

УДК 544.354.2

ПОГРЕШНОСТЬ ПРИБЛИЖЕННЫХ РАСЧЕТОВ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ СЛАБЫХ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2022 г. А. В. Гребенник^{а, *}, О. А. Райтман^{а, б, **}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: physchem@muctr.ru

**e-mail: rightman@muctr.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Выполнен анализ погрешности расчета степени диссоциации слабых бинарных электролитов по приближенной формуле $\alpha = \sqrt{K_c/c}$ и по закону разведения Оствальда. Даны выражения для относительной ошибки и пределы применимости названных приближений, в том числе при необходимости учета собственной диссоциации растворителя.

Ключевые слова: закон разведения Оствальда, константа диссоциации, бинарный электролит

DOI: 10.31857/S0424857022040065

ВВЕДЕНИЕ

При анализе процессов в растворах слабых электролитов существенной является информация о равновесных концентрациях ионов, которые связаны с равновесной степенью диссоциации электролита. Расчет равновесных концентраций ионов в растворах слабых электролитов выполняется на основе материального и электрического балансов и выражения для константы диссоциации по закону действующих масс. Задачи такого рода являются типовыми во всех вузовских курсах общей и физической химии. Чаще всего они рассматриваются на примерах слабых бинарных электролитов валентного типа 1-1 и решаются на основе допущения о том, что степень диссоциации слабого электролита априори мала.

Для решения подобных задач применительно к разбавленным растворам слабого электролита без добавок сильных электролитов используют практическую константу диссоциации K_c , выражаемую через равновесные концентрации (моль/дм³) сольватированных ионов (c_+ , c_-) и нераспавшихся молекул электролита АВ (c_{AB}):

$$K_c = \frac{c_+c_-}{c_{AB}}. \quad (1)$$

Если равновесные концентрации ионов (c_+ , c_-) при диссоциации электролита существенно выше концентраций ионов при собственной диссоциации растворителя, последние можно не учиты-

вать в электрическом балансе раствора: $c_+ = c_-$. В соответствии с материальным и электрическим балансами диссоциации бинарного электролита АВ концентрации ионов c_+ , c_- и нераспавшихся молекул c_{AB} связаны с начальной концентрацией электролита c и его степенью диссоциации α :

$$c_+ = c_- = \alpha c, \quad c_{AB} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c.$$

Подставляя эти выражения в (1), получаем уравнение, называемое законом разведения Оствальда:

$$K_c = \frac{\alpha c \alpha c}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (2)$$

В курсах общей и физической химии всегда демонстрируется типовая задача расчета степени диссоциации α слабого электролита в водном растворе с концентрацией c . При этом без подробного анализа ошибки в выражении (2) обычно рекомендуют пренебречь α в знаменателе (см., например, [1, с. 292], а также [2, с. 410] и [3, с. 8]) и решать упрощенное уравнение относительно α :

$$K_c = \alpha^2 c, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}}. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3) степень диссоциации электролита при уменьшении концентрации неограниченно возрастает и формально может превысить 1, что в реальности, конечно, невозможно.

Точное решение (2) относительно α есть положительный корень квадратного уравнения

$$\alpha^2 c + \alpha K_c - K_c = 0,$$

который можно найти по общеизвестной формуле [4]:

$$\alpha = \frac{-K_c + \sqrt{K_c^2 + 4cK_c}}{2c}. \quad (4)$$

В соответствии с уравнением (4) степень диссоциации слабых бинарных электролитов с уменьшением концентрации стремится к 1. Следовательно, должно существовать ограничение применимости приближенного выражения (3) применительно к растворам малых концентраций. Однако строгие критерии применимости (3) в учебных изданиях отсутствуют. В учебнике по электрохимии [4] без подробного анализа ошибки указано, что формула (3) – она же (1.2.4) в [4, с. 21] – может применяться “при малых константах диссоциации и при не очень низких концентрациях, когда $K_c \ll 4c$ ”. Но, как будет показано ниже, практическое применение условия $K_c \ll 4c$ по тексту учебника затруднительно, поскольку неясен смысл знака “много меньше” в этом неравенстве, т.е. неясно, насколько произведение $4c$ должно численно превышать константу диссоциации для достижения приемлемой точности расчета степени диссоциации α .

С целью получения упрощенных приближенных формул выражение (4) может быть преобразовано с последующим разложением в степенной ряд. Если в (4) вынести за скобки множитель $\sqrt{K_c/c}$, то получим уравнение

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} \left(\sqrt{\frac{K_c}{4c} + 1} - \sqrt{\frac{K_c}{4c}} \right).$$

Умножая и деля записанную в скобках разность радикалов на сумму тех же радикалов, приходим к выражению

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{K_c}{c}}}{\sqrt{\frac{K_c}{4c} + 1} + \sqrt{\frac{K_c}{4c}}}, \quad (5)$$

в котором первое слагаемое в знаменателе разложим в степенной ряд Маклорена относительно $\frac{K_c}{4c}$:

$$\sqrt{\frac{K_c}{4c} + 1} \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{K_c}{4c} - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{K_c}{4c}\right)^2 + \dots$$

Подстановка этого разложения в знаменатель (5) приводит к приближенному равенству

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}} \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{K_c}{4c} + \frac{1}{2} \cdot \frac{K_c}{4c} - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{K_c}{4c}\right)^2} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет пояснить смысл упомянутого выше условия $K_c \ll 4c$ из [4, с. 21], при котором справедливо уравнение (3). Видно, что это условие по существу является предельным, и знак “много меньше” без дополнительных уточнений надо понимать как “бесконечно меньше”. Если $4c \gg K_c$, то значение $K_c/(4c)$ мало, с увеличением концентрации c оно стремится к нулю. При этом выражение в квадратных скобках в (6) стремится к единице и в пределе (6) переходит в уравнение (3).

В данной работе поставлена задача анализа погрешности выражения (3) и точного решения (2) – уравнения (4), а также выяснения пределов их применимости, в том числе с учетом влияния ион-ионного взаимодействия и диссоциации молекул растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Слабый бинарный электролит в разбавленном растворе

Простейший случай применения уравнения (2) соответствует ситуации, когда единственным источником ионов в разбавленном растворе является слабый бинарный электролит и взаимодействием между ионами можно пренебречь.

Приближенное значение степени диссоциации $\alpha_{\text{пр}}$, найденное по уравнению (3), всегда завышено по сравнению с результатом (4). Найдем относительную ошибку выражения (3) по сравнению с более точным решением (4). Обозначим ее буквой δ и выразим в долях:

$$\delta = \frac{\alpha_{\text{пр}} - \alpha}{\alpha} = \frac{\alpha_{\text{пр}}}{\alpha} - 1. \quad (7)$$

Подставим (3) и (4) в (7) и после преобразований получим выражение, однозначно определяющее искомую ошибку относительно отношения $\frac{c}{K_c}$:

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{\frac{1}{\left(\frac{c}{K_c}\right)} + 4} - \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{c}{K_c}\right)}}} - 1. \quad (8)$$

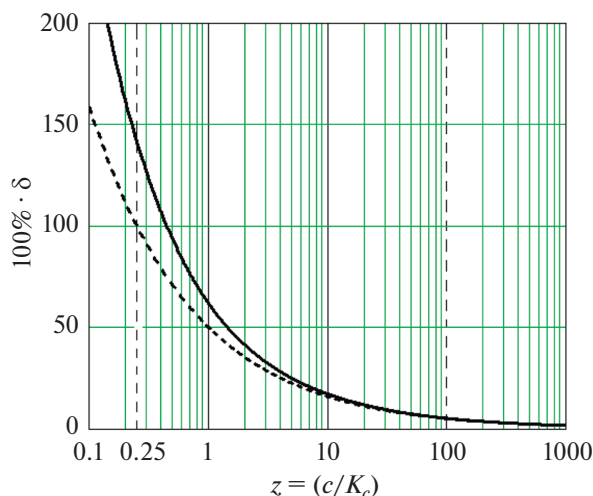


Рис. 1. Относительная ошибка ($100\% \cdot \delta$) расчета степени диссоциации по уравнению (3) как функция от $z = \frac{c}{K_c}$ в соответствии с уравнениями (8) – сплошная линия и (10) – пунктир. Вертикальными пунктирными линиями отмечены значения $z = 0.25$ и $z = 100$.

Из выражения (6) можно получить более простое приближенное уравнение, ограничившись первыми двумя членами в квадратных скобках:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_c}{c}} \cdot \left[1 + \sqrt{\frac{K_c}{4c}} \right]^{-1} = \frac{\sqrt{\frac{K_c}{c}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_c}{c}} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{c}{K_c}}} \quad (9)$$

Если при выводе формулы для ошибки δ в уравнение (7) мы подставим приближенное выражение степени диссоциации α по (9), то в результате получим

$$\delta_{\text{пр}} \approx \sqrt{\frac{K_c}{4c}} = \frac{1}{2} \left(\frac{c}{K_c} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Результаты расчета по уравнениям (8) и (10) представлены на рис. 1, ошибка в процентах дана как функция от $z = \frac{c}{K_c}$. Данный расчет и все последующие расчеты выполнены в среде Mathcad 2000, с ее помощью построены графики на рис. 1–3.

Видно, что при $\frac{c}{K_c} < 100$ ошибка расчета степени диссоциации электролита по уравнению (3) превышает 5% и резко возрастает с уменьшением соотношения $\frac{c}{K_c}$.

Видно также, что критерий применимости уравнения (3), приведенный в [4] ($4c \gg K_c$, т.е. $\frac{c}{K_c} \gg \frac{1}{4}$), не позволяет оценить погрешность рас-

чета по (3), так как предельному значению $\frac{c}{K_c} = \frac{1}{4}$ соответствует ошибка уравнения (3), равная 141%, и большая часть диапазона значений абсциссы на рис. 1 соответствует условию $\frac{c}{K_c} > \frac{1}{4}$.

Для решения обратной задачи – нахождения соотношения $\frac{c}{K_c}$, отвечающего заданной относительной погрешности δ , уравнение (8) надо решить относительно $\frac{c}{K_c}$. Соответствующее точное выражение, получающееся в результате ряда последовательных преобразований уравнения (8), имеет следующий вид:

$$\frac{c}{K_c} = \left(\frac{1 + \delta}{1 - (1 + \delta)^2} \right)^2 \quad (11)$$

Подобное выражение можно получить и с использованием приближения (10):

$$\frac{c}{K_c} \approx \frac{1}{4\delta_{\text{пр}}^2} \quad (12)$$

Результаты расчета по уравнениям (8) и (10)–(12) приведены в табл. 1.

Проведенные расчеты показывают, что для конкретного слабого бинарного электролита погрешность приближенной формулы (3) растет с уменьшением начальной концентрации c . В качестве нижней границы применимости выражения (3) можно рекомендовать такую концентрацию c , при которой соотношение $\frac{c}{K_c}$ превышает 100. Ошибка уравнения (3) при этом будет не более 5%. К примеру, для уксусной кислоты при температуре 298 К в водном растворе ($K_c = 1.7 \times 10^{-5}$) нижняя граница применимости выражения (3) соответствует $c = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/дм³ ($c = 100K_c$). При тех же условиях для хлорноватистой (гипохлорной) кислоты HClO с константой диссоциации 3.0×10^{-8} нижний предел применимости (3) снизится до 3.0×10^{-6} моль/дм³.

Для расчета погрешности уравнения (3) можно также использовать приближенную формулу (10), которая правильно характеризует ошибку формулы (3) при не очень малых значениях отношения $\frac{c}{K_c}$. При $\frac{c}{K_c} \geq 10$ разность значений δ , полученных по (8) и по (10), не превышает 0.02 (т.е., 2%). Это хорошо заметно на рис. 1, где в указанной области сплошная и пунктирная кривые практически совпадают. Но на рис. 1 видно также, что при $\frac{c}{K_c} < 10$ расхождение точного значения δ , полу-

Таблица 1. Относительная ошибка $100\% \cdot \delta$ приближенного расчета α по уравнению (3)

$\frac{c}{K_c}$	$100\% \cdot \delta$ по (8)	$100\% \cdot \delta$ по (10)	$100\% \cdot \delta$	$\frac{c}{K_c}$ по (11)	$\frac{c}{K_c}$ по (12)
1000	1.6	1.6	1	2525	2500
500	2.2	2.2	3	286	278
100	5.1	5.0	5	105	100
50	7.3	7.1	10	27.4	25
10	17.0	15.8	50	1.44	1
1	61.8	50.0	100	0.444	0.25
0.1	245	158	200	0.141	0.0625

ченного по (8), и приближенного по (10) быстро увеличивается, при $\frac{c}{K_c} = 0.25$ разность этих значений составляет 0.41 (т.е., 41%).

Стоит заметить также, что относительная ошибка уравнения (3), приближенно представленная уравнением (10), равна половине приближенного значения степени диссоциации по (3):

$$\delta_{\text{пр}} \approx \sqrt{\frac{K_c}{4c}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{пр}}$$

Это простое соотношение легко запомнить, оно применимо при том же условии $\frac{c}{K_c} \geq 10$, что и уравнение (10). Связанное с ним приближенное уравнение (9) можно рассматривать как второе приближение степени диссоциации α , не требующее решения квадратного уравнения. Анализ погрешности показывает, что уравнение (9) применимо при $\frac{c}{K_c} \geq 1$ с относительной ошибкой не более 8% по сравнению с результатом (4).

Учет ион-ионного взаимодействия

При малых концентрациях электролита в водном растворе количество ионов невелико, ион-ионным взаимодействием можно пренебречь. В этих условиях практическая константа диссоциации K_c не зависит от концентрации электролита c и численно равна термодинамической константе диссоциации электролита K_a . С повышением исходной концентрации электролита c концентрации ионов (c_+ , c_-) в растворе возрастают. При этом может быть достигнут такой уровень концентрации ионов, при котором ион-ионным взаимодействием в растворе пренебречь уже нельзя. Вследствие этого константа диссоциации K_c начинает заметно изменяться с ростом концентрации. Максимальную концентрацию однозарядных ионов (c_+ , c_-) в водном растворе, при которой допущение $K_c \approx K_a$ не приводит к большой

ошибке, можно принять равной 0.001 моль/дм³ (при 298 К для этой концентрации ионов средний ионный коэффициент активности по теории Дебая–Хюккеля $\gamma_{\pm} = 0.96$, и ошибка расчета α при допущении $\gamma_{\pm} = 1$ составит около 4%). По этой предельной концентрации ионов можно оценить максимальную концентрацию водного раствора электролита (c_{max} , моль/дм³), при которой еще могут быть применимы выражение (4), а также приближенные формулы (3) и (9), с константой диссоциации K_c . Для концентрации ионов ($c_+ = c_-$) с подстановкой α в соответствии с (4) запишем:

$$c_+ = c_- = \alpha c_{\text{max}} = \frac{-K_c + \sqrt{K_c^2 + 4c_{\text{max}}K_c}}{2} = 0.001 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3}$$

Далее из последнего равенства получим выражение для c_{max} :

$$c_{\text{max}} = \frac{4 \times 10^{-6} + 0.004K_c}{4K_c} = \frac{1 \times 10^{-6}}{K_c} + 0.001 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \tag{13}$$

Видно, что максимальная концентрация электролита c_{max} зависит от значения константы диссоциации K_c . Результаты расчетов c_{max} по уравнению (13) для бинарных электролитов в зависимости от константы диссоциации K_c приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 можно отметить, что при 298 К для водных растворов бинарных электролитов с константами диссоциации ниже 1×10^{-4} хорошим приближением для верхнего предела применимости уравнения (4) будет выражение

$$c_{\text{max}} = \frac{1 \times 10^{-6}}{K_c}$$

Таблица 2. Верхний предел применимости (4) в зависимости от значения K_c (водные растворы, 298 К)

K_c	c_{\max} , моль/дм ³	K_c	c_{\max} , моль/дм ³
5×10^{-7}	2	5×10^{-5}	0.021
1×10^{-6}	1	1×10^{-4}	0.011
5×10^{-6}	0.201	5×10^{-4}	0.003
1×10^{-5}	0.101	1×10^{-3}	0.002

Для описания диссоциации слабых бинарных электролитов при концентрациях, больших c_{\max} , или в присутствии избытка сильного фонового электролита, ионные компоненты которого отличаются от ионов слабого электролита, используют термодинамическую константу диссоциации электролита K_a :

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{AB}} = \frac{\gamma_+ \gamma_- c_+ c_-}{\gamma_{AB} c_{AB}} = K_\gamma \frac{c_+ c_-}{c_{AB}} = K_\gamma \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

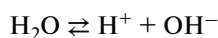
В этих случаях задача расчета степени диссоциации также может быть сведена к приближенному решению уравнения вида (2), если для электролита известно значение K_a , а также если есть возможность оценить значение K_γ и считать его постоянным:

$$\frac{K_a}{K_\gamma} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Постоянство значения K_γ для слабого электролита достигается в присутствии большого избытка сильного фонового электролита (метод постоянной ионной среды). При этом в уравнениях (3), (4) и (9) вместо K_c следует использовать отношение $\frac{K_a}{K_\gamma} = \text{const}$, ограничение применимости данных уравнений при концентрациях, больших c_{\max} , при этом снимается (но сохраняются нижние пределы применимости (3) и (9), указанные выше).



$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = c_{\text{H}^+} \frac{\alpha c}{c - \alpha c} = c_{\text{H}^+} \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$



$$K_W = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$$

Выражение баланса электрических зарядов в растворе включает концентрации ионов всех видов:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} + c_{\text{OH}^-} = c_{\text{A}^-} + \frac{K_W}{c_{\text{H}^+}} = \alpha c + \frac{K_W}{c_{\text{H}^+}}$$

Используя выражение (13), можно найти значение константы диссоциации K_c , при котором концентрационная область применения уравнения (3) стягивается в точку. Это значение легко получить из сочетания условий $c \leq c_{\max}$ и $c \geq 100K_c$, которое дает единственную точку при $c_{\max} = 100K_c$:

$$\frac{1 \times 10^{-6}}{K_c} + 0.001 = 100K_c,$$

откуда наибольшее значение K_c , при котором возможно применение (3) для бинарных электролитов при 298 К в водных растворах, $1.051 \times 10^{-4} \approx 1 \times 10^{-4}$. Для бинарных электролитов, константы диссоциации K_c которых больше указанного значения, использование уравнений (3), (4), (9) при концентрациях, больших c_{\max} , предполагает замену K_c отношением K_a/K_γ .

Учет диссоциации растворителя

Выражения (2), (4), а также их приближения (3), (6) и (9), имеют ограничения применимости для разбавленных растворов слабых кислот или оснований в условиях, когда концентрации ионов, полученных при диссоциации растворенного электролита, соизмеримы с концентрациями ионов при собственной диссоциации чистого растворителя. В учебной литературе эти ограничения и возможности уточнения расчета в большинстве случаев не рассмотрены. В частности, в учебном пособии [5], целиком посвященном анализу ионных равновесий в растворах, указано лишь, что в сильно разбавленных водных растворах кислот и оснований уравнение (4) может приводить к некорректным значениям pH, но описание уточненного расчета отсутствует.

Рассмотрим расчет концентраций ионов в разбавленном водном растворе слабой одноосновной кислоты HA с учетом собственной диссоциации воды. В данном случае в растворе имеют место равновесия

Подставляя c_{H^+} в соответствии с выражением

$$c_{\text{H}^+} = K_c \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

после несложных преобразований получим уравнение, которое можно назвать расширенным за-

коном разведения Оствальда, учитывающим диссоциацию растворителя:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} + \frac{K_W}{K_c} \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}. \quad (14)$$

В случаях, когда концентрация c_{H^+} , предполагаемая по значению степени диссоциации α из (4), оказывается меньше наблюдаемой при собственной диссоциации воды ($\sqrt{K_W}$), именно диссоциация воды создает буферное равновесие, поддерживающее c_{H^+} на более высоком уровне. В этих условиях в уравнении (14) преобладает второе слагаемое. При бесконечном разведении раствора первое слагаемое в (14) стремится к нулю, а по значению второго слагаемого можно найти предельную степень диссоциации электролита α_∞ :

$$K_c = \frac{K_W}{K_c} \frac{\alpha_\infty^2}{(1 - \alpha_\infty)^2}, \quad \frac{\alpha_\infty}{1 - \alpha_\infty} = \frac{K_c}{\sqrt{K_W}}, \quad (15)$$

$$\alpha_\infty = \frac{1}{\frac{\sqrt{K_W}}{K_c} + 1}. \quad (16)$$

Уравнение (14) может быть получено и для слабого бинарного основания.

Для аналитического решения уравнение (14) можно свести к кубическому относительно α .

Введем обозначения: $z = \frac{c}{K_c}$, $y = \frac{\sqrt{K_W}}{K_c}$ и разделим почленно (14) на K_c :

$$1 = \frac{\alpha^2 z}{1 - \alpha} + \frac{\alpha^2 y^2}{(1 - \alpha)^2}. \quad (17)$$

Полученное уравнение (17) несложно преобразуется в кубическое:

$$\alpha^3 + r\alpha^2 + s\alpha + t = 0, \quad (18)$$

где

$$r = (1 - z - y^2)/z, \quad s = -2/z, \quad t = 1/z.$$

Уравнение (18) в данном случае имеет три различных действительных корня, методы расчета которых известны. Первый его корень всегда больше единицы, второй – всегда меньше нуля. Третий корень имеет значения в интервале $(0, \alpha_\infty)$, и, следовательно, только он имеет физический смысл. Для упрощения вида математических выражений расчет корня α кубического уравнения (18) целесообразно разделить на несколько шагов.

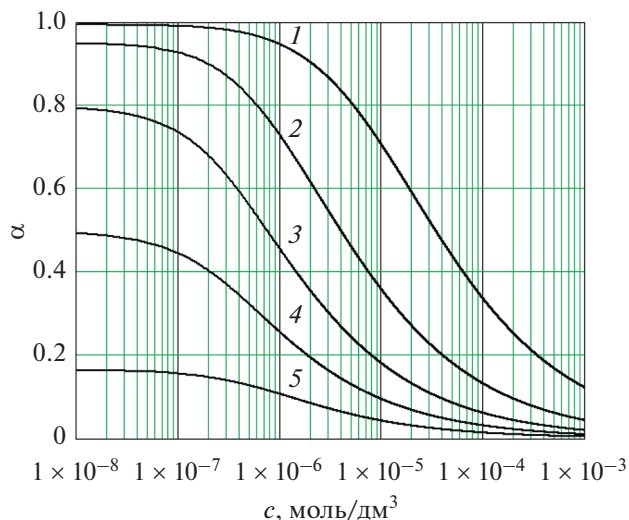


Рис. 2. Зависимость равновесной степени диссоциации слабых одноосновных кислот от концентрации при 298 К, рассчитано по (19). Варианты значений K_c : (1) $K_c = 1.7 \times 10^{-5}$, $\alpha_\infty = 0.994$ (CH_3COOH); (2) $K_c = 2.0 \times 10^{-6}$, $\alpha_\infty = 0.952$; (3) $K_c = 4.0 \times 10^{-7}$, $\alpha_\infty = 0.800$; (4) $K_c = 1.0 \times 10^{-7}$, $\alpha_\infty = 0.500$; (5) $K_c = 2.0 \times 10^{-8}$, $\alpha_\infty = 0.167$.

Введем дополнительные обозначения:

$$p = \frac{3s - r^2}{3}, \quad q = \frac{2r^3}{27} - \frac{rs}{3} + t, \quad \rho = \sqrt{-\frac{p^3}{27}},$$

$$\varphi = \arccos\left(-\frac{q}{2\rho}\right).$$

Выполнив расчеты p , q , ρ , φ (определяется в радианах), можем вычислить интересующий нас корень кубического уравнения:

$$\alpha = \left[2\sqrt[3]{\rho} \cos\left(\frac{\varphi + 4\pi}{3}\right) - \frac{r}{3} \right]. \quad (19)$$

Результаты расчета по уравнению (19) степени диссоциации α для слабых одноосновных кислот с различными значениями K_c в водных растворах в зависимости от концентрации при температуре 298 К представлены на рис. 2.

Относительная ошибка расчета степени диссоциации α_4 по уравнению (4) по сравнению с результатом α_{19} наиболее точного выражения (19) возрастает с уменьшением концентрации раствора (рис. 3).

Наибольшая относительная ошибка значения α_4 по сравнению с α_{19} будет наблюдаться при бесконечном разведении и составит

$$\left(\frac{1}{\alpha_\infty} - 1 \right) \times 100\% = \frac{\sqrt{K_W}}{K_c} \times 100\%.$$

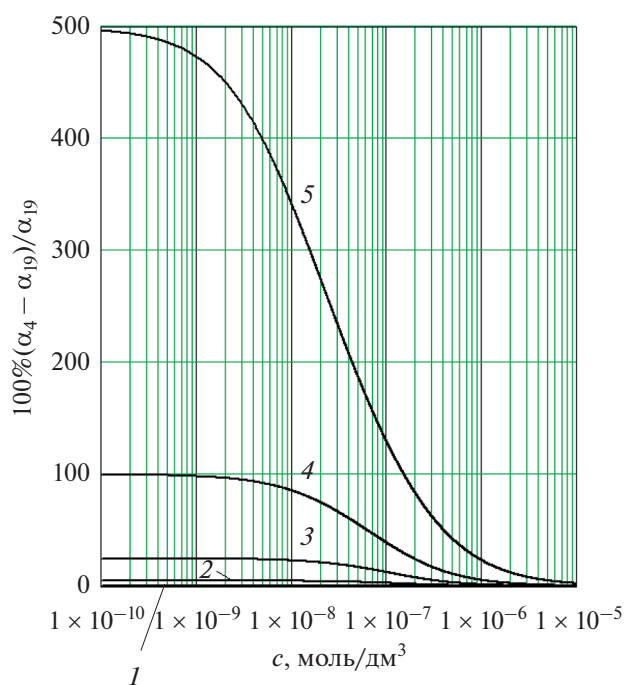


Рис. 3. Относительная погрешность (%) расчета степени диссоциации α_4 по уравнению (4) по сравнению с результатом α_{19} выражения (19) для слабых одноосновных кислот в водных растворах при 298 К:

- (1) $K_c = 1.7 \times 10^{-5}$, $\alpha_\infty = 0.994$ (CH_3COOH);
 (2) $K_c = 2.0 \times 10^{-6}$, $\alpha_\infty = 0.952$; (3) $K_c = 4.0 \times 10^{-7}$,
 $\alpha_\infty = 0.800$; (4) $K_c = 1.0 \times 10^{-7}$, $\alpha_\infty = 0.500$;
 (5) $K_c = 2.0 \times 10^{-8}$, $\alpha_\infty = 0.167$.

К примеру, для уксусной кислоты при 298 К в водном растворе $\alpha_\infty = 0.994$ и во всем интервале концентраций ошибка уравнения (4) не превышает 1% (линия 1 на рис. 3). При концентрации кислоты 0.01 М первое слагаемое в уравнении (14) составляет 99.5%, второе слагаемое – только 0.5%, ошибка уравнения (4) около 0.3%.

При тех же условиях для хлорноватистой (гипохлорной) кислоты HClO с константой диссоциации 3.0×10^{-8} предельная степень диссоциации составит 0.23, ошибка уравнения (4) достигает 5% при концентрации 3.4×10^{-6} моль/дм³. При этой концентрации степень диссоциации, рассчитанная по уравнению (19), равна 0.085 (8.5%), первое слагаемое в (14) составляет 90%, а второе слагаемое – около 10%. При концентрациях раствора HClO , больших указанной, для расчета степени диссоциации можно применять как уравнение (4), так и уравнение (3), поскольку в этом случае $c > 100K_c$.

Погрешность уравнения (4) в области разбавленных растворов не превысит 1% для слабых кислот или оснований, константа диссоциации которых $K_c \geq 100\sqrt{K_W}$. При 298 К это условие соответствует $K_c \geq 1 \times 10^{-5}$.

Погрешность уравнения (4) будет не более 5% для слабых кислот или оснований с константой диссоциации $K_c \geq 20\sqrt{K_W}$. При 298 К это условие дает $K_c \geq 2 \times 10^{-6}$. Электролит, для которого $K_c = 2 \times 10^{-6}$, представляют линии 2 на рис. 2 и на рис. 3.

Для слабой кислоты, у которой в данных условиях $K_c = 1 \times 10^{-6}$, ошибка расчета по уравнению (4) более 5% наблюдается при концентрациях, меньших 1.2×10^{-7} моль/дм³, при бесконечном разведении эта ошибка составит 10%.

Если при тех же условиях $K_c = 1 \times 10^{-7}$, т.е. $K_c = \sqrt{K_W}$ (линии 4 на рис. 2 и на рис. 3), предельная степень диссоциации при бесконечном разведении $\alpha_\infty = 0.5$, и 5-процентная ошибка уравнения (4) достигается уже при концентрации 1.2×10^{-6} моль/дм³, а предельная ошибка при бесконечном разведении составляет 100%.

Для слабой кислоты с константой диссоциации 6×10^{-10} (HCN) в работе [6] уравнение (4) считается в принципе не применимым. Ошибка расчета степени диссоциации по (4) по сравнению с (19) более 5% в этом случае наблюдается при концентрациях, меньших 1.6×10^{-4} моль/дм³. При концентрациях, больших указанной, отношение c/K_c значительно более 100, и вместо (4) можно использовать уравнение (3).

Для слабой кислоты или слабого основания в водном растворе с помощью уравнения (19) можно найти нижний предел концентрации (c_{\min} , моль/дм³) при 298 К, при котором ошибка уравнения (4) по сравнению с (19) достигает 5% (табл. 3). Логарифм c_{\min} линейно зависит от логарифма константы диссоциации, уравнение этой зависимости для электролитов с константой диссоциации $K_c < 2 \times 10^{-6}$ найдено в виде

$$\lg c_{\min} = -12.6 - 0.954 \lg K_c.$$

Ограничения применимости уравнения (2) в области малых концентраций могут объяснить дополнительную ошибку при определении предельной электропроводности растворов слабых кислот или оснований по методу Брея–Крауса (примеры использования данного метода в учебной лаборатории приведены в [7]).

Таблица 3. Нижний предел c_{\min} применимости (4) для слабых бинарных кислот или оснований в зависимости от значения K_c (водные растворы, 298 К)

K_c	c_{\min} , моль/дм ³	c/K_c	K_c	c_{\min} , моль/дм ³	c/K_c
1×10^{-6}	1.2×10^{-7}	0.123	5×10^{-8}	2.1×10^{-6}	42.0
8×10^{-7}	1.7×10^{-7}	0.207	2×10^{-8}	5.1×10^{-6}	253
5×10^{-7}	2.7×10^{-7}	0.540	1×10^{-8}	1.0×10^{-5}	996
2×10^{-7}	6.0×10^{-7}	3.01	5×10^{-9}	2.0×10^{-5}	3960
1×10^{-7}	1.1×10^{-6}	11.1	6×10^{-10}	1.6×10^{-4}	2.73×10^5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сформулированы критерии применимости уравнений (3) и (4), полученных по закону разведения Оствальда (2) для расчета степени диссоциации слабых бинарных электролитов в разбавленных растворах. Получено выражение второго приближения для степени диссоциации слабых бинарных электролитов (9), применимое при $\frac{c}{K_c} \geq 1$. Для слабых кислот и оснований рассмотрены выражение расширенного закона разведения Оствальда (14) с учетом собственной диссоциации растворителя и его точное решение (19) относительно степени диссоциации электролита.

1. Получено выражение (8) для относительной ошибки приближенного расчета степени диссоциации электролита по уравнению (3) по сравнению с (4). Уравнение (3) является приближением уравнения (4) с ошибкой не более 5.1% при условии $\frac{c}{K_c} > 100$ или $c > 100K_c$. В области концентраций $c < 100K_c$ ошибка приближенного расчета степени диссоциации по уравнению (3) будет больше 5% и быстро увеличивается с уменьшением концентрации электролита.

2. Для расчета погрешности уравнения (3) возможно использование приближенной формулы (10), которая правильно характеризует ошибку формулы (3) при не очень малых значениях отношения $\frac{c}{K_c}$. При $\frac{c}{K_c} \geq 10$ разность значений, полученных по (8) и (10), не превышает 0.02 (т.е., 2%).

3. Для практических расчетов удобно простое следствие уравнения (10): относительная ошибка уравнения (3) равна половине приближенного значения степени диссоциации по (3). Связанное с ним уравнение (9) можно рассматривать как второе приближение для степени диссоциации слабых бинарных электролитов, которое применимо при $\frac{c}{K_c} \geq 1$ с ошибкой, не превышающей 8% по сравнению с результатом (4).

4. Для водных растворов слабых бинарных электролитов при температуре 298 К верхний предел области концентраций (c_{\max} , моль/дм³), в которой могут быть применимы уравнения (3), (4) и (9) в приближении $K_c = \text{const}$, определяется выражением (13). При $K_c < 1 \times 10^{-4}$ значение c_{\max} с достаточной точностью равно $1 \times 10^{-6}/K_c$. При концентрациях, больших c_{\max} , использование уравнений (3), (4) и (9) возможно после замены K_c отношением K_a/K_γ с учетом ограничений применимости (3), (9) и зависимости K_γ от концентрации. В присутствии избытка сильного фонового электролита $K_\gamma = \text{const}$ и, следовательно, $K_a/K_\gamma = \text{const}$.

5. Для слабых кислот или слабых оснований применимость уравнения (4), а также его приближений (3), (6), (9), в области разбавленных растворов ограничена необходимостью учета собственной диссоциации растворителя. В случае водных растворов учет диссоциации воды – расчет по уравнению (19) – необходим для бинарных электролитов с константой диссоциации $K_c < 20\sqrt{K_W}$ (что соответствует $K_c < 2 \times 10^{-6}$ при 298 К). Максимальная ошибка значения степени диссоциации, найденного по уравнению (4), по сравнению с результатом более точного расчета по (19) наблюдается при бесконечном разведении, при $K_c = 20\sqrt{K_W}$ она составляет 5%.

6. Для слабых кислот или слабых оснований с константой диссоциации $K_c < 20\sqrt{K_W}$ в водных растворах интервал применимости уравнения (4) ограничен нижним пределом концентрации (c_{\min} , моль/дм³), при котором ошибка (4) по сравнению с (19) достигает 5%. Логарифм c_{\min} в зависимости от логарифма константы диссоциации при 298 К с достаточной точностью описывается уравнением

$$\lg c_{\min} = -12.6 - 0.954 \lg K_c.$$

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов, И.В., Каретников, Г.С. *Сборник примеров и задач по физической химии*. М.: Высшая школа, 1991.
2. Вишняков, А.В., Кизим, Н.Ф. *Физическая химия. Учебник для вузов*. М.: Химия, 2012.
3. Под ред. Краснова, К.С. *Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов*. М.: Высшая школа, 1995.
4. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия. Учеб. пособие, 3-е изд., испр.* Санкт-Петербург: Лань, 2021.
5. Нарышкин, Д.Г., Осина, М.А., Очков, В.Ф. *Равновесия в растворах электролитов. Расчеты с Mathcad: Учеб. пособие*. Санкт-Петербург: Лань, 2021.
6. Michalowska-Kaczmarczyk, A. and Michalowski, T., Ostwald's dilution law challenge, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, vol. 406, p. 2741.
7. Martinez, L., Measuring the conductivity of very dilute electrolyte solutions, drop by drop, *Quim. Nova*, 2018, vol. 41, no. 7, p. 814.