Оригинальная статья / Original article

УДК 543.241.8

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-26-33>

Применение логарифмических диаграмм при оценке равновесных концентраций всех частиц в кислотно-основной системе

© Б.Б. Танганов

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Резюме: До недавнего времени равновесные концентрации в кислотно-основных системах ввиду отсутствия иных приемлемых подходов изучались с привлечением метода измерения лишь pH раствора. В отношении неводных растворов данный метод не может быть использован. Известно, что на ионную силу раствора, являющуюся основополагающей составляющей при оценке коэффициента активности и термодинамической константы диссоциации электролита, оказывают влияние присутствующие в системе ионы, концентрация которых переменна в процессе взаимодействия в водных и в более сложных неводных растворах, значительно отличающихся своими физико-химическими свойствами (температура кипения, строение, диэлектрическая проницаемость, константа автопротолиза, сольватирующая способность, дипольный момент, вязкость и др.). Между тем для более объективных, более обоснованных оценок кислотно-основных взаимодействий помимо активности ионов водорода требуется корректный учет равновесных концентраций всех частиц в растворе, влияющих на ионную силу раствора. На основании известных закона действующих масс и уравнений, выражающих равновесные процессы, ионное произведение растворителя, электронейтральность и материальный баланс в растворе, выведены соответствующие уравнения и предложен метод, позволяющий учесть влияние концентраций всех частиц в системе (не только ионов водорода – pH), в немалой степени влияющих на свойства кислотно-основной равновесной системы. Данный метод также позволяет выразить зависимость равновесных концентраций всех участников процесса от состояния среды (исследуемого раствора), определяемой разными химическими и инструментальными методами в логарифмических координатах, дающих возможность непосредственной оценки равновесных концентраций всех присутствующих в системе частиц.

Ключевые слова: кислотно-основные системы, равновесные концентрации всех частиц, логарифмическая диаграмма, дифференцирующий растворитель, ацетон

Для цитирования: Танганов Б.Б. Применение логарифмических диаграмм при оценке равновесных концентраций всех частиц в кислотно-основной системе. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 1. С. 26–33. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-26-33>

The application of logarithmic charts when evaluating the equilibrium concentrations of all particles in acid-base systems

Boris B. Tanganov

East Siberian State University of Technology and Management,
Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract: Until recently, due to the absence of other suitable approaches, equilibrium concentrations in acid-base systems have been studied exclusively by measuring the pH of a solution. However, this method cannot be used for organic (non-aqueous) solvent solutions. It is known that the ionic strength of a solution, which is a fundamental component in assessing the activity coefficient and the thermodynamic dissociation constant of an electrolyte, is influenced by the ions present in the system. The concentration of these ions is variable during interactions in aqueous and more complex non-aqueous solutions, which differ significantly in their physicochemical properties (boiling temperature, structure, permittivity, autoprotolysis constant, solvating ability, dipole moment, viscosity, etc.). Meanwhile, in order to obtain more objective and valid estimates of acid-base interactions, in addition to the activity of hydrogen ions, appropriate account should be taken of the equilibrium concentrations of all particles in the solution, which affect its ionic strength. In this article, on

the basis of the law of mass action and equations describing equilibrium processes, the ionic product of a solvent, electrical neutrality and material balance in a solution, the corresponding equations were derived and a method was proposed for considering the effect of the concentrations of all particles in the system (not only hydrogen ions – pH), significantly affecting the properties of acid-base equilibrium systems. The proposed method can also be used to obtain the dependence of the equilibrium concentrations of all process substances on the state of the medium (test solution), determined by various chemical and instrumental methods in logarithmic coordinates, which makes it possible to directly assess the equilibrium concentrations of all particles present in the system.

Keywords: acid-base systems, equilibrium concentrations of all particles, logarithmic chart, differentiating solvent, acetone

For citation: Tanganov BB. The application of logarithmic charts when evaluating the equilibrium concentrations of all particles in acid-base systems. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(1):26–33. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-26-33>

ВВЕДЕНИЕ

Целью исследования являлось: изучение поведения двухкомпонентной смеси в дифференцирующем растворителе (ацетон) в отличие от нивелирующего (например, вода); разработка модели оценки равновесных концентраций всех частиц в системе с привлечением логарифмических диаграмм «активность ионов лиония – величины равновесных концентраций компонентов смеси»; определение термодинамических констант диссоциации хлороводородной и хлоруксусной кислот при совместном присутствии в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом потенциометрического титрования построена интегральная кривая смеси хлороводородной и хлоруксусной кислот, соответствующая раздельной нейтрализации обеих кислот с константами диссоциации, отличающимися достаточной разницей в рК ($\Delta pK > 3$). Построена логарифмическая диаграмма для непосредственной оценки равновесных концентраций частиц в любой точке титрования и проследить за динамикой их изменения [1].

В водных растворах рН среды можно измерить напрямую с помощью стеклянного электрода. В среде органического растворителя такое невозможно, поэтому для измерения активности ионов лиония применяют более сложный электрометрический метод, основанный на предварительной оценке стандартного потенциала по измерению электродвижущей силы (ЭДС) цепи без переноса [2–4]:

Стеклянный электрод/ $\text{HClO}_4/\text{AgCl}/\text{Ag}$. (I)

Измерения ЭДС и потенциометрическое титрование в среде ацетона осуществляли при

$25,0 \pm 0,2$ °C на рН-метре-милливольтметре Metrohm-632 (Швейцария). Водородная (вернее, лиониевая) функция стеклянного электрода проверена в широком диапазоне $p_a(\text{ROH}^+)$ методом¹, основанном на измерении рН (или E , V в зависимости от природы растворителя) в ряде буферных растворов от сильноокислой до сильноосновной среды с сохранением градиента с угловым коэффициентом $59 \text{ мВ}/\lg a(\text{H}^+)$ при 25 °C. Растворитель очищен и обезвожен по известным методикам [5]. Содержание воды, определенное модифицированным методом К. Фишера², не превышало для ацетона $\pm 0,05\%$ масс.

ЭДС исследуемой цепи (I) без переноса описывается следующим уравнением [2–4]:

$$E = E_0 - (2,3 \cdot RT/zF) \cdot \lg a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-), \quad (1)$$

где E_0 – стандартный потенциал цепи без переноса (I); $a(\text{H}^+)$ – активность сольватированного протона (лиония H_2ClO_4^+); $a(\text{A}^-)$ – активность сольватированного аниона – лиата (перхлоратионов). Активности лиония, лиата и недиссоциированных молекул упрощены и представлены в разбавленных растворах в виде концентраций.

В табл. 1 приведены данные измерения ЭДС цепи (I) в среде ацетона (E , V) в зависимости от моляльной концентрации хлорной кислоты m , а также результаты оценки степени диссоциации HClO_4 (α) и исходные величины (E) для расчета стандартного потенциала цепи, I [2, 3].

Степень диссоциации хлорной кислоты α может быть оценена по уравнению (1), а также по приведенному ниже [2, 3]:

$$\lg(1 - \alpha) = (E_0^* - E_{\text{изм}} + \theta \lg m) / \theta. \quad (2)$$

¹Танганов Б.Б., Алдарова Н.Ш., Батлаев К.Е. Исследование водородной функции стеклянного электрода // Труды ИЕН БФ СО АН СССР. 1977. Вып. 14. С. 150–155.

²Танганов Б.Б. Биамперометрическое определение содержания воды в неводных растворителях – модифицированный метод К. Фишера // Химия и химическая технология: сб. ст. С. 46–50. (Рукопись депонирована в ОНИИТЭХИМ: Черкассы. 1984. № 976хп-Д84).

Таблица 1. Изменение электродвижущей силы цепи (I) в зависимости от моляльной концентрации хлорной кислоты (m , моль $\text{HClO}_4/1000$ г ацетона) и данные для определения E_0 цепи (I)

Table 1. Change in the electromotive force of the chain (I) depending on the mole concentration of perchloric acid (m , mol $\text{HClO}_4/1000$ g of acetone) and data for determining the E_0 of the chain (I)

m	E , В	$\alpha(\text{HClO}_4)$	$-0,0595 \lg(m\alpha)$	$(m\alpha)^{0,5}$	E'
0,0243750	0,523	0,9265	-0,09795	0,1503	0,6209
0,0121875	0,518	0,9554	-0,11506	0,1079	0,6331
0,0060937	0,514	0,9740	-0,13250	0,0770	0,6465
0,0030468	0,509	0,9842	-0,15012	0,0547	0,6591
0,0015234	0,504	0,9904	-0,16787	0,0388	0,6719
0,0007617	0,496	0,9935	-0,18570	0,0275	0,6817

Величина E_0^* , равная разности $E_0 - \theta pK_a(\text{HClO}_4) = E_0^*$ (где $\theta = 2,3 \cdot RT/F$), определена по авторской компьютерной программе по зависимости $E_{\text{изм}} = f(\lg m)$ при $\lg m\alpha = 0$. Получена величина $E_0^* = 0,5515$ с коэффициентом регрессии $r = 0,9936$ [6].

Значение стандартного потенциала цепи (I) определено по приближению функции $E' = f(m\alpha)^{0,5}$ (см. табл. 1) при $(m\alpha) = 0$, где

$$E' = E_{\text{изм}} + \theta \lg(m\alpha).$$

$$E' = -14,876 \cdot (m\alpha)^{3/2} + 6,8269 \cdot (m\alpha) - 1,3006 \cdot (m\alpha)^{0,5} + 0,7042$$

$$r = 0,9999.$$

Таким образом, получена величина стандартного потенциала цепи (I) E_0 в среде ацетона, равная 0,7042 В. Также отметим, что показатель константы диссоциации хлорной кислоты в ацетоне, оцененный по известному уравнению Нернста, равен:

$$pK_a(\text{HClO}_4) = (0,7042 - 0,5515) / 0,0595 = 2,566.$$

Растворитель относится к дифференцирующим, если в его среде компоненты смеси отличаются по показателям констант диссоциации на более чем на 3 порядка [3, 4].

В последнее время для анализа и построения кривых титрования все чаще применяются расчетные и модельные представления и разного рода приближения [7–9]. Кроме того, некоторые исследователи для расчетов применяют компьютерное моделирование при оценке кислотно-основных равновесий [10–12], при построении интегральных и дифференциальных кривых титрования [13–15].

На рис. 1 представлена интегральная кривая титрования 20 мл смеси 0,0155 н. хлороводородной (приготовленной насыщением ацетона сухим хлористым водородом) и 0,02085 н. хлорсусной кислот 0,06151 н. гидроксидом тетрабутиламмония (ГБА) в среде ацетона.

Как видно из рис. 1, кривая характеризуется наличием двух скачков потенциала, соответствующих раздельной нейтрализации кислот HCl ($V_{\text{э}1} = 2,52$ мл) и ClCH_2COOH ($V_{\text{э}2} = 5,91$ мл).

Рис. 1. Кривая титрования 20 мл смеси кислот HCl + ClCH_2COOH раствором гидроксида тетрабутиламмония в среде ацетона

Fig. 1. Titration curve of 20 ml mixture of HCl + ClCH_2COOH acids with tetrabutylammonium hydroxide in acetone medium

В табл. 2 приведены данные потенциометрического титрования HCl и ClCH_2COOH раствором ГБА. В последующем по уравнению $a(\text{H}_2\text{M}^+) = 10^{(E_{\text{изм}} - E_0)/\theta}$ [2] рассчитывается активность ионов лиония $a(\text{H}_2\text{M}^+)$ (колонка 3 табл. 2). В колонках 5–8 табл. 2 приведены значения ионной силы и соответствующие коэффициенты активности, а в колонках 9 и 10 – рассчитанные константы диссоциации обеих кислот.

Математическая обработка данных, представленных в колонках 9 и 10 табл. 2 (по 65 значениям), приводит к показателям термодинамических констант диссоциации кислот HCl и ClCH_2COOH : $pK_1 = 4,634$, $pK_2 = 12,040$ (средние из 65 значений).

Наличие двух последовательных скачков нейтрализации обеих кислот, разность $\Delta pK = 12,040 - 4,634 = 7,406$, значительно превышающая 3,000 свидетельствует о дифференцирующем свойстве ацетона (см. рис. 1).

Вывод уравнений для определения концентраций $\lg[\text{HA}_1]$, $\lg[\text{A}^-]$, $\lg[\text{H}_2\text{A}]$, $\lg[\text{A}^{2-}]$ двухкомпонентной смеси рассмотрен в работе [1], коэффициенты активности рассчитаны по известному уравнению Дэвиса.

Таблица 2. Результаты титрования 20 мл смеси 0,0155 н. HCl ($V_{e1} = 2,52$ мл) и 0,02085 н. $ClCH_2COOH$ ($HA_1 + HA_2$) в ацетоне 0,06151 н. раствором ГБА и данные для оценки показателей термодинамических констант компонентов смеси

Table 2. Results of titration of 20 ml of the mixture 0.0155 n. HCl ($V_{e1} = 2.52$ ml) and 0.02085 n. $ClCH_2COOH$ ($HA_1 + HA_2$) in acetone with 0.06151 n. HBTA solution and data for evaluating the thermodynamic constants of the mixture components

V , мл ГБА/ ацетон	$E_{изм}$, В	$a(H_2M^+)$	$pa(H_2M^+)$	$I(A^-)$	$I(A_2^{--})$	$lg f_1$	$lg f_2$	pK_1 (уравн. (7))	pK_2 (уравн.(8))
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1	0,523	0,000849	3,071186	0,03760	1,0829E-05	-0,60292	-0,60299	4,412920	11,62309
0,2	0,519	0,000726	3,138983	0,04065	1,1053E-05	-0,62289	-0,62296	4,432889	11,69306
0,3	0,515	0,000621	3,206780	0,04395	1,1950E-05	-0,64338	-0,64345	4,453383	11,71355
0,4	0,511	0,000531	3,274576	0,04752	1,2920E-05	-0,66441	-0,66448	4,474405	11,73458
0,5	0,508	0,000473	3,325424	0,05039	1,3699E-05	-0,68052	-0,68060	4,490522	11,75070
0,6	0,506	0,000437	3,359322	0,05239	1,4244E-05	-0,69143	-0,69151	4,501434	11,76161
0,7	0,501	0,000360	3,444068	0,05776	1,5704E-05	-0,7193	-0,71938	4,529303	11,78948
0,8	0,498	0,000320	3,494915	0,06124	1,6651E-05	-0,73643	-0,73651	4,546429	11,80661
0,9	0,495	0,000285	3,545763	0,06494	1,7655E-05	-0,75386	-0,75394	4,563861	11,82404
1,0	0,491	0,000243	3,613559	0,07021	1,9088E-05	-0,77758	-0,77766	4,587579	11,84776
1,1	0,486	0,000200	3,698305	0,07740	2,1044E-05	-0,80799	-0,80808	4,617991	11,87818
1,2	0,481	0,000165	3,783051	0,08534	2,3201E-05	-0,83925	-0,83934	4,649253	11,90944
1,3	0,477	0,000141	3,850847	0,08803	2,5085E-05	-0,84937	-0,84946	4,659371	11,91956
1,4	0,473	0,000121	3,918644	0,08803	2,7121E-05	-0,84937	-0,84947	4,659371	11,91957
1,5	0,469	0,000103	3,986441	0,08803	2,9323E-05	-0,84937	-0,84948	4,659371	11,91958
1,6	0,466	9,18E-05	4,037288	0,08803	3,1091E-05	-0,84937	-0,84949	4,659371	11,91959
1,7	0,461	7,55E-05	4,122034	0,08803	3,4277E-05	-0,84937	-0,84950	4,659371	11,91960
1,8	0,455	5,97E-05	4,223729	0,08803	3,8534E-05	-0,84937	-0,84951	4,659371	11,91961
1,9	0,451	5,11E-05	4,291525	0,08803	4,1663E-05	-0,84937	-0,84953	4,659371	11,91963
2,0	0,449	4,73E-05	4,325424	0,08803	4,3321E-05	-0,84937	-0,84953	4,659371	11,91963
2,1	0,445	4,04E-05	4,39322	0,08803	4,6838E-05	-0,84937	-0,84955	4,659371	11,91965
2,2	0,439	3,2E-05	4,494915	0,08803	5,2655E-05	-0,84937	-0,84957	4,659371	11,91967
2,3	0,435	2,74E-05	4,562712	0,08803	5,6930E-05	-0,84937	-0,84958	4,659371	11,91968
2,4	0,415	1,25E-05	4,901695	0,08803	8,4107E-05	-0,84937	-0,84968	4,659371	11,91978
2,5	0,312	2,25E-07	6,647458	0,08803	0,0006276	-0,84937	-0,85170	4,659371	11,92180
2,6	0,238	1,25E-08	7,901695	0,08803	0,0026597	-0,84937	-0,85916	4,659371	11,92926
2,7	0,125	1,52E-10	9,816949	0,08803	0,02412457	-0,84937	-0,93128	4,659371	12,00138
2,8	0,103	6,46E-11	10,18983	0,08803	0,0370595	-0,84937	-0,96987	4,659371	12,03997
2,9	0,096	4,92E-11	10,30847	0,08803	0,0424837	-0,84937	-0,98516	4,659371	12,05526
3,0	0,090	3,89E-11	10,41017	0,08803	0,0477606	-0,84937	-0,99957	4,659371	12,06967
3,1	0,088	3,6E-11	10,44407	0,08803	0,0496613	-0,84937	-1,00465	4,659371	12,07475
3,2	0,085	3,2E-11	10,49492	0,08803	0,0526553	-0,84937	-1,01255	4,659371	12,08265
3,3	0,081	2,74E-11	10,56271	0,08803	0,0569299	-0,84937	-1,02361	4,659371	12,09371
3,4	0,078	2,43E-11	10,61356	0,08803	0,0603621	-0,84937	-1,03231	4,659371	12,10241
3,5	0,075	2,17E-11	10,66441	0,08803	0,0640012	-0,84937	-1,04136	4,659371	12,11146
3,6	0,071	1,85E-11	10,7322	0,08803	0,0691969	-0,84937	-1,05399	4,659371	12,12409
3,7	0,068	1,65E-11	10,78305	0,08803	0,0733686	-0,84937	-1,0639	4,659371	12,13400
3,8	0,064	1,41E-11	10,85085	0,08803	0,0793247	-0,84937	-1,07771	4,659371	12,14781
3,9	0,061	1,25E-11	10,90169	0,08803	0,0841070	-0,84937	-1,08851	4,659371	12,15861
4,0	0,058	1,12E-11	10,95254	0,08803	0,0891776	-0,84937	-1,09971	4,659371	12,16981
4,1	0,055	9,92E-12	11,00339	0,08803	0,0945540	-0,84937	-1,11131	4,659371	12,18141
4,2	0,052	8,83E-12	11,05424	0,08803	0,1002544	-0,84937	-1,12332	4,659371	12,19342
4,3	0,049	7,85E-12	11,10508	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,14705
4,4	0,045	6,72E-12	11,17288	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
4,5	0,041	5,75E-12	11,24068	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
4,6	0,038	5,11E-12	11,29153	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
4,7	0,035	4,55E-12	11,34237	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
4,8	0,031	3,89E-12	11,41017	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
4,9	0,028	3,46E-12	11,46102	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,0	0,025	3,08E-12	11,51186	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,1	0,022	2,74E-12	11,56271	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,2	0,019	2,43E-12	11,61356	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,3	0,015	2,08E-12	11,68136	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,4	0,012	1,85E-12	11,73220	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,5	0,009	1,65E-12	11,78305	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,6	-0,015	6,46E-13	12,18983	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,7	-0,065	9,18E-14	13,03729	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,8	-0,115	1,30E-14	13,88475	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
5,9	-0,195	5,75E-16	15,24068	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705

6,0	-0,244	8,49E-17	16,07119	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
6,1	-0,259	4,73E-17	16,32542	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
6,2	-0,265	3,74E-17	16,42712	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
6,3	-0,285	1,71E-17	16,76610	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
6,4	-0,298	1,03E-17	16,98644	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705
6,5	-0,303	8,49E-18	17,07119	0,08803	0,1021021	-0,84937	-1,12715	4,659371	12,19705

Логарифмическая диаграмма дает значения равновесных концентраций всех компонентов кислотно-основной системы в зависимости от $-\lg a(H^+)$ и этим выгодно отличается от представления интегральной кривой [7–9], не позволяющей оценить равновесные концентрации частиц [16–22].

Кривые (ряды), приведенные на диаграмме $-\lg a(H^+)$ – C (рис. 2), построены на основании уравнений, в которых концентрации C_{HA} и C_{A^-} являются функцией $-\lg a(H^+)$ (косвенно – величинами $E_{изм}$). При решении их относительно C_{HA} и затем относительно C_{A^-} получают следующие уравнения [1]:

$$C_{HA} = C_0 C_H^+ / (C_H^+ + K_a) = C_0 / (1 + K_a / C_H^+) = C_0 / [1 + 10^{(pH - pK_a)}]; \quad (3)$$

$$C_{A^-} = C_0 K_a / (C_H^+ + K_a) = C_0 / (1 + C_H^+ / K_a) = C_0 / [1 + 10^{(pK_a - pH)}]. \quad (4)$$

Логарифмирование уравнения (3) приводит к уравнению следующего вида:

$$\lg C_{HA} = \lg C_0 - \lg [1 + 10^{(pH - pK_a)}], \quad (5)$$

а уравнения (4) – к выражению

$$\lg C_{A^-} = \lg C_0 - \lg [1 + 10^{(pK_a - pH)}]. \quad (6)$$

Представленная на рис. 1 интегральная кривая титрования смеси двух кислот [6–8] преобразована в логарифмическую диаграмму, которая дает возможность оценить равновесные концентрации частиц $[HCl]$, $[Cl^-]$, $[ClCH_2COOH]$, $[ClCH_2COO^-]$ (уравнения (3)–(6)) во всем диапазоне изменения $p a(H_2M^+)$ – иона лиония. Кроме того, уравнения (5) и (6) с учетом ионной силы и коэффициентов активности по Дэвису могут быть преобразованы для расчетов термодинамических констант диссоциации рассматриваемых кислот в следующие уравнения:

$$pK_1 = pK_{HCl} = p a(H_2M^+) - \lg C_{A1^-} - \lg f_{A^-} + \lg C_0 \quad (7)$$

$$pK_2 = pK_{ClCH_2COOH} = p a(H_2M^+) - \lg C_{A2^-} + \lg f_{A1^-} + \lg C_0 \quad (8)$$

Обычно стандартные электрометрические и другие методы определения констант диссоциации ограничены буферной областью от 25 до 75% нейтрализации [7, 13–19]. Рассчитанные по разработанным уравнениям (6), (7) и (8) величины показателей констант диссоциации $pK_{1,2}$ во

всем диапазоне титрования внесены в колонки 9 и 10 (см. табл. 2).

Рис. 2. Логарифмическая диаграмма для оценки равновесных концентраций всех частиц в ацетоне: ряд 1 – $[HCl]$; ряд 2 – $[Cl^-]$; ряд 3 – $[ClCH_2COOH]$; ряд 4 – $[ClCH_2COO^-]$

Fig. 2. Logarithmic diagram for estimating equilibrium concentrations of all particles in acetone: Row 1 – $[HCl]$; row 2 – $[Cl^-]$; row 3 – $[ClCH_2COOH]$; row 4 – $[ClCH_2COO^-]$

Прикладное значение разработанной концепции заключается в одновременной оценке искомых концентраций всех частиц в рассматриваемой системе [1, 20]. Возможность оценки равновесных концентраций отмеченных частиц в кислотно-основной системе ($HCl + ClCH_2COOH + ГТБА$) (см. рис. 2) показана на следующих примерах:

- 1) объем титранта 1,0 мл; $p a(H_2M^+) = 3,61$; $\lg[HCl] = -1,8097$; $\lg[Cl^-] = -2,0061$; $\lg[ClCH_2COOH] = -1,6809$; $\lg[ClCH_2COO^-] = -9,1374$;
- 2) объем титранта 2,0 мл; $p a(H_2M^+) = 4,32$; $\lg[HCl] = -2,3251$; $\lg[Cl^-] = -1,8097$; $\lg[ClCH_2COOH] = -1,6809$; $\lg[ClCH_2COO^-] = -8,42558$;
- 3) объем титранта 3,0 мл; $p a(H_2M^+) = 10,41$; $\lg[HCl] = -8,4098$; $\lg[Cl^-] = -1,8097$; $\lg[ClCH_2COOH] = -1,6809$; $\lg[ClCH_2COO^-] = -2,34083$;
- 4) объем титранта 4,0 мл; $p a(H_2M^+) = 10,95$; $\lg[HCl] = -8,9522$; $\lg[Cl^-] = -1,8097$; $\lg[ClCH_2COOH] = -1,6809$; $\lg[ClCH_2COO^-] = -1,7984$.

Таким образом, данные табл. 2 и рис. 2 дают представление о равновесных концентрациях всех частиц: $a(H_2M^+)$, $[HCl]$, $[Cl^-]$, $[ClCH_2COOH]$ и $[ClCH_2COO^-]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен стандартный потенциал цепи без переноса (I) по уравнению

$$E_o - \theta pK_a(HClO_4) = E_o^* (\theta = 2.3 \cdot RT / F),$$

позволяющий оценивать активность ионов лиония в неводном растворителе – ацетоне. На основании стандартного потенциала E_o представлены величины $a(H_2Cl^+)$ или $a(ClCH_2COOH_2)^+$ в общем виде ($a(H_2M^+)$) во всем интервале потенциометрического титрования объектов исследования ацетоновым раствором гидроксида тетрабутиламмония.

Разработаны математическая и графическая модели представления логарифмических диаграмм для оценки равновесных концентраций всех частиц в кислотно-основной системе на примере потенциометрического титрования смеси кислот в дифференцирующем растворителе ацетоне, дающие возможность оценки концентраций любых частиц в любой момент титрования.

По данным титрования оценены равновесные концентрации, ионная сила, коэффициенты активности всех участников кислотно-основной системы и показатели термодинамических констант диссоциации хлороводородной и хлоруксусной кислот. Определен признак дифференциации дипольного растворителя ацетон в отношении изучаемых кислот.

Приведены примеры экспресс-определения равновесных концентраций всех частиц в растворе $a(H_2M^+)$, $[HCl]$, $[Cl^-]$, $[ClCH_2COOH]$ и $[ClCH_2COO^-]$, термодинамических констант диссоциации обеих кислот, позволяющих проследить за динамикой изменения соотношений равновесных частиц на всем протяжении кривой титрования смеси сильных и слабых электролитов (см. рис. 2).

Приведенная концепция вполне применима для исследования кислотно-основных взаимодействий смесей сильных и слабых электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Танганов Б.Б. Прикладные аспекты кислотно-основных взаимодействий и моделирование равновесных концентраций в двухкомпонентных смесях кислот // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 3. С. 393–400. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-393-400>
2. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. 1981. 152 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия. 1976. 488 с.
4. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия. 1982. 256 с.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / пер. с англ. Н.Н. Тихомировой; под ред. Я.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. 520 с.
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615116, Российская Федерация. Программа расчета математической модели по восьми параметрам методом многоуровневого моделирования / Б.Б. Танганов, В.Д. Раднаева, В.Е. Крупеникова; заявитель и правообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Восточно-Сибирский государственный технологический университет. № 2010613616; заявл. 15.06.2010; опубл. 09.08.2010. 1 с.
7. Pilarski B., Dobkowska A., Foks H., Michałowski T. Modelling of acid-base equilibria in binary-solvent systems: a comparative study // Talanta. 2010. Vol. 80. Issue 3. P. 1073–1080. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.033>
8. Kropotov V.A. Approximation of potentiometric titration curves by logarithmic functions: factors affecting the accuracy of redox titration // Journal of Analytical Chemistry. 2000. Vol. 55. Issue 2. P. 160–164. <https://doi.org/10.1007/BF02757743>
9. Востоков В.М. Критерии инструментального кислотно-основного титрования растворов электролитов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. N 3. С. 100–106.
10. Крашенинина М.П., Медведевских М.Ю., Неудачина Л.К., Собина Е.П. Оценка точности методов обработки кривых кислотно-основного титрования при потенциометрическом способе фиксации данных // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. N 12. С. 68–72.
11. Acid and base centers: structure and acid-base property // Studies in Surface Science and Catalysis. 1989. Vol. 51. Issue C. P. 27–213. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61046-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61046-0)
12. Kropotov V.A. Approximation of acid-base titration curves by logarithmic functions // Journal of Analytical Chemistry. 1998. Vol. 53. Issue 7. P. 638–640.
13. Fedorov A.A., Shmata T.S. Computer-assisted calculation and graphical presentation of titration curves // Journal of Analytical Chemistry. 2004. Vol. 59. Issue 5. P. 402–406. <https://doi.org/10.1023/B:JAN.0.0000026227.61941.43>
14. Тессман А.В., Иванов А.В. Программа «acid-base calculator» для расчета кислотно-основных равновесий в водных растворах // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2001. Т. 42. N. 1. С. 19–22.
15. Tessman A.B., Ivanov A.V. Computer calculations of acid-base equilibria in aqueous solutions using the acid-base calculator program // Journal of Analytical Chemistry. 2002. Vol. 57. Issue 1. P. 2–7. <https://doi.org/10.1023/A:1013672004064>
16. Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Y.E. Algorithm for calculating the dissociation constants of ampholytes in nonbuffer systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. Vol. 92. Issue 5. P. 922–

926. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>

17. Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E. Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and amphotiles in water solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. Issue 12. P. 2366–2369. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>

18. Meychik N.R., Stepanov S.I., Nikolaeva Yu.I. Calculating the Ionization constant of functional groups of carboxyl ion exchangers // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018. Vol. 92. N 2. P. 265–270. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010156>

19. Rockwood A.L. Meaning and measurability of single-ion activities, the thermodynamic foundations of pH, and the Gibbs free energy for the transfer of ions between dissimilar materials // *ChemPhysChem*.

2015. Vol. 16. Issue 9. P. 1978–1991. <https://doi.org/10.1002/cphc/201500044>

20. Tanganov B.B., Alekseeva I.A. A Method for Calculation of the Acid-Base Equilibria in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. Issue 6. P. 1149–1151. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060243>

21. Levanov A.V., Gurbanova U.D., Isaikina O.Y., Lunin V.V. Dissociation constants of hydrohalic acids HCl, HBr, and HI in aqueous solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019. Vol. 93. Issue 1. P. 93–101. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010187>

22. Lysova S.S., Zevatskii Y.E., Demidov E.V., Novoselov N.P. Densimetric study of protolytic equilibria in aqueous electrolyte solutions // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85. Issue 4. P. 781–785. <https://doi.org/10.1134/S1070363215040015>

REFERENCES

1. Tanganov BB. Applied aspects of acid-base interactions and modelling equilibrium concentrations in two-component acid mixtures. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(3):393–400. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-393-400>

2. Aleksandrov VV. *Acidity of non-aqueous solutions*. Khar'kov: Vishcha shkola: 1981; 152 p. (In Russian)

3. Izmailov NA. *Electrochemistry of solutions*. Moscow: Khimiya; 1976. 488 p. (In Russian)

4. Kreshkov A.P. *Analytical chemistry of non-aqueous solutions*. Moscow: Khimiya; 1982. 256 p. (In Russian)

5. Weissberger A, Proskauer E, Riddick J, Toops E. *Organic solvents. Physical properties and methods of purification*. New York-London, Interscience Publ., 1955 (Russ. ed.: Vaisberger A, Proskauer E, Riddik Dzh, Tups E. *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochistki*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1955. 520 p.)

6. Tanganov BB, Radnaeva VD, Krupennikov VE. Program for calculating the eight parameters mathematical model by the multilevel modeling method. State registration Certificate of a Computer Program no. 2010615116, Russian Federation. Registered in the Register of Computer Programs 09.08.2010.

7. Pilarski B, Dobkowska A, Foks H, Michalowski T. Modelling of acid-base equilibria in binary-solvent systems: a comparative study. *Talanta*. 2010;80(3):1073–1080. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.033>

8. Kropotov VA. Approximation of potentiometric titration curves by logarithmic functions: factors affecting the accuracy of redox titration. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(2):160–164. <https://doi.org/10.1007/BF02757743>

9. Vostokov VM. Criteria of acid-base instrumental titration of electrolyte solutions. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo = Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*.

2009;3:100–106. (In Russian)

10. Krasheninina MP, Medvedevskikh MYu, Neudachina LK, Sobina EP. Evaluation of the accuracy of the methods of processing acid-base titration curves in case of potentiometric method of data recording. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov = Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2012;78(12):68–72. (In Russian)

11. Acid and base centers: structure and acid-base property. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1989;51(C):27–213. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61046-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61046-0)

12. Kropotov VA. Approximation of acid-base titration curves by logarithmic functions. *Journal of Analytical Chemistry*. 1998;53(7):638–640.

13. Fedorov AA, Shmata TS. Computer-assisted calculation and graphical presentation of titration curves. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004;59(5):402–406. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000026227.61941.43>

14. Tessman AB, Ivanov AV. “Acid-base calculator” program for calculating acid-base equilibria in aqueous solutions. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya*. 2001;42(1):19–22. (In Russian)

15. Tessman AB, Ivanov AV. Computer calculations of acid-base equilibria in aqueous solutions using the acid-base calculator program. *Journal of Analytical Chemistry*. 2002;57(1):2–7. <https://doi.org/10.1023/A:1013672004064>

16. Lysova SS, Skripnikova TA, Zevatskii YE. Algorithm for calculating the dissociation constants of amphotiles in nonbuffer systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(5):922–926. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>

17. Lysova SS, Skripnikova TA, Zevatskii YuE. Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and amphotiles in water solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(12):2366–2369. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>

18. Meychik NR, Stepanov SI, Nikolaeva Yul. Calculating the Ionization constant of functional groups of

carboxyl ion exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(2):265–270. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010156>

19. Rockwood AL. Meaning and measurability of single-ion activities, the thermodynamic foundations of pH, and the Gibbs free energy for the transfer of ions between dissimilar materials. *ChemPhysChem*. 2015; 16(9):1978–1991. <https://doi.org/10.1002/cphc/201500044>

20. Tanganov BB, Alekseeva I.A. A Method for calculating the acid-base equilibria in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(6):1149–1151. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060243>

doi.org/10.1134/S0036024417060243

21. Levanov AV, Gurbanova UD, Isaikina OY, Lunin VV. Dissociation constants of hydrohalic acids HCl, HBr, and HI in aqueous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019;93(1):93–101. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010187>

22. Lysova SS, Zevatskii YE, Demidov EV, Novoselov NP. Densimetric study of protolytic equilibria in aqueous electrolyte solutions. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015;85(4):781–785. <https://doi.org/10.1134/S1070363215040015>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Танганов Борис Бадмаевич,

д.х.н., профессор,
ведущий научный сотрудник отдела
организации научных исследований,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40а,
Российская Федерация,
✉ e-mail: tanganov@rambler.ru

Заявленный вклад автора

Танганов Б.Б. выполнил экспериментальную работу, обобщил полученные результаты и написал рукопись. Автор имеет на статью исключительные авторские права и несет ответственность за плагиат.

Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 01.10.2020.
Одобрена после рецензирования 15.12.2020.
Принята к публикации 28.02.2021.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Boris B. Tanganov,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Leading Researcher;
East Siberian State University of Technology
and Management,
40a, Kluchevskaya St., Ulan-Ude, 670013,
Russian Federation,
✉ e-mail: tanganov@rambler.ru

Contribution of the author

Boris B. Tanganov carried out the experimental work, analyzed the experimental results and prepared the text of the manuscript. Author has exclusive author's right and bear responsibility for plagiarism.

The final manuscript has been read and approved by the author.

Conflict interests

Author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by the author

The article was submitted 01.10.2020.
Approved after reviewing 15.12.2020.
Accepted for publication 28.02.2021.