

УДК 541.132:547.461

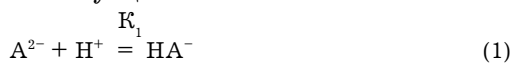
О.Н. Логинова

Влияние ионной силы на константы протонирования сукцинат иона в водном растворе

Соли, прибавляемые для поддержания постоянной ионной силы, могут по-разному влиять на величину разного типа констант. Общим признаком, однако, является то, что при вариации природы и концентрации таких солей происходит изменение коэффициентов активности, а следовательно, зависящие от концентрации константы равновесия тоже изменяются.

В настоящее время в литературе имеется информация о влиянии ионного состава среды на константы равновесий и коэффициенты активности для многих систем. Эти данные анализируются с привлечением теоретических и полуэмпирических моделей, опирающихся, как правило, на теорию Дебая-Хюккеля и включающих в себя параметры, независимой оценки которых в данный момент не существует.

Цель работы состоит в выяснении влияния ионной силы и природы электролита на величины изменений констант равновесий (коэффициента активности форм). В работе изучалось протонирование сукцинат иона



по первой и второй ступени в водном растворе при 298К в широком диапазоне концентраций фоновых электролитов (электролиты варьировались по катиону: $KNO_3 - NaNO_3$).

Влияние изменений ионного состава среды на константы кислотно-основных равновесий с участием дикарбоновых кислот изучалось ранее [1]. Анализ содержания позволяет сделать вывод о том, что авторами определены смешанные константы или константы Бренстеда, представляющие собой произведение активности иона водорода и концентрации остальных участников процесса диссоциации. Только в работе [2] изучалась диссоциация янтарной кислоты по второй ступени (1) в широком диапазоне концентраций фоновых электролитов.

В ходе исследований измерялась ЭДС цепей $Ag, AgCl | KCl | c_A, c_{H^+}, c_{фон} |$ стеклянный электрод

$c_A = 10^{-3}, c_{H^+} = 0,5 \cdot 10^{-3}, c_{фон} = 10^{-1} \div 3$ моль/л. ЭДС цепи (3) выражали уравнением Нернста

$$E_{H^+} = E^0_{H^+} + 59,16 \lg [H^+] \quad (4)$$

Величина E^0 включает в себя стандартный потенциал стеклянного электрода и значение логарифма коэффициента активности иона водорода. Значение E^0 находили из предварительных опытов при условии, что $c_A = 0$ в сериях с переменными концентрациями c_{H^+} (HCl) для каждого значения ионной силы фоновых электролитов. Уравнение (4) справедливо, если изменение концентрации HCl заключено в пределах $0 \leq c_{HCl} \leq 0,1$ моль/л [3]. Исползованный в работе стеклянный электрод ЭСЛ 4307 подчинялся уравнению Нернста. Точность измерения потенциала с помощью рН-метра 150М составляла 0,2 мВ. В работе использовались KNO_3 и $NaNO_3$ марки «х.ч.», HCl – фиксанал. Каждое измерение константы проводили не менее 3–5 раз.

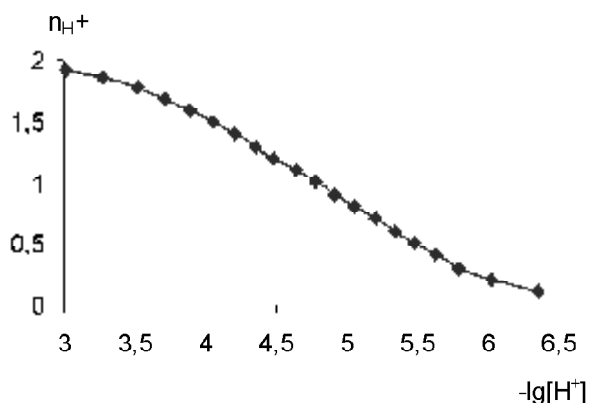


Рис. 1. Функция образования n_{H^+} янтарной кислоты в 1,5М водном растворе $NaNO_3$ при 283К

По ЭДС цепи (3) и полученных предварительно $E^0_{H^+}$ рассчитывали $[H^+]$ по формуле (4), n_{H^+} – по формуле (5) (рис. 1) и концентрационные константы K_1 и K_2 по (6)

$$n_{H^+} = (c_{H^+} - [H^+]) / c_A \quad (5)$$

$$\frac{n_{H^+}}{(1 - n_{H^+}) \cdot [H^+]} = K_1 + K_2 \cdot K_2 \cdot \frac{(2 - n_{H^+})}{(1 - n_{H^+})} \cdot [H^+] \quad (6)$$

для каждой величины $c_{фон}$ методом наименьших квадратов. Величины K_1 и K_2 янтарной кислоты представлены в таблице (при $c_{фон} = 0$ определены термодинамические константы по уравнению Васильева [4]).

Константы протонирования сукцинат иона зависят как от природы, так и от концентрации фоновой соли (рис. 2, 3).

Зависимость $\lg K_1$ и $\lg K_2$ янтарной кислоты от $c_{\text{фон}}$ в водных растворах при 298К

$c_{\text{фон}}$	NaNO ₃		KNO ₃	
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$
0,0	5,78	4,13	5,78	4,19
0,1	5,36	4,05	5,33	4,03
0,3	5,32	3,98	5,30	3,98
0,5	5,30	3,97	5,27	3,95
1,0	5,34	4,01	5,29	3,96
1,5	5,49	4,07	5,41	4,01
2,0	5,63	4,14	5,53	4,08
3,0	5,94	4,36	5,84	4,29

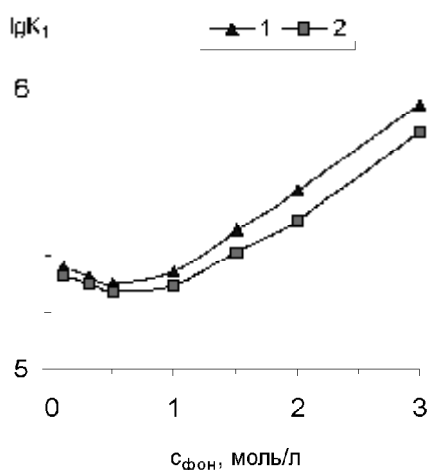


Рис. 2. Зависимость $\lg K_1$ янтарной кислоты от $c_{\text{фон}}$ в водных растворах NaNO₃ (1), KNO₃ (2) при 298К

Из рисунков 2, 3 видно, что значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ проходят через минимум для всех исследуемых электролитов. Во всех случаях наблюдается непрерывный рост константы протонирования с увеличением ионной силы раствора, начиная с $I \approx 0,5$ моль/л для фоновых электролитов, содержащих катион натрия. Природа зависимости от ионной силы, которую можно интерпретировать по изменению коэффициентов активности, затрагивает заряды ионных частиц, принимающих участие в равновесных реакциях. Из литературных данных следует, что подобные

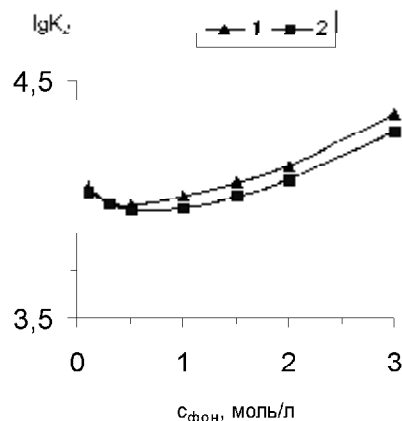


Рис. 3. Зависимость $\lg K_2$ янтарной кислоты от $c_{\text{фон}}$ в водных растворах NaNO₃ (1), KNO₃ (2) при 298К

зависимости наблюдаются для комплексов, образующихся с полной ($\lg K_2$) или частичной ($\lg K_1$) компенсацией заряда [5].

Физической основой падения активности по сравнению с концентрацией является притягательное взаимодействие частиц. Взаимное отталкивание частиц в растворе должно, наоборот, вызывать увеличение активности. В разбавленных растворах электролитов электростатическое притяжение ионов оказывается преобладающим: коэффициент активности меньше 1 и падает с ростом концентрации. Учет собственного размера ионов эквивалентен учету сил отталкивания, не позволяющих ионам сближаться на расстояние a (расстояние, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов). Учет этого фактора приводит к менее резкому уменьшению коэффициента активности (рис. 2, 3). Однако в концентрированных растворах большая часть молекул воды связана ионами так, что добавление новых порций электролита должно сопровождаться разрушением сольватных оболочек и преодолением сил ион-дипольного взаимодействия, что эквивалентно преобладанию отталкивания между ионами и увеличению коэффициента активности.

Литература

- Graham E. Jackson, Seymour Formation constants at high ionic strength-1. Potentiometric determination of protonation constants for succinic, propionic and mono-methyl succinic acid in different ionic media / Graham E. Jackson, F. Liza // Talanta. 1995. Vol. 42. №1.
- Миронов И.В. Влияние ионного состава среды на константы равновесий с участием дикарбоновых

- кислот / И.В. Миронов, И.Г. Садофеев // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. №7.
- Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Харнед Г., Б. Оуэн. М., 1952.
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М., 1982.
- Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. М., 1989.