

МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ РІВНОВАГ У ПІДКИСЛЕНИХ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНАХ ОРТОВОЛЬФРАМАТУ НАТРІЮ

*Попова А. В.*¹, Субботін С. Ю.¹, Розанцев Г. М.¹, Радіо С. В.¹, Швед О. М.²

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

popova-a@donnu.edu.ua

Дослідження рівноваг у розчинах ізополіоксовольфраматів ускладнено перебігом складних процесів поліконденсації та комплексоутворення, які залежать від рН, концентрації, йонної сили розчинів та природи катіонів. Вивчення цих рівноваг важливе для розробки оптимальних способів синтезу та запобігання зміни складу і структури ізополіаніонів під час його виконання. Знання термодинамічних характеристик реакцій, що відбуваються у розчинах ізополіоксовольфраматів відіграє значну роль у розумінні процесів самозбирання під час розробки нових функціональних матеріалів безпосередньо дасть змогу впливати на їх каталітичні та електрохімічні властивості, що й робить ці дослідження критично важливими для їх подальшого практичного використання.

Методами рН-потенціометричного титрування й математичного моделювання з використанням програми CLINP 2.1 було досліджено взаємодії в системі $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{CuCl}_2 - \text{ДМФА} - \text{NaCl}$ в інтервалі кислотності $Z = \text{C}(\text{H}^+) / \text{C}(\text{WO}_4^{2-}) = 0,50 - 2,50$ за йонної сили $I = 0,10$ і температури $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Початкова концентрація ортовольфрамат-аніону в системі становила $0,01$ моль/л, катіони Cu^{2+} були додані у мольному співвідношенні $\nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1 : 12$, вміст органічного розчинника ДМФА становив 30 об.%. Йонну силу в розчині створювали безпосередньо перед титруванням шляхом додавання необхідної кількості розчину NaCl (ч.д.а.). Вихідний розчин титрували з кроком $\Delta Z = 0,016$ кислотою і лугом в інтервалах кислотності $Z = 1,00 - 2,50$ та $Z = 1,00 - 0,50$ відповідно.

Після апробації значного числа йонів та йонних пар, у якості робочої, була обрана модель, до якої входили: WO_4^{2-} ; Cu^{2+} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; CuOH^+ , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; Cu^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; Cu^{2+} , $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$; Cu^{2+} , $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$; Cu^{2+} , $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$; $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$; $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$; $\text{H}[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{3-}$; $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$, WO_2^{2+} . Така модель адекватно описує експериментальні дані і не є надлишковою, на що вказують показники глобального критерію адекватності $\chi^2_{\text{експ}} < \chi^2_{\text{теор}}$ ($19,9 < 146,6$) і невисокого значення критеріальної функції ($\text{CF} = 73,3$) та матриця Якобі. Діаграма розподілу частинок, отриманих в результаті моделювання, наведена на рис. 1.

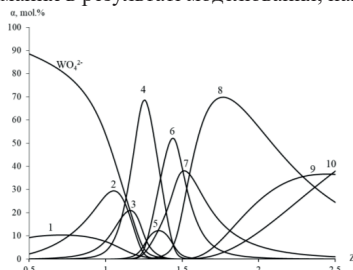


Рис. 1. Діаграма розподілу йонів у розчині: WO_4^{2-} ; 1 – Cu^{2+} , $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$; 2 – CuOH^+ , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; 3 – Cu^{2+} , $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$; 4 – Cu^{2+} , $\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{9-}$; 5 – Cu^{2+} , $\text{H}_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-}$; 6 – Cu^{2+} , $\text{H}_3[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-}$; 7 – $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$; 8 – $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$; 9 – $\text{H}_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$, 10 – WO_2^{2+}