

Engineering and Applied Sciences

Electrochemistry

The Regularities of Electrolytic Dissociation of Phenyl Derivatives of Saturated Dicarboxylic Acids

Elene Kvaratskhelia*, Ramaz Kvaratskhelia*

* R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Tbilisi

(Presented by Academy Member J. Japaridze)

ABSTRACT. The values of the degrees of dissociation of phenylmalonic and phenylsuccinic acids for various concentrations and pH values of their dilute (0.0001-0.01M) solutions were calculated with the aid of original exact and approximate equations. © 2007 Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.

Key words: degree of dissociation, dissociation step, hydrogen ion concentration, dissociation constant, phenylmalonic acid, phenylsuccinic acid.

Saturated dicarboxylic acids and their derivatives are widely used in pharmacology, organic synthesis, manufacture of polymers and synthetic fibres and other branches. In this communication we consider the regularities of electrolytic dissociation of the phenyl derivatives of two saturated dicarboxylic acids: malonic and succinic.

In our previous papers [1-3] we have suggested original equations for the dilution laws for both dissociation steps of weak dibasic organic acids with the close K'_a and K''_a values:

$$K'_a = \frac{c(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1}, \quad (1)$$

$$K''_a = \frac{c(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2^2)}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad (2)$$

where α_1 and α_2 are the degrees of dissociation of the first and second dissociation steps, c is the total (analytical) concentration of acid. For the thermodynamic dissociation constants we may write:

$$K'_{a(t)} = \frac{c(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1} F_1, \quad (3)$$

$$K''_{a(t)} = \frac{c(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2^2)}{\alpha_1 - \alpha_2} F_2, \quad (4)$$

where F_1 and F_2 are the quotients of the activity coefficients:

$$F_1 = \frac{f_{H^+} f_{HA^-}}{f_{H_2A}}, \quad (5)$$

$$F_2 = \frac{f_{H^+} f_{A^{2-}}}{f_{HA^-}}. \quad (6)$$

According to the equations (3) and (4) the degrees of dissociation α_1 and α_2 can be evaluated successively by iterative solution of two quadratic equations:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left[-\frac{K'_{a(t)}}{cF_1} + \sqrt{\left(\frac{K'_{a(t)}}{cF_1}\right)^2 + 4\left(\alpha_2^2 + \frac{K'_{a(t)}}{cF_1}\right)} \right], \quad (7)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{K''_{a(t)}}{cF_2} + \alpha_1 \right) + \sqrt{\left(\frac{K''_{a(t)}}{cF_2} + \alpha_1 \right)^2 + \frac{4K''_{a(t)}\alpha_1}{cF_2}} \right]. \quad (8)$$

The values of the activity coefficients were calculated with the aid of Debye-Huckel expression:

$$\lg f_i = - \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}, \quad (9)$$

where a_i is the cation-anion distance of the closest approach, A and B are constants depending on the properties of water at given temperature, z_i is the charge of ion. Ionic strength $I = c(\alpha_1 + 2\alpha_2)$. The values of concentration of dissociated and undissociated forms may be determined with the aid of the following equations:

$$[HA^-] = c(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (10)$$

$$[A^{2-}] = c\alpha_2, \quad (11)$$

$$[H_2A] = c(1 - \alpha_1) \quad (12)$$

$$[H^+] = c(\alpha_1 + \alpha_2). \quad (13)$$

The mass-action equations (3) and (4) may be also presented as follows:

$$K'_{a(t)} = \frac{[H^+](\alpha_1 - \alpha_2)}{1 - \alpha_1} F_1, \quad (14)$$

$$K''_{a(t)} = \frac{[H^+]\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} F_2. \quad (15)$$

With the aid of these equations we may obtain the expressions for the dependence of the degrees of dissociation of weak dibasic acids on the acidity of their dilute solutions:

$$\alpha_1 = \frac{K'_{a(t)} + [H^+]F_1\alpha_2}{K'_{a(t)} + [H^+]F_1}, \quad (16)$$

$$\alpha_2 = \frac{K''_{a(t)}\alpha_1}{K''_{a(t)} + [H^+]F_2}. \quad (17)$$

With the aid of the equations (7) and (8) the values of the degrees of dissociation for dilute (0.0001-0.01M) solutions of phenylmalonic and phenylsuccinic acids have been calculated. The $K'_{a(t)}$ and $K''_{a(t)}$ values of these acids were taken from [4]: for phenylmalonic acid $K'_{a(t)}$ and $K''_{a(t)}$ are equal to 2.7×10^{-3} and 9.4×10^{-6} respectively; for phenylsuccinic acid these values are equal to 1.6×10^{-4} and 2.8×10^{-6} . The values of a_i for mono- and

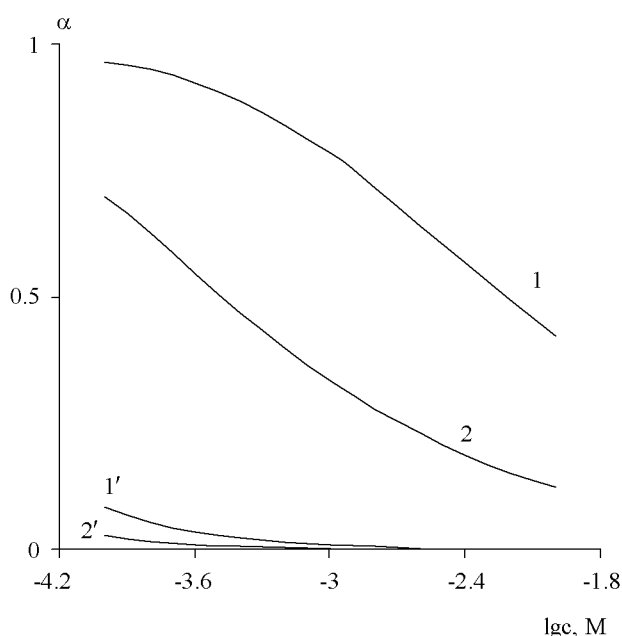


Fig. 1. The dependence between the degrees of dissociation and concentration for phenylmalonic and phenylsuccinic acids (25°C). 1,1' - phenylmalonic acid; 2,2' - phenylsuccinic acids; 1,2 - α_1 ; 1',2' - α_2 .

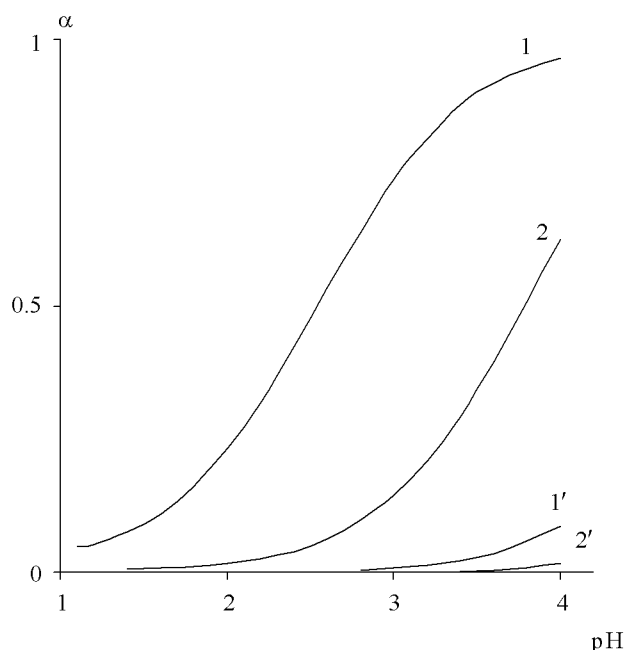


Fig. 2. The dependence between the degrees of dissociation of phenylmalonic and phenylsuccinic acids and acidity of their dilute solutions (25°C). 1,1' - phenylmalonic acid; 2,2' - phenylsuccinic acids; 1,2 - α_1 ; 1',2' - α_2 .

dianions of the considered acids and hydrogen ion, A and B (constants of equation (9)) were taken from [5, 6]. The dependence of the α_1 and α_2 values on the acid concentration is shown in Fig. 1.

The equations (16) and (17) were used for calculation of the α_1 and α_2 values of phenylmalonic and phenylsuccinic acids in the pH values range 1-4. The corresponding dependence is shown in Fig. 2. One can see from this dependence that dissociation of the considered acids at pH 1 is almost fully depressed.

Taking into account the comparative complexity of calculations with the aid of the equations (7) and (8), we have tried to obtain simple empirical equations for an approximate determination of the degrees of dissociation and pH values of phenylmalonic and phenylsuccinic acids at the various concentrations of their dilute solutions. It has been shown that a good linearization of the α_2 , c dependences can be achieved in the $\lg\alpha_2 - \lg c$ co-ordinates for the concentration range 0.0001-0.01M. Hence we have obtained simple empirical equations for second degrees of dissociation:

$$\text{Phenylmalonic acid: } \alpha_2 = 1.9498 \times 10^{-5} c^{-0.91}, \quad (18)$$

$$\text{Phenylsuccinic acid: } \alpha_2 = 4.093 \times 10^{-6} c^{-0.955}. \quad (19)$$

In the same concentration range the pH, c dependences can be expressed by the following empirical equations:

$$\text{Phenylmalonic acid: } \text{pH} = 0.447 - 0.886 \lg c, \quad (20)$$

$$\text{Phenylsuccinic acid: } \text{pH} = 1.515 - 0.654 \lg c. \quad (21)$$

The difference between the results obtained with the aid of the approximate equations (18) - (21) and the corresponding exact equations (7), (8) and (13) does not exceed 3%.

It is interesting to note that the acidity of phenylmalonic and phenylsuccinic acids is somewhat higher than the acidity of nonsubstituted malonic and succinic acids (the $K'_{a(t)}$ and $K''_{a(t)}$ values are equal to 1.58×10^{-3} and 2.16×10^{-6} for malonic acid and 6.21×10^{-5} and 2.31×10^{-6} for succinic acid [4]). This difference is caused by the influence of the aromatic ring of the phenyl substitute.

ელექტროქიმია

ნაჯერი დიკარბონმჟავების ფენილწარმოებულების ელექტროლიტური დისოციაციის კანონზომიერებები

ე. კვარაცხელია, რ. კვარაცხელია

* რ. კვარაცხელიას არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი

(წარმოდგენილია აკადემიის წევრის ჯ. ჯაფარიძის მიერ)

ორივე საფეხურის დისოციაციის კონსტანტების ახლო მნიშვნელობათა მქონე სუსტი ორფუძიანი ორგანული მჟავების (დისოციაციის გადაფარული წონასწორობების შემთხვევა) დისოციაციის პროცესების ანალიზისათვის შემოთავაზებულია მოქმედ მასათა კანონისა და განზავების კანონის ამსახველი ორიგინალური განტოლებები. ამ უკანასკნელთა საფუძველზე მიღებულია აგრეთვე ახალი განტოლებები დისოციაციის ხარისხების სუსტი განსაზღვრისათვის აღნიშნული მჟავების განზავებული ხსნარების სხვადასხვა კონცენტრაციებისა და pH-ის მნიშვნელობათა პირობებში. ამ განტოლებათა დახმარებით გათვლილია ნაჯერი დიკარბონმჟავების ორი ფენილწარმოებულის - ფენილმალონისა და ფენილქარვის მჟავების დისოციაციის ორივე საფეხურის ხარისხების სიდიდეები მჟავას კონცენტრაციის ინტერვალში 0.0001-0.01M და pH-ის მნიშვნელობათა ინტერვალში. 1-4 დეკადი-პიუკელის განტოლების დახმარებით გათვლილია აგრეთვე შესაბამისი ხსნარებისათვის წყალბადის იონის, მონო- და დიანიონების აქტივობის კოეფიციენტები. შემოთავაზებულია მარტივი ემპირიული განტოლებები დისოციაციის მეორე ხარისხისა და ხსნართა pH-ის სწრაფი მიახლოებით გათვლისათვის ფენილმალონისა და ფენილქარვის მჟავების კონცენტრაციის ინტერვალში 0.0001-0.001M.

REFERENCES

1. R.K. Kvaratskhelia, E.R. Kvaratskhelia. (2000), Russ.J.Electrochem., **36**, 3: 330-334.
2. R.K. Kvaratskhelia, E.R. Kvaratskhelia. (2006), Russ.J.Electrochem., **42**, 9: 978-981.
3. E. Kvaratskhelia, R. Kvaratskhelia. (2006), Bull. Georg. Acad. Sci., **173**, 2: 298-300.
4. D. Dobos. (1980), Electrochemical Data. Moscow.
5. A. Apelblat. (2002), J.Mol.Liquids, **95**: 99-145.
6. J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova. (1977), Electrochemistry. 2nd Edition, Moscow.

Received February, 2007