

УДК 541.132:547.415

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ПРОТОНИРОВАННЫХ ОСНОВАНИЙ

Танганов Б.Б., Багаева Т.В., Ангапов В.Д., Алексеева И.А.

*Восточно-Сибирский государственный технологический
университет, Улан-Удэ*

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Разработана методика определения констант диссоциации протонированных трехкислотных оснований, отличающаяся новым подходом к оценке и учету концентраций всех равновесных частиц, для расчета ионной силы раствора.

Термодинамические константы диссоциации протонированного основания определяются следующими соотношениями [11]:

$$K_{a1} = a_{H^+} \cdot \frac{[B] \cdot f_0}{[BH^+] \cdot f_1}, K_{a2} = a_{H^+} \cdot \frac{[BH^+] \cdot f_1}{[BH_2^{2+}] \cdot f_2}, K_{a3} = a_{H^+} \cdot \frac{[BH_2^{2+}] \cdot f_2}{[BH_3^{3+}] \cdot f_3} \quad (1)$$

В уравнении (1) a_{H^+} - активность ионов лиония, то есть сольватированного иона водорода, в последующем примем обозначение a (лиония), в любой точке потенциометрического титрования; $[B], [BH^+], [BH_2^{2+}], [BH_3^{3+}]$ - равновесные концентрации нейтрального и протонированного трехкислотного основания в процессе титрования сильной кислотой; f_0, f_1, f_2, f_3 - коэффициенты активности нейтральной и протонированных форм полиоснования.

Как отмечалось ранее [10], известные методы оценок ионной силы при кислотно-основном равновесии [2,4,13] основаны на использовании концентрации первой ионизированной частицы, например, $[BH^+]$ для двухкислотного основания. Было показано [3,9,10,11], что в расчетах констант диссоциации не следует пренебрегать равновесными концентрациями остальных ионов, так как их величины в раз-

личных точках титрования сопоставимы с концентрацией первого протонированного иона, а из данных табл. 2 и рис. 1 видно, что в процессе нейтрализации концентрации последующих ионов (например, $[BH_3^{3+}]$) даже превышают таковые иона $[BH^+]$.

Наиболее приемлемым способом оценки ионной силы, определяемой с учетом равновесных концентраций всех заряженных частиц, является представление кривой титрования основания в логарифмических координатах [9,10,11]. При этом равновесные концентрации всех частиц $[B], [BH^+], [BH_2^{2+}], [BH_3^{3+}]$, образующихся при титровании трехкислотного основания сильной одноосновной партолуолсульфокислотой, могут быть определены на диаграммах $-\lg a(\text{лиония}) - \lg C$. Оценка значений коэффициентов активности f_0, f_1, f_2, f_3 проводится по более оптимальному методу Дэвиса [12]:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1 \cdot I \quad (2)$$

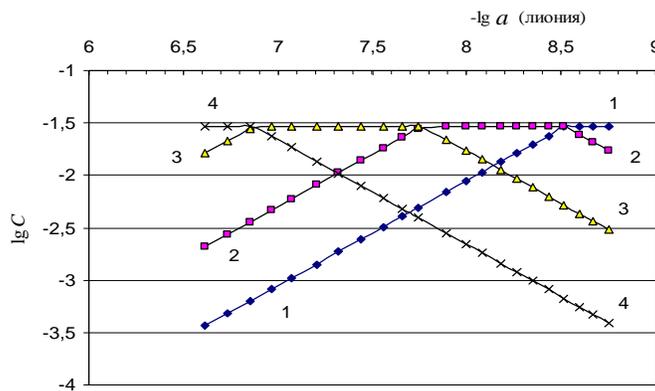


Рис. 1. Логарифмическая диаграмма процесса титрования 0.03904 н. раствора 3,4,4'-триаминодифенилоксида 0.1541 н. раствором хлорной кислоты в среде ацетона, дающая возможность определения концентраций равновесных частиц:

1-1: $\lg [B]$, 2-2: $\lg [BH^+]$, 3-3: $\lg [BH_2^{2+}]$, 4-4: $\lg [BH_3^{3+}]$.

Измерения ЭДС и потенциометрическое титрование в среде ацетона осуществляли при $25.0 \pm 0.2^{\circ}C$ на рН-метре-милливольтметре МЕТРОНМ-632 (Швейцария). Растворитель очищен и обезвожен по известным методикам [5,6]. Содержание воды, определенное модифицирован-

ном методом К.Фишера [8], не превышало для ацетона ± 0.01 мас. %.

В табл. 1 приведены данные измерения ЭДС цепи (I) в среде ацетона в зависимости от молярной концентрации хлорной кислоты, а также результаты оценки степени диссоциации $HClO_4$ и исходные величины для расчета стандартного потенциала цепи.

Таблица 1. Изменение ЭДС цепи (I) в зависимости от молярной концентрации хлорной кислоты (m , моль $HClO_4/1000g$ ацетона) и данные для определения E_0 цепи (I)

m	E , В	$\alpha (HClO_4)$	$-0.0595 \cdot \lg (m\alpha)$	$(m\alpha)^{0.5}$	E^*
0.024375	0.523	0.926559	-0.097947836	0.150282685	0.620948
0.0121875	0.518	0.955441	-0.115065961	0.107909368	0.633066
0.0060937	0.514	0.973990	-0.132480572	0.077040285	0.646481
0.0030468	0.509	0.984219	-0.150122322	0.054760561	0.659122
0.0015234	0.504	0.990425	-0.167871182	0.038843450	0.671871
0.0007617	0.496	0.993475	-0.185703007	0.027508729	0.681703

Степень диссоциации хлорной кислоты может быть оценена по уравнению (3) [1,9,10,11].

$$\lg(1 - a) = (E_0^* - E_{изм} + \theta \lg m) / \theta \tag{3}$$

Величина E_0^* , равная разности $E^0 - \theta pK_a (HClO_4) = E_0^*$ ($\theta = 2.3 \cdot RT / F$), определена по программе «*mnk*» (метод наименьших квадратов) по зависимости $E_{изм} = f(\lg m)$ при $\lg m =$

0. Получена величина $E_0^* = 0.5515$ с коэффициентом регрессии $r = 0.9936$.

Значение стандартного потенциала цепи (I) определено по авторской компьютерной программе «*cubic*» по приближе-

нию функции $E' = f(ma)^{0.5}$ при $(ma) = 0$, где $E' = E_{изм} + \theta \lg(ma)$.

$$E' = -14.876 \cdot (ma)^{3/2} + 6.8269 \cdot (ma) - 1.3006 \cdot (ma)^{0.5} + 0.7127, r = 0.9999.$$

Таким образом, получена величина стандартного потенциала цепи (I) в среде ацетона, равная $E_0 = 0.7127$ В. Попутно отметим, что показатель константы диссоциации хлорной кислоты в ацетоне равен:

$$pK_a(HClO_4) = (0.7127 - 0.5515) / 0.0595 = 2.71.$$

Стандартный потенциал цепи (I), наряду с равновесными концентрациями нейтральной молекулы основания и заряженных частиц

$[B], [BH^+], [BH_2^{2+}], [BH_3^{3+}]$, образующихся в процессе титрования основания, оцененных по табл.2 и рис.1, и их коэффициентами активностей f_0, f_1, f_2, f_3 , дают возможность определения термодинамических констант кислотности протонированных триоснований в среде органических растворителей.

Оценка активности лионий-ионов в процессе титрования основания возможна по уравнению Нернста:

$$-\lg a(\text{лиония}) = (E_0 - E_{изм}) / 0.0595.$$

Рассматриваемая методика, отличающаяся от известных применением логарифмических зависимостей при оценке ионной силы и коэффициентов активности ионов, была апробирована на примере 1,3-дифенилгуанидина (ДФГ) в среде ДМФА. В литературе [7] известна величина pK_a (ДФГ/ДМФА) = 9.1. Нами было [11] получено значение pK_a (ДФГ/ДМФА) = 9.15 ± 0.03, свидетельствующее о достаточной надежности и воспроизводимости предлагаемого метода.

В табл. 2 сведены все исходные данные для расчетов констант диссоциации по уравнению (1) при титровании 0.03904 н. раствора 3,4,4'-триаминодифенилоксида, широко применяемого в синтезе полибензимидазолов, 0.1541 н. раствором хлорной кислоты в среде ацетона.

Как видно из таблицы и рисунка, равновесные концентрации частиц, находящихся в титруемом растворе, вполне

сопоставимы. Поэтому в расчетах pK_a все концентрации должны быть учтены. Протонированные трехкислотные основания характеризуются близостью констант кислотности, подтверждаемой одним совместным скачком потенциала на кривой потенциометрического титрования, которую мы здесь не приводим.

Рассчитанные в соответствующих буферных областях величины термодинамических констант диссоциации протонированного 3,4,4'-триаминодифенилметана в среде ацетона равны: $pK_1 = 7.99 \pm 0.11$, $pK_2 = 6.94 \pm 0.11$, $pK_3 = 5.82 \pm 0.09$.

Разработанная методика определения термодинамических констант кислотности протонированных оснований в среде органических растворителей вполне приемлема при экспериментальном определении pK_a любых трехкислотных оснований при совместной нейтрализации функциональных групп.

Таблица 2. Расчет констант диссоциации протонированного 3,4,4'-триаминодифенилоксида в среде ацетона по ур.(1)

V, мл	E, В	-lg a (лиония)	[B]	[BH ⁺]	[BH ₂ ²⁺]	[BH ₃ ³⁺]	I ^{0.5}
0.2	0.192	8.7512	0.029282	0.017193	0.003022	0.000389	0.128035
0.4	0.197	8.6672	0.029282	0.020863	0.003668	0.000472	0.141041
0.6	0.201	8.6000	0.029282	0.024356	0.004282	0.000552	0.152391
0.8	0.206	8.5159	0.029011	0.029282	0.005196	0.000669	0.167464
1.0	0.211	8.4319	0.023907	0.029282	0.006305	0.000812	0.175799
1.2	0.216	8.3479	0.019701	0.029282	0.007651	0.000986	0.185412
1.4	0.221	8.2638	0.016235	0.029282	0.009284	0.001196	0.196446
1.6	0.226	8.1798	0.013379	0.029282	0.011266	0.001451	0.209055
1.8	0.232	8.0799	0.010607	0.029282	0.014210	0.001831	0.226495
2.0	0.237	7.9949	0.008741	0.029282	0.017244	0.002221	0.243158
2.2	0.243	7.8941	0.006930	0.029282	0.021751	0.002802	0.265994
2.4	0.252	7.7428	0.004892	0.027826	0.029282	0.003970	0.300566
2.6	0.257	7.6588	0.004031	0.022931	0.029282	0.004817	0.302830
2.8	0.263	7.5580	0.003196	0.018180	0.029282	0.006076	0.308214
3.0	0.270	7.4403	0.002437	0.013866	0.029282	0.007966	0.318348
3.2	0.277	7.3227	0.001859	0.010575	0.029282	0.010445	0.332948
3.4	0.284	7.2050	0.001418	0.008066	0.029282	0.013695	0.352454
3.6	0.292	7.0706	0.001040	0.005918	0.029282	0.018664	0.381461
3.8	0.298	6.9697	0.000825	0.004692	0.029282	0.023542	0.408474
4.0	0.305	6.8521	0.000629	0.003578	0.027778	0.029282	0.434872
4.2	0.312	6.7344	0.000480	0.002729	0.021186	0.029282	0.418934
4.4	0.319	6.6168	0.000366	0.002082	0.016159	0.029282	0.406358

Продолжение табл. 2

V, мл	f ₁	f ₂	f ₃	pK ₁	pK ₂	pK ₃
0.2	0.3811	0.1446	0.05492	8.101	—	—
0.4	0.3498	0.1218	0.04243	8.064	—	—
0.6	0.3252	0.1052	0.03404	8.032	—	—
0.8	0.2959	0.0870	0.02558	7.991	—	—
1.0	0.2812	0.0785	0.02192	7.969	—	—
1.2	0.2653	0.0698	0.01838	7.944	—	—
1.4	0.2485	0.0612	0.01508	7.915	—	—
1.6	0.2310	0.0528	0.01208	7.883	—	—
1.8	0.2093	0.0433	0.00895	—	7.080	—
2.0	0.1910	0.0360	0.00678	—	7.040	—
2.2	0.1692	0.0281	0.00469	—	6.986	—
2.4	0.1421	0.0198	0.00275	—	6.908	—
2.6	0.1405	0.0193	0.00266	—	6.903	—
2.8	0.1369	0.0183	0.00245	—	6.892	—
3.0	0.1304	0.0166	0.00211	—	6.870	—
3.2	0.1217	0.0144	0.00171	—	6.839	—
3.4	0.1113	0.0120	0.00130	—	—	5.909
3.6	0.0980	0.00929	0.000880	—	—	5.851
3.8	0.0875	0.00736	0.000620	—	—	5.800
4.0	0.0786	0.00592	0.000446	—	—	5.752
4.2	0.0838	0.00675	0.000543	—	—	5.781
4.4	0.0882	0.00749	0.000636	—	—	5.804

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Александров В.В., Лебедь В.И., Шихова Т.М., Заславский Б.Г. // Электрохимия.-1968. -Т.4.- №6.- С.711.
2. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.- М.-Л.: -Химия.- 1964.- 262 с.
3. Анорганikum. -М.: Мир.-1984. - Т.2. -С.120.
4. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. - Л.: Химия.- 1972.- 400 с.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители /Пер. с англ. М.: Издательство.- 1958.- 519 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир.-1976.- 541 с.
7. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. -М.: Химия.- 1982.-120 с.
8. Танганов Б.Б. Химия и хим. технология. Деп. ОНИИТЭХим.1984. №976 хпД84).
9. Танганов Б.Б. Химические методы анализа: Уч. пособ.-Улан-Удэ.- 2005.-550 с.
10. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. //ЖОХ.-2005.-Т.75.- Вып.11.-С.1775.
11. Танганов Б.Б., Алексеева И.А. //ЖОХ.-2006.-Т.76.- Вып.11.-С. 1800.
12. Davies C.W. // J.Chem.Soc.-1938.- P.2093.
13. Speakman J.C. //J.Chem.Soc.- 1940.- P.855.

THERMODYNAMIC IONISATION CONSTANTS OF PROTONATED BASES

Tanganov B.B., Bagaeva T.V., Angapov V.D., Alekseyeva I.A.

East-Siberian State University of Technology, Ulan-Ude, Buryatiya, Russia

Procedure was developed for the evaluation of ionisation constants of protonated bases. It is notable for its new approach towards the estimation of all equilibrium particles concentrations and the ionic strength of a solution.