

УДК 541.132.4+541.135+541.8

**УТОЧНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЕЙ
СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ****В. В. Стецик**

Показано, что приводимые обычно в литературе значения предельных молярных электропроводностей достаточно слабых кислот и оснований не согласуются с законом действующих масс и являются условными величинами, выражающими не предельные молярные электропроводности этих объектов, а только суммы предельных подвижностей соответствующих катионов и анионов. С учетом молярных долей разных форм электролита при $C \rightarrow 0$, найденных со строгим применением закона действующих масс, предложен метод уточнения значений предельных молярных электропроводностей кислот и оснований.

Ключевые слова: молярные электропроводности кислот, молярные электропроводности оснований, аддитивность электропроводности, бесконечное разбавление электролитов.

Введение

В электрохимии сформулирован закон аддитивности электропроводности при бесконечном разведении (закон Кольрауша)

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (1)$$

в соответствии с которым данный ион вносит постоянный вклад (предельные молярная ионная электропроводность или подвижность иона) в предельные молярные электропроводности всех соединений, в которые он входит [1,2]. Закон Кольрауша широко применяют ко всем электролитам, в том числе к слабым кислотам и основаниям, хотя для слабых электролитов он никогда не был подтвержден экспериментально, а теоретическое обоснование справедливости этого закона для слабых электролитов связано с признанием их полной диссоциации при бесконечном разбавлении, которое мы сейчас рассмотрим.

Степень диссоциации электролита зависит от концентрации, эту зависимость обычно выражают законом разбавления Оствальда. Из закона разбавления в следующем виде

$$C = \frac{K(1-\alpha)}{\alpha^2} \quad (2)$$

видно, что при $C \rightarrow 0$ степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$. Такой вывод о полной диссоциации всех электролитов при $C \rightarrow 0$, в том числе слабых кислот и оснований, делает в настоящее время большинство авторов в работах, где этот вопрос затрагивается [3,4].

Рассмотрим более строго правомерность обоснования величины степени диссоциации с учетом ионов растворителя на примере кислоты НА. При выводе закона Оствальда ионами за счет диссоциации растворителя пренебрегают: $[H^+] = C\alpha + [OH^-] \approx C\alpha$. Полученные значения подставляют в выражение константы диссоциации. Принятое приближение и на его основе закон разбавления, очевидно, в общем случае теряют силу при бесконечном разбавлении. Принятое в литературе обоснование полной диссоциации всех электролитов при $C \rightarrow 0$ по отношению к кислотам и основаниям неправомерно, а для достаточно слабых кислот и оснований приводит к неправильным выводам (показано в работах [5,6]), в том числе к неправильной трактовке данных по электропроводности.

Теоретическая часть

Для нахождения предельной степени диссоциации надо опираться на более фундаментальные положения, чем закон Оствальда. Правомерность применения закона действующих масс к ионным равновесиям слабых кислот и оснований в водных растворах, особенно в достаточно разбавленных, не вызывает сомнений. Применяемые в данной статье соотношения относятся к

© В. В. Стецик, 2013

большим разбавлениям, а основные выводы – к бесконечному разбавлению, поэтому фигурирующие в наших соотношениях концентрационные константы диссоциации весьма близки к термодинамическим или же совпадают с ними.

Одноосновные кислоты и основания. Степень диссоциации кислоты (аналогично основания):

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}.$$

После подстановки $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K}{[H^+]}$ превращается в

$$\alpha = \frac{K}{K + [H^+]}$$

а при бесконечном разбавлении :

$$\alpha_0 = \frac{K}{K + \sqrt{K_w}}. \quad (3)$$

Из последней формулы видно, что кислоты (или основания), отвечающие условию $K \ll \sqrt{K_w}$, малодиссоциированы даже при $C \rightarrow 0$. Тогда в общем случае предельная молярная электропроводность одноосновной кислоты или однокислотного основания равна [7, 8]:

$$\Lambda^0 = \alpha_0 (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) = \frac{K}{K + \sqrt{K_w}} (\lambda_+^0 + \lambda_-^0). \quad (4)$$

В бесконечно разбавленных растворах гидролизированных солей, например, соли типа NaA, будет происходить гидролиз по аниону (по катиону аналогично)

$$h_0 = \frac{\sqrt{K_w}}{K + \sqrt{K_w}}, \quad (5)$$

которым можно пренебречь лишь при $K \gg \sqrt{K_w}$.

Таким образом, значения молярной электропроводности при $C \rightarrow 0$ подчиняются закону аддитивности (1) для кислот и оснований лишь при $K \gg \sqrt{K_w}$, а также для солей, образованных такими кислотами и основаниями, то есть сильными и средней силы (для последних аддитивность только приближенная). Сформулированное правило согласуется с законом действующих масс и не противоречит экспериментальным данным, поскольку для слабых кислот и оснований соответствующая экстраполяция не была осуществлена, а для солей, подвергающихся гидролизу по катиону или аниону в заметной степени, экстраполяция реализуется в присутствии специальных добавок, подавляющих гидролиз [9].

Например, предельная молярная электропроводность солей слабых кислот типа NaA, которая используется для расчетов на основе закона Кольрауша, экспериментально определяется в условиях практически полного подавления гидролиза путем добавления к разбавленному раствору NaA соответствующей слабой кислоты до нейтральной среды, относится к молю негидролизованной соли и потому подчиняется закону аддитивности (1). При разбавлении такого нейтрального буферного раствора вплоть до $C \rightarrow 0$ химическое равновесие в системе практически не смещается, поэтому полученные данные по электропроводности можно экстраполировать так же, как данные для солей сильных кислот с сильными основаниями [10]. Методы такой экстраполяции разрабатывались многими авторами, начиная с самого Кольрауша, и мы их здесь не рассматриваем. Приведенные основные соотношения будут аналогичными и для других протолитических растворителей (при условии полного выхода из зоны аномальной электропроводности в сторону меньших концентраций).

Многоосновные кислоты и основания вносят вклад в предельную молярную электропроводность в соответствии с мольными долями их ионов при $C \rightarrow 0$, например, кислота H_3A :

$$\Lambda^0(H_3A) = \alpha_0(A^{3-}) \cdot \lambda^0(A^{3-}) + \alpha_0(HA^{2-}) \cdot \lambda^0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-) \cdot \lambda^0(H_2A^-) + \\ + [3\alpha_0(A^{3-}) + 2\alpha_0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-)] \cdot \lambda^0(H^+) \quad (6)$$

Для нахождения значений α_0 , фигурирующие в формуле (6), в известные формулы мольных долей подставляют значения концентраций ионов лиония, соответствующие нейтральной среде. Для трехосновных кислот типа H_3PO_4 , когда $K_3 \ll \sqrt{K_w}$, мольная доля при бесконечном разбавлении $\alpha_0(A^{3-}) \ll 1$, в этом случае в правой части формулы (6) соответствующим членом можно пренебречь:

$$\Lambda^0(H_3A) \approx \alpha_0(HA^{2-}) \cdot \lambda^0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-) \cdot \lambda^0(H_2A^-) + [2\alpha_0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-)] \cdot \lambda^0(H^+), \quad (7)$$

$$\text{где } \alpha_0(HA^{2-}) = \frac{K_1 K_2 \sqrt{K_w}}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 \sqrt{K_w} + K_1 K_w + K_w \sqrt{K_w}} = \frac{K_1 K_2 \sqrt{K_w}}{D}, \alpha_0(H_2A^-) = \frac{K_1 K_w}{D}, \\ \alpha(H_2A^-) = \frac{[H_2A^-]}{C(H_3A)}.$$

В случае двухосновной кислоты мольные доли ее ионов в бесконечно разбавленном водном растворе:

$$\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}; \quad \alpha_0(A^{2-}) = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot \sqrt{K_w} + K_w}, \quad (8)$$

$$\alpha_0(HA^-) = \frac{K_1 \cdot \sqrt{K_w}}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot \sqrt{K_w} + K_w}, \quad (9)$$

а в общем случае предельная молярная электропроводность

$$\Lambda^0(H_2A) = \alpha_0(A^{2-}) \cdot \lambda^0(A^{2-}) + \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-) + [2\alpha_0(A^{2-}) + \alpha_0(HA^-)] \cdot \lambda^0(H^+) \quad (10)$$

Чтобы оценить вклад двухзарядного аниона в предельную молярную электропроводность, рассмотрим перевернутое выражение (8):

$$\frac{1}{\alpha_0(A^{2-})} = 1 + \frac{\sqrt{K_w}}{K_2} + \frac{\sqrt{K_w} \cdot \sqrt{K_w}}{K_1 \cdot K_2}. \quad (11)$$

При $K_2 \ll \sqrt{K_w}$ (кислоты типа H_2S) выражение $\frac{1}{\alpha_0(A^{2-})} \gg 1$. В этом случае мольная до-

ля $\alpha_0(A^{2-}) \ll 1$ и предельная молярная электропроводность приближенно выражается

$$\Lambda^0(H_2A) \approx \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-) + \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(H^+) \quad (12)$$

Таким же образом из перевернутого выражения (9) следует, что при $K_1 \ll \sqrt{K_w}$ мольная доля $\alpha_0(HA^-) \ll 1$, т. е. вклад однозарядного аниона в предельную молярную электропроводность также очень мал по сравнению с его подвижностью: $[\alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-)] \ll \lambda^0(HA^-)$. Сравнение формул (8) и (9) показывает, что при $K_2 > \sqrt{K_w}$ мольные доли анионов при бесконечном разбавлении $\alpha_0(A^{2-}) > \alpha_0(HA^-)$ и вклад двухзарядных анионов в предельную молярную электропроводность превышает вклад однозарядных анионов кислоты H_2A (поскольку обыкновенно $\lambda^0(A^{2-}) > \lambda^0(HA^-)$), это характерно для кислот типа $H_2C_2O_4$.

Для кислот типа H_2SO_4 , т. е. когда $K_1 \gg \sqrt{K_w}$ и $K_2 \gg \sqrt{K_w}$ из формул (8) и (9) мольные доли при $C \rightarrow 0$ равны $\alpha_0(HA^-) \ll 1, \alpha_0(A^{2-}) \approx 1$. В этом случае получается общепринятое выражение предельной молярной электропроводности

$$\Lambda^0(H_2A) = 2\lambda^0(H^+) + \lambda^0(A^{2-}) \quad (13)$$

или то же самое через эквивалентную электропроводность

$$\Lambda^0\left(\frac{1}{2}H_2A\right) = \lambda^0(H^+) + \lambda^0\left(\frac{1}{2}A^{2-}\right). \quad (14)$$

Но в общем случае вследствие встречающейся неполной диссоциации при $C \rightarrow 0$ кислот или оснований по одной или нескольким ступеням выражения для обычной молярной электропроводности, на наш взгляд, проще, чем выражения для эквивалентной электропроводности, и больше пригодны для проводимого в данной работе теоретического анализа.

По аналогии с кислотами предельная молярная электропроводность n -кислотного нейтрально заряженного основания B выражается через предельные мольные доли ионов:

$$\Lambda_0(B) = \alpha_0(BH_n^{n+}) \cdot \lambda^0(BH_n^{n+}) + \alpha_0(BH_{(n-1)}^{(n-1)+}) \cdot \lambda^0(BH_{(n-1)}^{(n-1)+}) + \dots + \alpha_0(BH^+) \cdot \lambda^0(BH^+) + [n\alpha_0(BH_n^{n+}) + (n-1)\alpha_0(BH_{(n-1)}^{(n-1)+}) + \dots + \alpha_0(BH^+)] \cdot \lambda^0(OH^-). \quad (15)$$

Здесь мы привели методику анализа ионного состава кислот и частично оснований при бесконечном разбавлении и связь ионного состава с выражениями предельных молярных электропроводностей. Эта методика остается в силе и в других аналогичных ситуациях. Наши результаты не согласуются с принятым в литературе подходом лишь в той части, которая экспериментально не подтверждена.

Уточненные значения предельных молярных электропроводностей кислот и оснований. Как было уже показано, применение соотношения (1) для всех типов электролитов без учета реального ионного состава при бесконечном разбавлении электролита, имеющееся в литературе, неправомерно. Систематические данные по численным значениям предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований, не полученных экспериментально, а рассчитанных на основе строгого применения закона действующих масс, по-видимому, в литературе ранее не приводились. Ниже в таблице приведены уточненные численные значения предельных молярных электропроводностей в водных растворах. В расчетах использованы данные из справочников [11,12].

В дополнение к таблице приведем данные по электропроводности двухосновной кислоты H_2SO_3 . Из справочных данных предельные ионные электропроводности $\lambda^0(SO_3^{2-}) = 144.0$, $\lambda^0(HSO_3^-) = 50.0$ ($см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1} = см^2 \cdot См \cdot моль^{-1}$), константы кислотности H_2SO_3 равны $K_1 = 1.41 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6.3 \cdot 10^{-8}$. Мольные доли ионов при $C \rightarrow 0$ из формул (8) и (9) подставляем в выражение (10) и вычисляем предельную молярную электропроводность H_2SO_3 , равную $571 см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1}$. Полученное значение предельной молярной электропроводности значительно отличается от вычисленного по закону Кольрауша, т. е. в предположении полной диссоциации H_2SO_3 по двум ступеням ($843.6 см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1}$).

Таблица. Уточненные значения предельных молярных электропроводностей, $см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1}$, некоторых кислот и оснований при $25^\circ C$.

Формулы кислот	$\lambda^0(H^+)$	$\lambda^0(A^-)$	K_a	$\Lambda^0(HA)$
HCl		76.4	>1	426.2
HCN		78.0	$5.0 \cdot 10^{-10}$	2.1
HCOOH		54.6	$1.8 \cdot 10^{-4}$	404.2
CH ₃ COOH	349.8	40.9	$1.74 \cdot 10^{-5}$	388.5
C ₆ H ₅ COOH		32.4	$6.3 \cdot 10^{-5}$	381.6
C ₂ H ₅ COOH		35.8	$1.3 \cdot 10^{-5}$	382.7
n-C ₃ H ₇ COOH		32.6	$1.52 \cdot 10^{-5}$	379.9
Формулы оснований	$\lambda^0(Kt^+)$	$\lambda^0(OH^-)$	K_b	$\Lambda^0(KtOH)$
NaOH	50.28		>1	248.6
NH ₃	73.55		$1.76 \cdot 10^{-5}$	270.3
(CH ₃) ₃ N	47.25	198.3	$6.5 \cdot 10^{-5}$	245.2
НОСН ₂ СН ₂ NH ₂	42.2		$3.16 \cdot 10^{-5}$	239.7

Заключение

В литературе в настоящее время закон аддитивности электропроводности при $C \rightarrow 0$ применяются необоснованно широко, т. е. ко всем типам и группам по силе электролитов без строгого учета ионного состава электролита при $C \rightarrow 0$. Для достаточно слабых кислот и оснований широко используемая в литературе величина под названием “предельная молярная электропроводность Λ^0 ” является чисто условной величиной, выражающей только сумму предельных подвижностей соответствующих катионов и анионов. Для кислот и оснований с константами диссоциации $K < \sqrt{K_{SH}}$ указанная условная величина значительно больше уточненной предельной молярной электропроводности, рассчитанной со строгим учетом ионного состава электролита при $C \rightarrow 0$. Есть все основания надеяться, что учет мольных долей ионов при бесконечном разбавлении на основе строгого применения закона действующих масс будет способствовать повышению точности определения предельных молярных электропроводностей в той части, которая экспериментально не подтверждена.

Литература

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г., А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
2. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1974. – 568 с.
3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.
4. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.
5. Кумок В. Н. – Журнал физич. химии. – 1963. – Т. 37, № 3. – С. 658 – 661.
6. Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций. – М.: Химия, 1967. – 168 с.
7. Стецик В. В. Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 1. – С. 41 – 45.
8. Стецик В. В. – Украинский химич. журнал. – 2010. – № 6. – С. 93 – 97.
9. Глесстон С. Введение в электрохимию. – М.: Изд-во иностр. лит., 1951. – 767 с.
10. Стецик В. В. – Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1984. – Вып. 8. – С. 920- 922.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С. А. Симановой. – СПб.: АНО НПО “Профессионал”, 2004. – 998 с.
12. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

References

1. Damaskin B. B., Petriy O. A., Cirilina G., A. E`lektrohimiya. – M.: Himiya, KolosS, 2006. – 672 s. [in Russian]
2. Skorchelletti V. V. Teoreticheskaya e`lektrohimiya. – L.: Himiya, 1974. – 568 s. [in Russian]
3. Miomandr F., Sadki S., Odeber P., Mealle-Reno R. E`lektrohimiya. – M.: Tehnosfera, 2008. – 360 s. [in Russian]
4. Stromberg A. G., Semchenko D. P. Fizicheskaya himiya. – M.: Vy'sshaya shkola, 2009. – 528 s. [in Russian]
5. Kumok V. N. – Jurnal fizich. himii. – 1963. – T. 37, № 3. – S. 658 – 661. [in Russian]
6. Korenman I. M. Analiticheskaya himiya maly'h koncentraciy. – M.: Himiya, 1967. – 168 s. [in Russian]
7. Stetsyk V. V. Teoret. i e`ksperim. himiya. – 1980. – T. 16, № 1. – S. 41 – 45. [in Russian]
8. Stetsyk V. V. – Ukrainskiy himich. jurnal. – 2010. – № 6. – S. 93 – 97.
9. Glesston S. Vvedenie v e`lektrohimiyu. – M.: Izd-vo inostr. lit., 1951. – 767 s. [in Russian]
10. Stetsyk V. V. – Izvestiya vuzov. Himiya i him. tehnologiya. – 1984. – Vy'p. 8. – S. 920- 922. [in Russian]
11. Novy'y spravochnik himika i tehnologa. Himicheskoe ravnovesie. Svoystva rastvorov / pod red. S. A. Simanovoy. – SPb.: ANO NPO “Professional”, 2004. – 998 s. [in Russian]
12. Volkov A. I., Jarskiy I. M. Bol'shoy himicheskiy spravochnik. – Minsk: Sovremennaya shkola, 2005. – 608 s. [in Russian]

Поступила в редакцию 21 октября 2012 г.

В. В. Стецик. Уточнення значень граничних молярних електропровідностей слабких кислот та основ

Показано, що значення "граничних молярних електропровідностей" достатньо слабких кислот та основ, що зазвичай приводяться в літературі, не узгоджуються з законом діючих мас і являються чисто умовними величинами, що виражають не їх дійсні граничні молярні електро-провідності, а тільки суми граничних рухливостей відповідних катіонів й аніонів. З врахуванням мольних часток різних форм електроліту при $C \rightarrow 0$, знайдених із строгим застосуванням закону діючих мас, запропонований метод уточнення значень граничних молярних електропровідностей кислот і основ.

Ключові слова: молярні електропровідності кислот, молярні електропровідності основ, адитивність електропровідності, безкінечне розведення електролітів.

V. V. Stetsyk. The refinement of limiting molar conductivities of weak acids and bases.

The paper emphasizes that the values of limiting molar conductivity of fairly weak acids and bases mentioned in the contemporary research papers do not comply with the action mass law; they are conventional values representing sums of limiting mobilities of the cations and anions rather than real limiting molar conductivities. Taking into account the mole fractions of different electro-lyte forms while $C \rightarrow 0$, found with strict application of the action mass law, the method of the re-refinement of the values of limiting molar conductivities of weak acids and bases has been proposed.

Key words: molar conductivity of acids, molar conductivity of bases, additivity of conductivity, infinitely diluted electrolytes.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).