

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИЙ МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА МАССОПЕРЕНОСЕ АММИАКА II. ПРИМЕНЕНИЕ К РЕАКЦИОННЫМ СИСТЕМАМ $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ И $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$

Д. В. Миронова, В. Ю. Кондрашин

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

Аннотация. Предложенный в первой части сообщения [1] модифицированный изопиестический метод испытывается на реакционных системах $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$. Демонстрируются возможности метода при установлении их количественного состава. Изопиестически определяется концентрация NH_3 в системе, состав рассчитывается на основе законов стехиометрии. Для корректного применения метода необходим учет возможного отклонения процессов от стехиометрии. Термодинамический анализ взаимодействия NH_3 с кислотой сводится к паре равновесных квазинезависимых полуреакций, где каждый реагент участвует в ионном обмене с водой. Связь полуреакций устанавливается через ионное произведение воды и условие электронейтральности. Реагенты системы $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ отличаются относительно высокими константами основности ($K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$) и кислотности ($K_a = 6.12 \cdot 10^{-5}$), а также близостью констант друг к другу. Поэтому отклонение от стехиометрии здесь незаметное даже при очень малых концентрациях реагентов ($\sim 10^{-7}$ М). Обнаружено, что в этой системе химическое равновесие не устанавливается даже за время проведения изопиестического эксперимента (5 – 8 суток): концентрации NH_3 остаются на два порядка выше равновесных. Возможная причина – медленное отщепление протона от карбоксильной группы. У системы $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$ кислота слабее ($K_a = 5.8 \cdot 10^{-10}$), и стехиометрия выполняется только до 10^{-2} М. При меньших концентрациях равновесие характеризуется преимущественным превращением NH_3 в NH_4^+ . Данная система отмечена неоднозначностью поведения. При стехиометрическом недостатке аммиака (пониженные рН), взаимодействие ведет, в основном, к образованию ионов NH_4^+ и B(OH)_4^- . Однако при стехиометрическом составе и особенно при избытке аммиака (повышенные рН) изопиестикатор указывает на ощутимое влияние других взаимодействий. Их продукты, предположительно, – не только ионы NH_4^+ и B(OH)_4^- но и олигомерные боратные анионы.

Ключевые слова: изопиестическое равновесие, химическое равновесие, аммиак, бензойная кислота, ортоборная кислота.

В предыдущем сообщении [1] представлено аппаратное оформление и физико-химическое обоснование модифицированного изопиестического метода, где главным участником является аммиак. Апробация проведена на предельно простой системе, показавшей надежность метода при изучении влияния добавок NaCl и Na_2SO_4 на растворимость аммиака в воде (высаливающий эффект). Представляет интерес дальнейшее развитие модифицированного метода в применении к более сложным системам, где аммиак участвует в химических процессах.

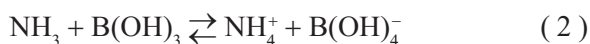
Определенные возможности дают нелетучие слабые неорганические и органические кислоты. При взаимодействии они обеспечивают неполное превращение аммиака в солевую форму, что, собственно, и благоприятствует изопиестированию. Водный раствор в кювете изопиестикатора, приведенный в равновесие с реакционной системой, может дать информацию о степени превращения NH_3 , что и необходимо для расшифровки состава реакционной системы в равновесном состоянии.

В настоящей работе изучали возможности метода, применяя его к реакционным системам $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$. Кислоты

нелетучие: бензойная кислота кипит при 249 °С, а ортоборная, не плавясь, лишь частично теряет воду при 185°С [2, 3]. Их константы кислотности соответственно равны $K_{a1} = 6.12 \cdot 10^{-5}$ и $K_{a2} = 5.8 \cdot 10^{-10}$. Если в водных растворах реакции с аммиаком протекают согласно уравнениям



и



то константы равновесия реакций можно вычислить по формуле:

$$K = \frac{K_a K_b}{K_w}; \quad (3)$$

$K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$ кажущаяся константа основности аммиака, $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ – ионное произведение воды [4]. Отсюда $K_1 = 1.10 \cdot 10^5$ и $K_2 = 1.04$ (25 °С). Титруя аммиачный раствор, отобранный из кюветы изопиестикатора, можно определить равновесные концентрации NH_3 в контейнере [1]. Для нахождения концентраций остальных участников взаимодействий нужно воспользоваться принципами стехиометрии [5].

Цель работы – поиск возможностей практического применения модифицированного изопиестического метода к исследованию состава равновесных химических и физико-химических систем, содержащих аммиак.

Задачи работы состояли в определении количественного состава реакционных систем $\text{NH}_3\text{–C}_6\text{H}_5\text{COOH–H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3\text{–B}(\text{OH})_3\text{–H}_2\text{O}$ в состоянии равновесия (псевдоравновесия) модифицированным изопиестическим методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе применяли бензойную кислоту квалификации «х.ч.», ортоборную кислоту и аммиак – квалификации «ос.ч.». Кислоты перед приготовлением реакционных систем высушивали в течение 5 часов при 90 °С. Использовали бидистиллированную воду. Изопиестическое равновесие достигалось, как правило, за 5-8 суток.

Сильное продвижение реакции (1) вправо ($K_{a1} \sim 10^5$) создавало ряд методических трудностей. Реакционные системы с бензойной кислотой были только нестехиометрического состава (аммиак в недостатке), в противном случае изопиестикатор регистрировал бы лишь его нестехиометрический избыток. Одновременно использовали до 6 изопиестикаторов с реакционной смесью одного и того же количественного состава. Перед титрованием аммиачные растворы из кювет соединяли и измеряли их суммарный объем. Только так удавалось

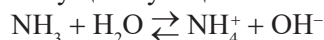
добиться приемлемой точности ацидиметрии.

Константа равновесия реакции (2) значительно ниже ($K_2 \approx 1$), поэтому соображения стехиометрии здесь особого значения не имели. При работе с аммиачно-боратными реакционными системами из кюветы пипеткой Мора отбирали для титрования 4 мл аммиачного раствора. Концентрацию титранта и размеры микробюретки выбирали так, чтобы на титрование расходовалось не менее $\frac{2}{3}$ ее объема. С учетом высокой летучести аммиака, в колбочку для титрования предварительно вливали большую часть необходимого количества титранта. После связывания части аммиака в нелетучую солевую форму титрант осторожно прибавляли до точки эквивалентности. Отсчет показаний микробюретки производили с использованием лупы с 10-кратным увеличением на фоне белого экрана с черной полосой.

Титрование аммиака вели калиброванными растворами H_2SO_4 , добавляя одну каплю индикатора Таширо [6]. Система $\text{NH}_3\text{–C}_6\text{H}_5\text{COOH–H}_2\text{O}$ показывала очень малую концентрацию NH_3 в кювете ($\sim 10^{-4}$ М). Опытным путем установили, что точку эквивалентности целесообразно регистрировать при изменении цвета индикатора от зеленого к серому (рН 5.4). В иных случаях (при титровании больших концентраций NH_3) эту точку отмечали, когда зеленый цвет изменялся на красно-фиолетовый (рН < 5.2).

Как правило, изопиестические опыты дублировали не менее трех раз, добиваясь расхождения результатов титрования аммиака в кювете не выше $\pm 1\%$. При работе с малыми концентрациями ($\sim 10^{-4}$ М NH_3) требования к ацидиметрическим показателям снижали до $\pm (2 \dots 3)\%$. Стехиометрические расчеты вели по среднему арифметическому. Распределение случайных ошибок метода не изучали – это предмет отдельного исследования.

Напомним, что изопиестическое равновесие устанавливается только по молекулярной форме аммиака [1], ацидиметрия же дает общее содержание сосуществующих аммиачных форм NH_3 в NH_4^+ :



Концентрацию молекулярного NH_3 в растворе кюветы, требующуюся для изопиестических исследований, получали вычитанием поправки Δc из концентрации C_{bur} , найденной по показаниям бюретки. Поправку вычисляли общепринятым способом [5] на основании равновесия (4):

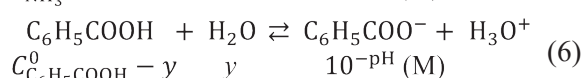
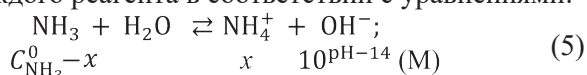
$$\Delta c = \sqrt{1.79 \cdot 10^{-5} \cdot C_{bur} + 8.01 \cdot 10^{-11}} - 8.95 \cdot 10^{-6} \text{ (М)}.$$

Она представляет собой пробег реакции (4), требующийся для достижения равновесия. Если

$C_{bur} = 0.1 \text{ M}$, то $C_{bur} - \Delta c = 0.0987 \text{ M}$, а если $C_{bur} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, то $C_{bur} - \Delta c = 0.657 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Очевидно, пренебрегать числом Δc можно только в случае высоких концентраций NH_3 .

СИСТЕМА $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$

Проведем термодинамический анализ взаимодействия, оперируя с эмпирическими (концентрационными) константами химического равновесия. Представим по отдельности превращения каждого реагента в соответствии с уравнениями:



Под реагентами и продуктами реакций указаны их равновесные молярные концентрации. Очевидно, данная запись предполагает, что образующийся бензоат аммония – сильный электролит (полная диссоциация на ионы). Взаимозависимость обеих полуреакций достигается тем, что концентрации ионов OH^- и H^+ записаны в виде функции рН.

Применим к равновесиям (5) и (6) закон действующих масс и выразим из него пробег каждой полуреакции, приводящий к химическому равновесию:

$$K_b = \frac{x \cdot 10^{\text{pH}-14}}{C_{\text{NH}_3}^0 - x} = 1.79 \cdot 10^{-5}, \quad (7)$$

$$x = \frac{1.79 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{NH}_3}^0}{1.79 \cdot 10^{-5} + 10^{\text{pH}-14}};$$

$$K_a = \frac{y \cdot 10^{-\text{pH}}}{C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0 - y} = 6.12 \cdot 10^{-5}, \quad (8)$$

$$y = \frac{6.12 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0}{6.12 \cdot 10^{-5} + 10^{-\text{pH}}}.$$

К уравнениям (7) и (8) нужно еще добавить условие электронейтральности:

$$x + 10^{-\text{pH}} = y + 10^{\text{pH}-14} \quad (9)$$

Важно заметить, что уравнения (7) – (9), вообще говоря, предполагают отклонения от той стехиометрии, которая подразумевается в записи реакции (1). Для (7) – (9) возможны решения $x \neq y$, условие же электронейтральности (9) корректируется процессом диссоциации воды.

Систему уравнений (7) – (9) решали методом итераций [7, 8]. Задавали пробное значение рН, вычисляли по (7) и (8) пробеги x и y и подставляли их в (9). Затем рН корректировали, ориентируясь на знак полученного неравенства. Вычисления заканчивали, когда условие (9) выполнялось с относительной точностью не хуже 10^{-9} .

Расчеты реакционных смесей при условии $C_{\text{NH}_3}^0 = C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0$ показали, что $x < y$. Относитель-

ная разность $|x-y|/x$ здесь незаметная: при концентрации реагентов 0.1, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ она соответственно равна $1.3 \cdot 10^{-6}$, $1.3 \cdot 10^{-5}$ и $3.9 \cdot 10^{-3}$. Очевидно, анализ взаимодействия на основании уравнения (1) и на основании (5) и (6) будет приводить практически к одинаковым результатам, поскольку реакция (1) может быть получена сложением полуреакций (5) и (6) без нарушения стехиометрических отношений. Такое свойство системы значительно облегчает ее исследование, что и использовалось в дальнейшем.

Неравенство $x < y$ указывает, что при $C_{\text{NH}_3}^0 = C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0$ пробег реакции (5) несколько уступает пробегу реакции (6), т.е. равновесная концентрация $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ преобладает над равновесной концентрацией NH_4^+ . Недостаток положительного заряда компенсируется, согласно уравнению (9), избыточным количеством катионов H^+ . Следовательно, у данной реакционной системы всегда $\text{pH} < 7$. Так, при начальной концентрации реагентов $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ вычисленные рН составляют 6.7322, 6.8002 и 6.9917, соответственно.

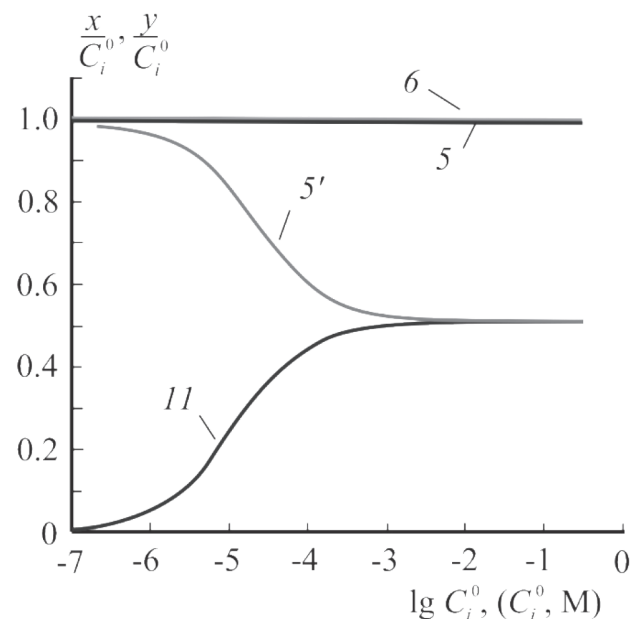


Рис. 1. Зависимость относительных пробегов полуреакций (5) и (6) (линии 5 и 6) и полуреакций (5') и (11) (линии 5' и 11) от концентрации реагентов при их эквимольном соотношении, согласно уравнениям (7) – (9) при 25°C.

На Рис. 1. изображена зависимость относительных пробегов (5) и (6) от начальных концентраций C_i^0 реагентов. Номера линий совпадают с номерами полуреакций. Линии 5 и 6 сливаются во всем интервале C_i^0 , причем $x/C_{\text{NH}_3}^0 \approx 1$ и $y/C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0 \approx 1$. В этом состоит закономерное следствие достаточно

высоких значений констант K_b и K_a и их небольшого различия между собой.

Перейдем к обсуждению результатов изопиестического эксперимента. Применительно к равновесию (1) с $K_1 = 1.10 \cdot 10^5$, реакционная смесь состава $0.085 \text{ M NH}_3 + 0.1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (ионная сила $I \approx 0.085 \text{ M}$) может содержать непрореагировавшего аммиака с концентрацией $C_{\text{NH}_3}^{eq} = 2.56 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Ацидиметрически ее измерить нельзя. Но в эксперименте воспроизводимо обнаружили концентрацию $C_{bur} - \Delta c = 2.40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, что в 94 раза выше ожидаемой. Реакционные системы с меньшим содержанием реагентов показывают еще более высокие коэффициенты такого типа (табл. 1).

Измеряя изопиестически концентрацию аммиака в системе, можно на основании стехиометрических отношений получать, вообще говоря, достаточно подробную информацию о ее количественном составе.

Заметим вначале, что уравнение Сеченова вида $\lg(C/C_0) = -0.043 \cdot I$, которое обсуждалось в [1], рекомендует при термодинамических расчетах вносить в концентрацию $C_{bur} - \Delta c$ поправку отрицательного знака. Ее происхождение обязано высаливающему влиянию на аммиак самой реакционной системы. Однако даже для самого концентрированного состава $0.085 \text{ M NH}_3 + 0.1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, где $C_{bur} - \Delta c = 2.40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и $I \approx 0.085 \text{ M}$, поправка составляет около 1%, поэтому ею пренебрегали. Для других реакционных систем поправки еще меньше и их так же не учитывали.

Общепринято считать, что реакции нейтрализации протекают с очень большой скоростью [9]. Поэтому исходили из гипотезы: аномально высокая концентрация аммиака в кювете, а следовательно, и в самой равновесной реакционной системе является результатом участия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в еще каком-то химическом процессе. Молекулам карбоновых кислот свойственна ассоциация вследствие возникновения межмолекулярных водородных связей [10, 11]. Логично предполагать,

что атомы водорода карбоксильных групп, утратив в ассоциате $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ кислотные функции, создают эффект излишка аммиака.

Алгоритм проверки гипотезы покажем на основании изопиестических данных, полученных при изучении системы $0.085 \text{ M NH}_3 + 0.1 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. С учетом выполнения стехиометрических отношений в реакции (1), общая концентрация неизрасходованной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$: $[0.1 - 0.085 + 2.40 \cdot 10^{-4}] \text{ M}$ (табл. 1). Концентрации NH_4^+ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, найденные из стехиометрии реакции, есть $[0.085 - 2.40 \cdot 10^{-4}] \text{ M}$. Они практически полностью определяют ионную силу I раствора, поскольку суммарный концентрационный вклад ионов H_3O^+ и OH^- около 0.01 %. В системе $0.0095 \text{ M NH}_3 + 0.012 \text{ M C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ он составляет менее 0.1 %.

Коэффициенты активности ионов, рассчитанные по теории Дебая–Хюккеля (формула Гюнтельберга для однозарядных ионов [12]), таковы:

$$\lg f_i = -0.518 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (\text{при } 24^\circ\text{C})$$

$$\text{и } f_{\text{NH}_4^+} = f_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = 0.764.$$

Коэффициенты активности электронейтральных молекул кислоты полагали равными единице. Считая реакционную систему равновесной и применяя к ней закон действующих масс,

$$K_1 = \frac{C_{\text{NH}_4^+}^{eq} f_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}^{eq} f_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}}{(C_{bur} - \Delta c) \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{eq}} = 1.10 \cdot 10^5$$

находим равновесную концентрацию неассоциированных молекул кислоты: $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{eq} = 1.59 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Ее остаток $[0.1 - 0.085 + 2.40 \cdot 10^{-4} - 1.59 \cdot 10^{-4}] \text{ M}$ должен быть в состоянии ассоциата $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$, что составляет 98.9 % по отношению к ее неизрасходованному количеству. Такие же, по существу, результаты получены и для всех остальных реакционных смесей (последняя строка в табл. 1).

С утверждением о практически полной ассоциации молекул кислоты, не вступившей в реакцию с аммиаком, трудно согласиться даже применительно к неполярным растворителям, а уж тем более к водным растворам [10]. Важно и то, что при уменьшении

Таблица 1

Результаты изопиестического исследования системы $\text{NH}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{COOH--H}_2\text{O}$ при 24°C

$C_{\text{NH}_3}^0, \text{ M}$	0.085	0.05	0.02	0.016	0.0095
$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0, \text{ M}$	0.1	0.06	0.024	0.02	0.012
$C_{\text{NH}_3}^{eq} 10^6, \text{ M}$	2.560	1.470	0.676	0.445	0.266
$(C_{bur} - \Delta c) \cdot 10^4, \text{ M}$	2.40	1.56	0.85	0.70	0.60
$(C_{bur} - \Delta c) / C_{\text{NH}_3}^{eq}$	94	106	130	160	230
Доля ассоциированных $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, %	98.9	99.1	99.2	99.4	99.6

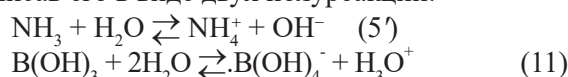
концентрации реагентов все реакционные системы показывают не убыль, а рост доли ассоциированных молекул. Такое поведение противоречит закону действующих масс [13, 14]. Оба факта от гипотезы о молекулярных ассоциатах заставили отказаться.

Есть основания полагать, что система $\text{NH}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{COOH--H}_2\text{O}$ за время проведения изопиестического эксперимента состояния равновесия не достигает. Причину, по всей вероятности, следует искать в заторможенности процесса диссоциации бензойной кислоты. Заторможенность приобретает особое значение по мере продвижения реакционной системы к равновесию, когда эргонический фактор реакции (т.е. производная $(\delta G/\delta \xi)_{p,T}$, где G – термодинамический потенциал системы, ξ – пробег реакции) близок к нулю [15]. Подтверждением служит отношение $(C_{bur} - \Delta c)/C_{\text{NH}_3}^{eq}$, которое можно считать «изопиестическим показателем» отклонения реакции (1) от равновесия. В средах малой концентрации этот показатель особенно велик (табл. 1) вследствие низкой скорости реакции (1), при истинном равновесии он всегда равен единице. Немаловажно, что для данной системы воспроизводимость изопиестических результатов ниже, чем при работе с равновесной системой $\text{NH}_3\text{--V(OH)}_3\text{--H}_2\text{O}$. В пользу заторможенной диссоциации может свидетельствовать и то, что при катодном выделении H_2 из растворов CH_3COOH для карбоксильной группы отщепление протона не характерно. Донором водорода здесь выступают недиссоциированные молекулы кислоты [16].

Но независимо от того, как именно должен быть решен вопрос о равновесности, главный результат применения изопиестического метода состоит в том, что с его помощью удастся измерить концентрации NH_3 в реакционной системе. В простых ситуациях этой информации достаточно для расшифровки ее количественного состава.

СИСТЕМА $\text{NH}_3\text{--V(OH)}_3\text{--H}_2\text{O}$

Термодинамический анализ равновесия (2) проведем по аналогии с анализом равновесия (1), записав его в виде двух полуреакций:



Равновесие (11) указывает, что V(OH)_3 является одноосновной кислотой Льюиса [3, 17].

Уравнения (7) – (9) остаются в силе, но в (8) начальную концентрацию $C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^0$ и константу $K_{a1} = 6.12 \cdot 10^{-5}$ нужно заменить соответствующими величинами для ортоборной кислоты: $C_{\text{V(OH)}_3}^0$ и $K_{a2} = 5.8 \cdot 10^{-10}$.

Решение уравнений при условии $C_{\text{NH}_3}^0 = C_{\text{V(OH)}_3}^0$ демонстрирует рис. 1 Константа кислотности K_{a2} на 5 порядков меньше константы K_{a1} , поэтому вид линий 5' и 11 резко отличается от вида 5 и 6. Равенство пробегов полуреакций ($x = y$), требующихся для достижения равновесия, соблюдается с достаточной точностью при начальной концентрации реагентов не менее $1 \cdot 10^{-2}$ М (на этом пороге пробеги разнятся лишь на 0.35%). Пока стехиометрические отношения, задаваемые уравнением реакции (2), выполняются, эта реакция может быть получена сложением полуреакций (5') и (11). В запороговой области линии 5' и 11 начинают расходиться ($x > y$), потому что концентрация NH_4^+ заметно превосходит концентрацию V(OH)_4^- . По мере разбавления реакционной системы вода постепенно «берет верх» над кислотой, и все большая доля аммиака взаимодействует уже не с кислотой, а с водой. Например, при $C_i^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М пробеги различаются на 3.3%, а при $3 \cdot 10^{-4}$ М – уже на 10%. Тут суммирование полуреакций неприемлемо.

Возрастание относительного пробега $x/C_{\text{NH}_3}^0$ (линия 5') с разбавлением системы объясняется тем, что убыль абсолютного пробега x отстает от убыли концентрации $C_{\text{NH}_3}^0$. Так, понижение концентрации реагентов на порядок, от $C_{i1}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ до $C_{i2}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ М, сопровождается снижением пробега x только в 7.4 раза, от $x_1 = 0.57166 \cdot 10^{-4}$ до $x_2 = 0.77024 \cdot 10^{-5}$ М. Однако соответствующая убыль пробега y достигает 18.5 раз, от $y_1 = 0.43754 \cdot 10^{-4}$ до $y_2 = 0.23646 \cdot 10^{-5}$ М, что задает совсем иной вид линии 11.

Рисунок показывает: при $C_i^0 \geq 1 \cdot 10^{-2}$ М реакция (2) завершается примерно на 50%. Результат обязан константе равновесия $K_2 \approx 1$. Незначительное продвижение реакции вправо благоприятствует процессу измерения концентраций NH_3 в кювете. Преобладание количества катионов NH_4^+ над количеством анионов V(OH)_4^- компенсируется избытком анионов OH^- (9), поэтому $\text{pH} > 7$. К примеру, при концентрациях реагентов $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ М вычисленные значения pH соответственно равны 9.2432, 9.1275 и 7.9601.

Изопиестические данные сравнивали с количественными показателями исследуемой системы, которые находили термодинамическим путем. Большую часть этих исследований выполнили в допороговой области концентраций, где ацидиметрические измерения точнее, а их интерпретация проще.

Для каждого состава вначале вычисляли равновесную концентрацию аммиака $C_{\text{NH}_3}^{eq}$, учитывая коэффициенты активности ионов NH_4^+ и V(OH)_4^-

$V(OH)_4^-$. В допороговой области концентраций $x = y$; следовательно, $C_{NH_4^+}^{eq} = C_{B(OH)_4^-}^{eq} = x$. На основании уравнения реакции (2) константа равновесия:

$$K_2 = \frac{C_{NH_4^+}^{eq} \cdot f_{NH_4^+} \cdot C_{B(OH)_4^-}^{eq} \cdot f_{B(OH)_4^-}}{C_{NH_3}^{eq} \cdot C_{B(OH)_3}^{eq}} = \frac{xf_{NH_4^+} \cdot xf_{B(OH)_4^-}}{(C_{NH_3}^0 - x) \cdot (C_{B(OH)_3}^0 - x)} = 1.04. \quad (10)$$

Поиск $C_{NH_3}^{eq}$ вели методом итераций [7, 8]. При заданных $C_{NH_3}^0$ и $C_{B(OH)_3}^0$ выбирали пробное значение x , по формуле (10) вычисляли коэффициенты активности (здесь $I = x$) и всё подставляли в уравнение (12). Пробег x всякий раз корректировали до тех пор, пока расчеты не приводили к $K_2 = 1.04$. Искомая величина есть $C_{NH_3}^{eq} = C_{NH_3}^0 - x$.

Результаты термодинамических расчетов и изопиестических измерений при стехиометрическом недостатке аммиака собраны в табл. 2. В строке $(C_{bur} - \Delta c)$ записаны концентрации аммиака, найденные в изопиестических опытах, с поправкой на взаимодействие (4). Они в среднем только на 4% уступают ожидаемым концентрациям $C_{NH_3}^{eq}$ (строка $(C_{bur} - \Delta c) / C_{NH_3}^{eq}$). Есть основания полагать, что в реакционных системах с пониженными pH подавляющая часть кислоты присутствует в форме $V(OH)_3$ и, таким образом, взаимодействует с NH_3 преимущественно по уравнению (2), с образованием анионов $V(OH)_4^-$.

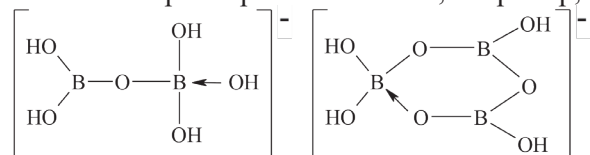
Серия констант равновесия для реакции (2), вычисленная по алгоритму (12) на основании строки $(C_{bur} - \Delta c)$ и полученных из нее стехиометрических данных, попадает в интервал от 1.13 до 1.09 (среднее значение 1.11). Это близко к ожидаемой $K_2 = 1.04$. Одна из вероятных причин расхождения констант – применение теории Дебая-Хюк-

келя к громоздким ионам NH_4^+ и $V(OH)_4^-$, а также не учет коэффициентов активности электронейтральных молекул.

Иначе выглядит набор данных при стехиометрическом количестве и при избытке аммиака (табл. 3). Его равновесные изопиестические концентрации явно выше ожидаемых величин. В среде с наиболее высоким pH, где начальная концентрация аммиака почти втрое превосходит начальную концентрацию кислоты, отношение $(C_{bur} - \Delta c) / C_{NH_3}^{eq}$ достигает 1.9 (столбец 1)). В иных случаях (столбцы 2–5), где pH среды ниже, отношение в среднем равно 1.1.

В последних двух столбцах сведены данные, относящиеся к запороговым концентрациям реагентов ($5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М). Отклонения от стехиометрии тут еще невелики, и в изопиестических измерениях они не проявляются. Так, согласно термодинамическим расчетам, различия в пробегах x и y составляют 0.7 и 3.3%, соответственно. Системы с более низким содержанием реагентов не изучали из-за трудностей при ацидиметрическом титровании аммиака.

Результаты можно интерпретировать склонностью $V(OH)_3$ к образованию в водных растворах не только анионов $V(OH)_4^-$ но и реакционноспособных олигоборатов разного состава; например,



Известны структуры и с еще большим числом атомов бора [18].

Таблица 2

Результаты термодинамического и изопиестического исследования системы $NH_3 - V(OH)_3 - H_2O$ при $C_{NH_3}^0 < C_{B(OH)_3}^0$ ($24^\circ C$)

$C_{NH_3}^0$, М	0.08	0.08	0.08	0.06	0.05
$C_{B(OH)_3}^0$, М	0.25	0.2	0.15	0.12	0.12
$C_{NH_3}^{eq}$, М	0.0140	0.0172	0.0221	0.0161	0.0117
$(C_{bur} - \Delta c)$, М	0.0132	0.0165	0.0213	0.0156	0.0114
$(C_{bur} - \Delta c) / C_{NH_3}^{eq}$	0.94	0.96	0.96	0.97	0.97

Таблица 3

Результаты термодинамического и изопиестического исследования системы $NH_3 - V(OH)_3 - H_2O$ при $C_{NH_3}^0 \geq C_{B(OH)_3}^0$ ($24^\circ C$)

$C_{NH_3}^0$, М	0.080	0.080	0.100	0.050	0.025	0.010	0,005	0,001
$C_{B(OH)_3}^0$, М	0.030	0.050	0.100	0.050	0.025	0.010	0,005	0,001
$C_{NH_3}^{eq} \cdot 10^3$, М	23.30	46.30	43.80	22.60	11.60	4.75	2.26	0.47
$(C_{bur} - \Delta c) \cdot 10^3$, М	44.00	48.00	48.50	25.20	12.70	5.50	2.80	0.65
$(C_{bur} - \Delta c) / C_{NH_3}^{eq}$	1.90	1.04	1.11	1.12	1.10	1.16	1.20	1.40

Доля олигоборатов любой природы сложным образом зависит от концентрации раствора, его рН, температуры [19–21]. Однако в любом случае полимеризация снижает суммарную мольную концентрацию кислот, изменяя стехиометрию взаимодействия. Поэтому изопиестикатор регистрирует некоторый «избыток» аммиака.

Следовательно, реакционная система $\text{NH}_3\text{--V}(\text{OH})_3\text{--H}_2\text{O}$, значительно отличающаяся от предыдущей по эргоническим параметрам, также доступна для измерения концентраций NH_3 модифицированным изопиестическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен алгоритм определения состава систем «аммиак – слабая кислота – вода» с разным исходным содержанием компонентов на основании изопиестических данных.

2. При определении состава реакционных систем модифицированным изопиестическим методом должна учитываться возможность отклонения реакций от стехиометрии. Отклонение, особенно выраженное в системах малой концентрации, усложняет интерпретацию изопиестических данных и может приводить к ошибочным выводам.

3. Система $\text{NH}_3\text{--C}_6\text{H}_5\text{COOH--H}_2\text{O}$ показывает превышение концентраций NH_3 на два порядка против ожидаемых равновесных значений. Вероятно, в ней возникают псевдоравновесия.

4. В системе $\text{NH}_3\text{--V}(\text{OH})_3\text{--H}_2\text{O}$ со стехиометрическим избытком $\text{V}(\text{OH})_3$ взаимодействие приводит, в основном, к образованию NH_4^+ и $\text{V}(\text{OH})_4^-$. При стехиометрическом избытке NH_3 изопиестические данные указывают и на появление иных взаимодействий. Согласно литературным данным, таковыми могут быть процессы, ведущие к возникновению олигомерных боратных анионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашин В.Ю. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2022. № 4. С. 5-11.
2. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. Под ред. Н.К. Скворцова. Санкт-Петербург, АНО НПО Мир и семья, 2002, 1280 с.

3. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. Москва, Высшая школа, 1994, 219 с.

4. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Под ред. С.А. Симановой. Санкт-Петербург, АНО НПО Професионал, 2004, 998 с.

5. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия: математическое описание. Ленинград, Химия, 1973, 147 с.

6. Отто М. Современные методы аналитической химии. Москва, Техносфера, 2004, т. 2, 288 с.

7. Фильчаков П.Ф. Справочник по высшей математике. Киев, Наукова думка, 1972, 379 с.

8. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Ленинград, Химия, 1968, 787 с.

9. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. Москва, Экзамен, 2006, 343 с.

10. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. Москва, Высшая школа, 2001, 483 с.

11. Шабаров Ю.С. Органическая химия. Москва, Химия, 2002, 347 с.

12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. Москва, Химия, 2001, 89 с.

13. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. Москва, Высшая школа, 1982, 258 с.

14. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. Москва, Наука, 1973, 263 с.

15. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Москва, Мир, 2002, 243 с.

16. Маринович В., Деспич А.Р. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 10. С. 1155-1160.

17. Угай Я.А. Неорганическая химия. Москва, Высшая школа, 1989, 140 с.

18. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. Москва, Наука, 1998, 232 с.

19. Ingrid N., Lagestrom G., Fridman M., Sillen J.G. // Acta chemica Scandinavica. 1957. V. 11. № 6, pp. 1034-1058.

20. Валяшко М.Г., Годе Г.К. // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. № 6. С. 1316-1328.

21. Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 353-392.

*Воронежский государственный университет
Миронова Д. В., магистрант 2 года обучения
химического факультета,
E-mail: mironova.dasha1999@gmail.com*

*Voronezh State University
Mironova D. V., Master of the Faculty of
Chemistry
E-mail: mironova.dasha1999@gmail.com*

MODIFIED ISOPIESTIC METHOD BASED ON AMMONIA MASS TRANSFER. II. APPLICATION TO $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ AND $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$ REACTION SYSTEMS

D.V. Mironova, V.Yu. Kondrashin

Voronezh State University

Abstract. The modified isopiestic method proposed in the first part of the message [1] was tested on the reaction systems $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$. The possibilities of the method in determining their quantitative composition was demonstrated. The concentration of NH_3 in the system is determined isopiastically, the composition is calculated based on the laws of stoichiometry. For the correct application of the method, it is necessary to take into account the possible deviation of the processes from stoichiometry. Thermodynamic analysis of the interaction of NH_3 with acid is considered as a pair of equilibrium quasi-independent half-reactions, where each reagent participates in ion exchange with water. The half-reactions connection is established through the ionic product of water and the condition of electroneutrality. The reagents of the $\text{NH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOH-H}_2\text{O}$ system differ in relatively high basicity constant ($K_b = 1.79 \cdot 10^{-5}$) and acidity constant ($K_a = 6.12 \cdot 10^{-5}$), as well as the proximity of the constants to each other. Therefore, the deviation from stoichiometry here is negligible even at very low concentrations of reagents ($\sim 10^{-7}$ M). It was found that chemical equilibrium is not established in this system even during the isopiestic experiment (5-8 days): NH_3 concentrations remain two orders of magnitude higher than equilibrium. A possible reason is the slow departure of the proton from the carboxyl group. In the system $\text{NH}_3\text{-B(OH)}_3\text{-H}_2\text{O}$ acid is weaker ($K_a = 5.8 \cdot 10^{-10}$), and the stoichiometry is performed only up to 10^{-2} M. At lower concentrations, the equilibrium is characterized by the predominant conversion of NH_3 to NH_4^+ . This system is marked by ambiguity of behavior. With stoichiometric deficiency of ammonia (low pH), the interaction leads mainly to the formation of NH_4^+ and B(OH)_4^- . However, with stoichiometric composition and especially with an excess of ammonia (elevated pH), the isopiesticator indicates a appreciable effect of other interactions. Their products, presumably, are not only NH_4^+ and B(OH)_4^- , but also oligomeric borate anions.

Keywords: isopiestic equilibrium, chemical equilibrium, ammonia, benzoic acid, orthoboric acid.

REFERENCES

1. Kondrashin V.Yu. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya, 2022, No. 4, pp. 5-11.
2. Novyj spravochnik himika i tekhnologa. Osnovnye svoystva neorganicheskikh, organicheskikh i elementoorganicheskikh soedinenij. Pod red. N.K. Skvorcova. Sankt-Peterburg, ANO NPO Mir i sem'ya, 2002, 1280 p.
3. Stepin B.D., Cvetkov A.A. Neorganicheskaya himiya. Moskva, Vysshaya shkola, 1994, 219 p.
4. Novyj spravochnik himika i tekhnologa. Himicheskoe ravnovesie. Svoystva rastvorov. Pod red. S.A. Simanovoj. Sankt-Peterburg, ANO NPO Professional, 2004, 998 p.
5. Butler J.N. Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach. Addison-Wesley Publishing Company. 1964. 547 p.
6. Otto M. Sovremennye metody analiticheskoy himii. Moskva, Tekhnosfera, 2004, Vol. 2, 288 p.
7. Fil'chakov P.F. Spravochnik po vysšej matematike. Kiev, Naukova dumka, 1972, 379 p.

8. Batuner L.M., Pozin M.E. *Matematicheskie metody v himicheskoj tekhnike*. Leningrad, Himiya, 1968, 787 p.
9. Romanovskij B.V. *Osnovy himicheskoj kinetiki*. Moskva, Ekzamen, 2006, 343 p.
10. Berezin B.D., Berezin D.B. *Kurs sovremennoj organicheskoj himii*. Moskva, Vysshaya shkola, 2001, 483 p.
11. SHabarov YU.S. *Organicheskaya himiya*. Moskva, Himiya, 2002, 347 p.
12. Damaskin B.B., Petrij O.A., Cirlina G.A. *Elektrohimiya*. Moskva, Himiya, 2001, 89 p.
13. Smirnova N.A. *Metody statisticheskoy termodinamiki v fizicheskoy himii*. Moskva, Vysshaya shkola, 1982, 258 p.
14. Ansel'm A.I. *Osnovy statisticheskoy fiziki i termodinamiki*. Moskva, Nauka, 1973, 263 p.
15. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika. Ot teplovyh dvigatelej do dissipativnyh struktur*. Moskva, Mir, 2002, 243 p.
16. Marinović V., Despić A.R. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004, Vol. 40, No. 10, pp. 995-999. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000046482.60390.ec>
17. Ugaj Ya.A. *Neorganicheskaya himiya*. Moskva, Vysshaya shkola, 1989, 140 p.
18. Mezhikovskij S.M. *Fizikohimiya reakcionnosposobnyh oligomerov*. Moskva, Nauka, 1998, 232 p.
19. Ingri N., Lagestrom G., Fridman M., Sillen J.G. *Acta chemica Scandinavica*, 1957, Vol. 11, No. 6, pp. 1034-1058. DOI:10.3891/acta.chem.scand.11-1034
20. Valyashko M.G., Gode G.K. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1960, Vol. 5, No. 6, pp. 1316-1328.
21. Tarasevich B. P., Kuznecov E. V. *Russ. Chem. Rev.*, 1987, Vol. 56, No. 3, P. 353-392. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n03ABEH003266>.