующихся при титровании кислоты H_4A , могут быть определены на диаграммах – lg (активность гидроксония) – lgC. Оценка значения коэффициентов активности f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 в уравнении (2) проводит-

ся разными методами, например, по уравнению Дэвиса [7]:

$$-\lg f_i = [A \cdot Z_i \cdot I^{0.5} / (1 + I^{0.5})] - 0,1 \cdot I, \quad (1)$$

где $A = (2\pi N_A \cdot 1000)^{1/2} / (e^3 / 2,303 \cdot k_B^{3/2} \cdot (1/\epsilon^{3/2} T^{3/2}))$, I – ионная сила раствора, определяемая в данном случае по известному уравнению: $I = 0,5([H_3A^+] \cdot z_1^2 + [H_2A^{2+}] \cdot z_2^2 + [HA^{3+}] + [A^{4+}])$, N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, T – температура по Кельвину. Для ДМФ получена величина $A = 1,6363$.

Концептуальный подход к оценке ионной силы раствора электролита заключался в пол-

ном учете концентраций всех равновесных частиц в титруемой системе, так как не было предложено реального инструмента, позволяющего количественно оценить все продукты диссоциации.

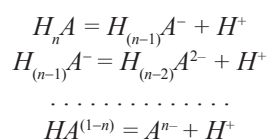
В табл. 1 представлены данные потенциометрического титрования $2,3705 \cdot 10^{-3} M$ раствора ЭДТА $5,04 \cdot 10^{-2} M$ раствором гуанидина в среде ДМФ, а также $-\lg a(SH^+)$, логарифмы равновесных концентраций всех частиц в растворе в процессе титрования, их коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (1), pK_i исследуемой поликислоты по уравнению (2) для многоосновных кислот.

Таблица 1

Данные для оценки термодинамических констант диссоциации ЭДТА в ДМФ

i	E, B	$-\lg a(SH^+)$	$\lg[H_4A]$	$\lg[H_3A^+]$	$\lg[H_2A^{2+}]$	$\lg[HA^{3+}]$	$\lg[A^{4+}]$
1	23	3	4	5	6	7	8
0,5	-0,004	7,16	-1,8702	-1,9309	-2,3508	-3,7208	-4,2508
0,7	-0,008	7,23	-1,8773	-1,8702	-2,2830	-3,6530	-4,1830
1,0	-0,012	7,29	-1,9451	-1,8702	-2,2152	-3,5852	-4,1152
1,2	-0,016	7,36	-2,0129	-1,8702	-2,1474	-3,5174	-4,0474
1,4	-0,020	7,43	-2,0807	-1,8702	-2,0796	-3,4496	-3,9796
1,6	-0,024	7,50	-2,1485	-1,8702	-2,0118	-3,3818	-3,9118
1,8	-0,028	7,56	-2,2163	-1,8702	-1,9440	-3,3141	-3,8441
2,0	-0,032	7,63	-2,2841	-1,8702	-1,8763	-3,2463	-3,7763
2,2	-0,038	7,73	-2,3857	-1,9658	-1,8702	-3,1446	-3,6746
2,3	-0,040	7,77	-2,4196	-1,9997	-1,8702	-3,1107	-3,6407
2,4	-0,049	7,92	-2,5722	-2,1522	-1,8702	-2,9581	-3,4881
2,5	-0,059	8,09	-2,7417	-2,3217	-1,8702	-2,7886	-3,3186
2,6	-0,071	8,29	-2,9451	-2,5251	-1,8702	-2,5852	-3,1152
2,7	-0,085	8,53	-3,1824	-2,7624	-1,8702	-2,3480	-2,8780
2,9	-0,099	8,77	-3,4196	-2,9997	-1,8702	-2,1107	-2,6407
3,0	-0,106	8,89	-3,5383	-3,1183	-1,8702	-1,9920	-2,5220
3,3	-0,112	8,99	-3,6400	-3,2200	-1,8702	-1,8903	-2,4203
3,5	-0,117	9,07	-3,7247	-3,3048	-1,9347	-1,8702	-2,3356
3,7	-0,122	9,16	-3,8095	-3,3895	-2,0195	-1,8702	-2,2508
3,9	-0,126	9,23	-3,8773	-3,4573	-2,0873	-1,8702	-2,1830
4,1	-0,130	9,29	-3,9451	-3,5251	-2,1551	-1,8702	-2,1152
4,3	-0,135	9,38	-4,0298	-3,6098	-2,2398	-1,8702	-2,0305
4,5	-0,140	9,46	-4,1146	-3,6946	-2,3246	-1,8702	-1,9457
4,7	-0,145	9,55	-4,1993	-3,7793	-2,4093	-1,8793	-1,8702

Для равновесий в растворах поликислот



константы диссоциации последовательно запишем в виде:

$$\begin{aligned} K_1 &= [H^+] \cdot ([H_{(n-1)} A^-] / [H_n A]) \cdot f_1 / f_0 \\ K_2 &= [H^+] \cdot ([H_{(n-2)} A^{2-}] / [H_{(n-1)} A^-]) \cdot f_2 / f_1 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (2)$$

$$K_n = [H^+] \cdot ([A]^{n-} / [H A^{(1-n)}]) \cdot f_n / f_{n-1}$$

где K_1, K_2, \dots, K_n – термодинамические константы диссоциации поликислоты; $[H^+]$ – активность ионов водорода; $f_0, f_1, f_2, \dots, f_n$ – коэффициенты активности молекулы $H_n A$ и ионов $H_{(n-1)} A^-, H_{(n-2)} A^{2-}, \dots, A^{n-}$; n – основность кислоты.

Математическая обработка результатов, полученных при потенциометрическом титровании по термодинамическим константам диссоциации ЭДТА в среде ДМФ, приводит к доверительному интервалу, внутри которого с вероятностью 95% находятся показатели констант диссоциации (прил. IV) [10]:

Таблица 2

V_i	$f^{0,5}$	f_1	f_2	f_3	f_4	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
0,5	0,1268	0,6568	0,4298	0,2812	0,1840	7,40	8,13	–	–
0,7	0,1367	0,6383	0,4057	0,2579	0,1639	7,41	8,22	–	–
1,0	0,1439	0,6255	0,3893	0,2424	0,1509	7,42	8,25	–	–
1,2	0,1518	0,6117	0,3722	0,2264	0,1378	7,43	8,28	–	–
1,4	0,1607	0,5970	0,3543	0,2103	0,1248	7,44	8,31	–	–
1,6	0,1704	0,5816	0,3360	0,1941	0,1121	7,45	8,34	–	–
1,8	0,1811	0,5653	0,3172	0,1779	0,0998	7,46	8,38	–	–
2,0	0,1929	0,5483	0,2981	0,1621	0,0881	7,48	8,42	–	–
2,2	0,1931	0,5481	0,2978	0,1618	0,0879	7,42	8,43	–	–
2,3	0,1931	0,5481	0,2978	0,1618	0,0879	–	–	–	–
2,4	0,1950	0,5454	0,2949	0,1594	0,0862	–	–	–	–
2,5	0,2012	0,5368	0,2855	0,1519	0,0807	–	–	–	–
2,6	0,2151	0,5187	0,2661	0,1366	0,0701	–	–	–	–
2,7	0,2421	0,4863	0,2333	0,1119	0,0537	–	–	–	–
2,9	0,2839	0,4427	0,1924	0,0836	0,0363	–	–	–	–
3,0	0,3118	0,4176	0,1705	0,0696	0,0284	–	–	–	–
3,3	0,3399	0,3948	0,1517	0,0583	0,0224	–	–	11,06	12,40
3,5	0,3479	0,3887	0,1469	0,0555	0,0210	–	–	11,09	12,47
3,7	0,3534	0,3847	0,1438	0,0537	0,0201	–	–	11,12	12,50
3,9	0,3601	0,3799	0,1401	0,0516	0,0190	–	–	11,15	12,54
4,1	0,3690	0,3737	0,1353	0,0490	0,0177	–	–	11,18	12,60
4,3	0,3832	0,3641	0,1282	0,0451	0,0158	–	–	11,24	12,68
4,5	0,4011	0,3529	0,1200	0,0408	0,0138	–	–	11,32	12,78
4,7	0,4185	0,3425	0,1127	0,0370	0,0122	–	–	11,39	12,88

$$pK_1 = 7,44 \pm 0,06; \quad pK_2 = 8,31 \pm 0,18;$$

$$pK_3 = 11,19 \pm 0,19; \quad pK_4 = 12,61 \pm 0,26.$$

Во первых, доверительный интервал в большинстве обработанных величин более узок, что свидетельствует о достаточно высокой воспроизводимости результатов. Во вторых, учитываются равновесные концентрации всех частиц в системе в процессе переноса протона. В третьих, этот метод более нагляден и подтверждается диаграммами. В четвертых, при решении многих систем уравнений зачастую константы диссоциации оказываются отрицательными.

Список литературы

1. Speakman J.C. // J.Chem.Soc. – 1940. – P. 855-858.

2. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.

3. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. – М., Л.: Химия, 1964. – 262 с.

4. Танганов Б.Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем (монография). – М: Изд-во «Академия Естествознания», 2009. – 141 с.

5. Танганов Б.Б. Основы химии индивидуальных частиц и электролитов. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2005. – 223 с.

6. Танганов Б.Б. Монография «Техника и технологии XXI века: современное состояние и перспективы развития». – Новосибирск: Изд-во СИБПРИНТ, 2008. – 141 с.

7. Танганов Б.Б. Обоснование метода Дэвиса при оценке коэффициента активности ионов для определения ионных составляющих в растворах электролитов // Вестник ВСГУТУ. – 2006. – Вып. 1. – С. 12-16.

Юридические науки

АНТИКОРРУПЦИОННАЯ ПОЛИТИКА В СПОРТЕ: ОПЫТ ИТАЛИИ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РОССИИ

Алексеева А.П.

Волгоградская академия МВД России, Волгоград,
e-mail: annavolg@yandex.ru

Существование коррупции в России признается всеми современными политиками. Президент Российской Федерации Дмитрий Медведев,

выступая 26 января 2011 года на международном экономическом форуме в Давосе, напомнил, что в нашей стране некоторое время назад было принято антикоррупционное законодательство. При этом он назвал несколько задач, которые необходимо решить для преодоления коррупции: добиться реального расследования коррупционных преступлений, обеспечивающего наказание виновных; внедрить современные формы отчетности, в частности, декларации о доходах; реформировать суды и правоохранительные ор-