

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Ф. ИВАНОВА и М. Б. НЕЙМАН
ДИССОЦИАЦИЯ ИОДНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 20 III 1948)

За последние 15 лет Харнед с учениками (1), Нимс (2), Овен (3), Мур и Фельсинг (4), Жуина, Иванова и Нейман (5,6) и другие авторы исследовали зависимость от температуры констант диссоциации ряда кислот в водных и неводных растворителях. При этом оказалось, что константы диссоциации многих кислот при повышении температуры сначала возрастают, а потом начинают убывать, достигая при некоторой температуре максимального значения.

В настоящей работе исследовалось влияние температуры на диссоциацию иодной кислоты.

Методика. Приготовленная по Велльсу (7) соль $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ переводилась в раствор прибавлением разбавленной HNO_3 . При выпаривании раствора выпадали крупные кристаллы $\text{NaH}_4\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые было легко механически отделить от кристаллов селитры. Полученный таким образом периодат очищался повторной перекристаллизацией. Готовились растворы, содержащие различные количества NaH_4JO_6 , HNO_3 (или NaOH), NaNO_3 и H_2O . рН этих растворов определялся потенциометрически с помощью стеклянного электрода, причем применялась цепь:



Для калибровки стеклянного электрода использовались ацетатные и фосфатные буферные смеси, рН которых изменялся от 2,0 до 8,2. Измерительная установка была собрана по Пчелину и Файзулиной (8).

Зная концентрации веществ в растворе и определив концентрацию водородных ионов, мы вычисляли первую константу диссоциации по формуле:

$$K'_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_4\text{JO}'_6]}{[\text{H}_5\text{JO}_6]} \quad (1)$$

или

$$-\lg K'_c = \text{pH} + \lg \frac{[\text{H}_5\text{JO}_6]}{[\text{H}_4\text{JO}'_6]} \quad (2)$$

Здесь

$$[\text{H}_5\text{JO}_6] = [\text{HNO}_3] - [\text{H}^+], \quad [\text{H}_4\text{JO}'_6] = [\text{NaH}_4\text{JO}_6] - [\text{H}_5\text{JO}_6] \quad (3)$$

Аналогичным образом вычислялась и вторая константа диссоциации K'' по формуле:

$$K_c = \frac{[H \cdot][H_3JO_6'']}{[H_4JO_6]} \quad (4)$$

По найденным таким образом значениям K_c мы вычисляли величины K_a :

$$K_1 = \frac{a_H \cdot a_{H_4JO_6'}}{a_{H_5JO_6}}, \quad K_2 = \frac{a_H \cdot a_{H_3JO_6''}}{a_{H_4JO_6}} \quad (5)$$

В этих расчетах мы исходили из уравнения Дебая и Гюккеля:

$$\lg f_{\pm} = -Z_+Z_- \frac{1}{2,303} \frac{\varepsilon^3}{(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2FN}{1000}} \sqrt{\mu} + B\mu, \quad (6)$$

где f_{\pm} — средний коэффициент активности бинарной соли, Z_+ и Z_- — соответствующие валентности ионов, B — коэффициент, учитывающий изменение диэлектрической постоянной при изменении концентрации раствора, μ — ионная сила.

Принимая во внимание, что $K = K_c f_{\pm}^2$, получаем:

$$\lg K - 2B\mu = \lg K_c - 2Z_+Z_- \frac{\varepsilon^3 \sqrt{2FN10^{-3}}}{2,303 (DkT)^{3/2}} \sqrt{\mu} \quad (7)$$

Произведя серию опытов при различных ионных силах, для чего готовились растворы с различным содержанием $NaNO_3$, мы откладывали значения правой части уравнения (7) на оси ординат, а соответствующие значения μ — на оси абсцисс, как это показано для примера на рис. 1. Графическая экстраполяция кривой, проходящей через экспериментальные точки, к значению $\mu=0$ позволяла определить $\lg K$.

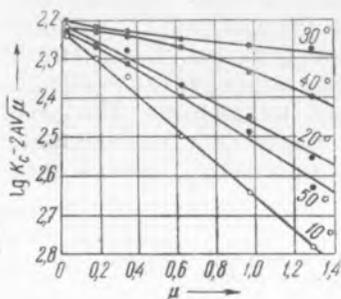


Рис. 1. Графический метод определения первой константы диссоциации H_5JO_6 при $\mu=0$. На кривых указаны температуры опытов

Результаты опытов. Для определения первой константы диссоциации H_5JO_6 мы приготовили раствор 0,0466 М/л NaH_4JO_6 , 0,118 М/л HNO_3 и 5,0 М/л $NaNO_3$.

Из этих растворов были приготовлены смеси следующего состава:

1. 40 мл	NaH_4JO_6	+ 12 мл	HNO_3	+ 0 мл	$NaNO_3$	+ 28,0 мл	H_2O
2. 40 »	»	» 12 »	» 2,5 »	» »	» 25,5 »	» »	
3. 40 »	»	» 12 »	» 5,0 »	» »	» 23,0 »	» »	
4. 40 »	»	» 12 »	» 10,0 »	» »	» 18,0 »	» »	
5. 40 »	»	» 12 »	» 15,0 »	» »	» 13,0 »	» »	
6. 40 »	»	» 12 »	» 20,0 »	» »	» 8,0 »	» »	

Результаты определения рН этих растворов при различных температурах приведены в табл. 1.

По значениям рН вычислялись K_c по формуле (2) и далее графическим методом производилась экстраполяция на нулевую ионную силу по формуле (7), как показано на рис. 1.

Результаты наших определений первой константы диссоциации H_5JO_6 показали, что эта константа принимает максимальное значение $K_m = 6,3 \cdot 10^{-3}$ при $32,5^\circ C$.

Для определения второй константы диссоциации H_5JO_6 мы приготовили смесь 60 мл 0,075 М/л NaH_4JO_6 , 50 мл 0,0525 М/л $NaOH$ и 190 мл H_2O . К 25 мл этого раствора прибавлялось соответственно 0, 1, 3, 5 и 10 мл раствора 5 М/л $NaNO_3$, и полученные объемы доводились до 50 мл прибавлением воды.

Результаты определения рН в пяти последних растворах при различных температурах сопоставлены в табл. 2.

Величины K_c'' по данным, приведенным в табл. 2, вычислялись по формуле (4) и экстраполировались к нулевому значению ионной силы. Полученные таким образом значения первой и второй константы диссоциации приведены в табл. 3.

Вторая константа диссоциации H_5JO_6 принимает максимальное значение $K_m = 9,8 \cdot 10^{-9}$ при $15^\circ C$.

Обсуждение результатов. Полученные нами результаты показывают, что константы диссоциации иодной кислоты в зависимости от температуры изменяются по тому же закону, как константы диссоциации ряда других кислот.

Эмпирическая формула Харнеда

$$\lg K - \lg K_m = -5 \cdot 10^{-5} (T - \theta)^2 \quad (8)$$

позволяет хорошо описать полученные нами данные, как видно из рис. 2, где результаты наших опытов изображены в координатах $(T - \theta)$ и $(\lg K - \lg K_m)$. Наши данные 1 и 2 хорошо укладываются на параболу Харнеда.

Для сравнения точками 3 изображены результаты определения констант диссоциации муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, хлоруксусной, молочной, гликолевой, щавелевой и фосфорной кислот по данным (1, 3, 5, 9).

Если исходить из (8), можно получить ряд эмпирических формул, выражающих зависимость от температуры изменения термодинамиче-

Таблица 1
рН растворов $NaH_4JO_6 + HNO_3$ при различных температурах

№ раствора	10° C	20°	30°	40°	50°
1	2,16	2,15	2,12	2,13	2,13
2	2,07	2,05	2,03	2,03	2,04
3	2,03	2,00	1,98	1,98	1,99
4	2,00	1,95	1,92	1,91	1,94
5	1,99	1,93	1,88	1,89	1,92
6	1,99	1,91	1,85	1,87	1,91

Таблица 2
рН растворов $NaH_4JO_6 + NaOH$ при различных температурах

№ раствора	10° C	20°	30°	40°	50°
1	7,90	7,90	7,90	7,92	7,96
2	7,48	7,50	7,53	7,60	7,63
3	7,08	7,11	7,21	7,32	7,39
4	6,79	6,85	6,95	7,13	7,16
5	6,33	6,45	6,60	6,79	6,82

Таблица 3
Константы диссоциации H_5JO_6

$T, ^\circ C$	10	20	30	40	50
$K_1 \cdot 10^3$	5,89	6,17	6,31	6,17	6,03
$K_2 \cdot 10^9$	9,77	9,77	9,55	9,12	8,51

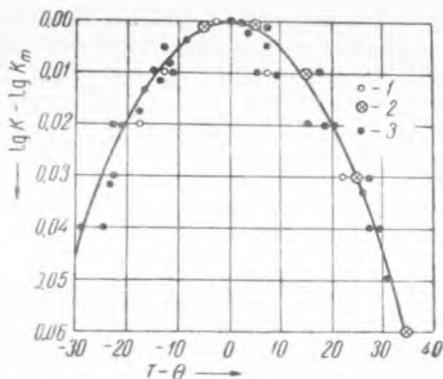


Рис. 2. 1 — зависимость первой константы диссоциации иодной кислоты от температуры; 2 — то же второй константы; 3 — результаты для ряда других кислот

ского потенциала, энтропии, теплосодержания и теплоемкости при диссоциации иодной кислоты:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= -4,57 T \lg K_m + 2,285 \cdot 10^{-4} (T^3 - 27^2 \theta + T\theta^2), \\ \Delta S &= 4,57 (\lg K_m - 5 \cdot 10^{-5} \theta^2 + 2 \cdot 10^{-4} \theta T - 1,5 \cdot 10^{-4} T^2), \\ \Delta H &= 4,57 \cdot 10^{-4} T^2 (\theta - T), \\ \Delta C &= -4,57 \cdot 10^{-4} (3T^2 - 2\theta T).\end{aligned}\quad (9)$$

Вычисленные по формулам (9) термодинамические величины для первой и второй ступени диссоциации H_5JO_6 приведены в табл. 4.

Таблица 4
 $\Delta\Phi$, ΔS , ΔH и ΔC при диссоциации H_5JO_6

T, °C	Первая ступень диссоциации				Вторая ступень диссоциации			
	$\Delta\Phi$	ΔH	$-\Delta C$	$-\Delta S$	$\Delta\Phi$	ΔH	$-\Delta C$	$-\Delta S$
10	2890	820	30,4	7,3	10380	180	34,9	36,0
20	2970	490	35,5	8,4	10740	-190	40,2	37,2
30	3060	100	40,8	9,7	11100	-630	45,6	38,8
40	3160	-340	46,5	11,2	11500	-1130	51,5	40,4
50	3290	-840	52,4	12,8	11900	-1670	57,6	42,1

Весьма интересно представить механизм, приводящий к образованию максимума на кривых $K=f(T)$. Как известно, в максимуме тепловой эффект диссоциации Q должен быть равен нулю, при $T < \theta$ $Q < 0$, а при $T > \theta$ $Q > 0$. Тепловой эффект, наблюдающийся при диссоциации, складывается из собственно теплоты диссоциации q_1 и теплот гидратации молекулы кислоты q_2 и ионов q_3 . При этом

$$Q = q_1 - q_2 + q_3, \quad (10)$$

$q_1 < 0$, а разность $q_3 - q_2 > 0$. q_1 и $(q_3 - q_2)$ имеют большую абсолютную величину. Поэтому Q как разность двух больших величин при сравнительно небольших изменениях одной из них легко может переменить знак, что приведет к образованию максимума на кривой зависимости константы диссоциации от температуры. При повышении температуры гидратация молекул и ионов должна уменьшаться, но дегидратация молекул должна, по видимому, опережать дегидратацию ионов, так как гидратные связи ионов, в особенности иона водорода, прочнее, чем связи молекул кислот. В случае кислот некоторую роль, вероятно, играет и экранирующее влияние водородной связи.

Упомянутые обстоятельства должны приводить к росту теплового эффекта гидратации $q_3 - q_2$ при повышении температуры. Вблизи от температуры θ , при которой происходит изменение знака Q , ход кривой $\lg K=f(T)$ может быть приближенно описан симметричной параболой Харнеда.

Горьковский государственный
университет

Поступило
25 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Harned and B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. N. Y., 1943. ² L. Nims J. Am. Chem. Soc., 55, 1946 (1933); 56, 1110 (1934), ³ B. Owen, ibid., 56, 24 (1934). ⁴ R. L. Moore and W. A. Felsing, ibid., 69, 2420 (1947). ⁵ М. Жуина, М. Ф. Иванова и М. Б. Нейман, Уч. зап. Горьк. гос. ун-та, 16, 83 (1947). ⁶ М. Ф. Иванова, Журн. аналит. хим., 2, 219 (1947). ⁷ H. Wells, Am. Chem. J. 26, 278 (1901). ⁸ В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ион в стеклянном электродом, М., 1941. ⁹ D. Wright, J. Am. Chem. Soc., 56, 314 (1934).