

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИКОЛИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2020 г. А. И. Лыткин<sup>а</sup>, В. В. Черников<sup>а</sup>, О. Н. Крутова<sup>а,\*</sup>, Е. Д. Крутова<sup>а</sup><sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

\*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.

После доработки 22.05.2020 г.

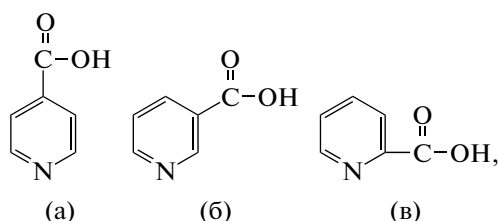
Принята к публикации 25.05.2020 г.

Измерены теплоты растворения кристаллической пиколиновой кислоты в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

**Ключевые слова:** кислота, пиколиновая кислота, калориметрия, энтальпия, растворы

**DOI:** 10.31857/S004445372012016X

Пиридинмонокарбоновые кислоты (пиколиновая (в), никотиновая (б) и изоникотиновая кислоты (а)):



обладающие весьма интересными фармацевтическими свойствами образуют важную группу антигельминтных препаратов и витаминов [1]. Эти соединения полезны для организма человека и участвуют в ряде важных биохимических процессов [2]. Например, никотиновая кислота превращается в никотинамидадениннуклеотид, который служит промежуточным продуктом в процессах двухэлектронного переноса в организме [3]. Пиридинкарбоновые кислоты могут взаимодействовать с ионами ряда металлов, присутствующих в организме человека [2]. Биологическое значение пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот, и в особенности, их комплексов описано в [4–9]. Очевидна биохимическая значимость протолитических равновесий, особенно при изучении транспортных функций никотиновой кислоты. Проникновение витамина РР через липопротеидную мембрану осуществляется в основном по диффузионному механизму при наличии градиента концентраций молекулярной формы никотиновой кислоты, превращающейся в никотинат-ион при рН внутриклеточной среды [10].

В литературе имеются надежные данные по константам ионизации кислоты [11–22]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации кислоты, полученные разными авторами, мы пересчитали величины  $pK_1$  и  $pK_2$  на нулевую ионную силу.

Пересчет констант диссоциации кислоты на нулевую ионную силу был выполнен по уравнению Дэвис [23] (для  $I < 0.5$ ):

$$pK^0 = pK^c + \Delta Z^2 [I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.2I], \quad (1)$$

и по уравнению (для  $I > 0.5$ ):

$$pK^0 = pK^c + \Delta Z^2 [I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) - 0.05I] - \delta I, \quad (2)$$

где  $pK^c$  и  $pK^0$  – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C;  $\delta$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации кислоты определяли также графическим методом [24]:

$$pK^c = pK^0 - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta I. \quad (3)$$

После обработки литературных данных – констант ступенчатой диссоциации в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации можно принять при

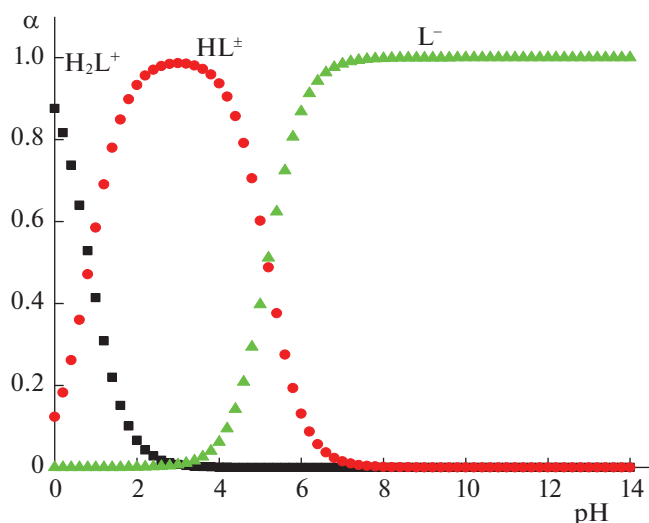


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе пиколиновой кислоты при 298.15 К.

298.15 К:  $pK_1^0 = 0.85 \pm 0.03$ .  $pK_2^0 = 5.18 \pm 0.05$ . На рис. 1 представлена диаграмма равновесий в водном растворе пиколиновой кислоты, построенная на основании расчетов равновесного состава растворов кислоты при различных значениях рН с использованием программы KEV [25].

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования пиколиновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения кислоты в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

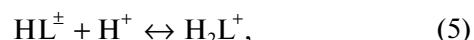
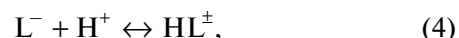
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пиколиновую кислоту, приобретенную в SIGMA-ALDRICH (содержание основного вещества 99.0%) без дальнейшей очистки. Растворы кислоты готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением опыта. Бескарбонатный раствор КОН и растворы  $HNO_3$  приготавливали из реактивов марки “х.ч.” по обычной методике [26]. Работу калориметрической установки [27] проверяли по общепринятому калориметрическому стандарту – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения КСl(кр.) в воде  $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль с наи-

более надежными литературными данными [28] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протонирование анионной формы кислоты ( $L^-$ ) осуществляется по двум ступеням:



где  $HL^\pm$  – цвиттер-ионная форма,  $H_2L^+$  – катионная, протонированная аминогруппа,  $L^-$  – анионная форма, ионизированная карбоксильная группа.

Стандартные энтальпии образования раствора пиколиновой кислоты при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(HL^\pm, \text{p-p}, nH_2O, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(HL^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{sol}H(HL^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\Delta_f H^\circ(H_2L, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) = -343.8 \pm 1.8$  кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллической пиколиновой кислоты [29, 30];  $\Delta_{sol}H(HL^\pm, 298.15 \text{ K})$  – теплота растворения кислоты при различных разведениях (табл. 1).

Энтальпии образования кислоты в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования гипотетически недиссоциированной молекулы кислоты при конечных разведениях в водном растворе находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(HL^\pm, \text{p-p}, nH_2O, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(HL^\pm, \text{p-p}, nH_2O, 298.15 \text{ K}) + \\ + \alpha_1 \Delta_{dis}H_1^\circ - \alpha_2 \Delta_{dis}H_2^\circ, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – доли частиц  $H_2L^+$  и  $L^-$  соответственно;  $\Delta_{dis}H_1^\circ$  и  $\Delta_{dis}H_2^\circ$  – энтальпии ступенчатой диссоциации кислоты, определены в нашей лаборатории ранее:  $\Delta_{dis}H_1^\circ = 13.61 \pm 0.36$  кДж/моль,  $\Delta_{dis}H_2^\circ = 2.02 \pm 0.25$  кДж/моль. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы KEV [25]. Он показал, что доли частиц  $HL^\pm$  и  $L^-$  составляют не более  $3 \times 10^{-3}$  и  $5 \times 10^{-7}$  соответственно. Таким образом, суммарный вклад второго и третьего слагаемых в правой части уравнения (7) не превышает 0.03 кДж/моль

**Таблица 1.** Энтальпии растворения пиколиновой кислоты в воде при 298.15 К (кДж/моль)

Масса навески, г	$m \times 10^3$ , моль HL <sup>±</sup> /1000 г H <sub>2</sub> O	$N$ , моль H <sub>2</sub> O/моль HL <sup>±</sup>	$\Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p},$ $n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p},$ $n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.},$ $\text{недисс. } 298.15 \text{ K})$
0.0064	0.6600	44985	16.02 ± 0.25*	359.82	360.1
0.0072	0.7425	39986	16.01	359.81	360.1
0.0085	0.8765	33871	16.03	359.83	360.1
0.0115	1.1859	25035	16.02	359.82	360.1
0.0169	1.7428	17036	16.11	359.91	360.2
0.0203	2.0935	14182	16.18	359.98	360.2
0.0335	3.4548	8594	16.21	360.01	360.3
0.0437	4.5067	6588	16.23	360.03	360.3
0.0539	5.5586	5341	16.32	360.13	360.4
0.0605	6.2392	4759	16.40	360.20	360.5
0.0705	7.2705	4084	16.53	360.33	360.6
0.0805	8.3018	3576	16.55	360.35	360.6
0.0912	9.4053	3157	16.65	360.45	360.7
0.0963	9.9312	2990	16.68	360.48	360.7

\* Погрешность в тепловых эффектах растворения кислоты в воде.

и практически не изменяется в исследуемой области концентраций, поэтому этими вкладами можно пренебречь.

Стандартную энтальпию образования кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (7) на нулевое значение моляльности раствора  $m$ . Точки в координатах  $-\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс. } 298.15 \text{ K}) - m$  удовлетворительно укладывались на прямую.

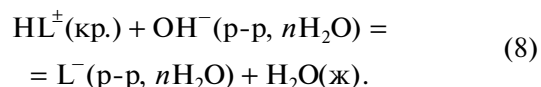
В результате по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -360.04 \pm 1.8 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартные энтальпии образования частиц (H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>, L<sup>-</sup>) в водном растворе определяли, используя данные о стандартных энтальпиях образования кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии и значения ступенчатых энтальпий диссоциации кислоты.

Для независимого определения стандартной энтальпии образования частицы L<sup>-</sup> и других продуктов диссоциации пиколиновой кислоты в водном растворе использовали следующую методику. Была проведена серия опытов по определению энтальпий растворения кислоты в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить схемой:



Надежность такой схемы растворения подтверждается диаграммой равновесий в водном растворе пиколиновой кислоты. На рис. 1 можно видеть, что при pH > 6.5 преобладают частицы L<sup>-</sup>. В условиях нашего эксперимента значение pH было значительно выше, так как брался двойной избыток щелочи. Расчет показал, что полнота

**Таблица 2.** Энтальпии растворения пиколиновой кислоты в растворе КОН при различных концентрациях и  $T = 298.15 \text{ K}$  (кДж/моль)

Масса навески, г	$c_{\text{KOH}}^\circ$ , моль/л	$\Delta_{\text{sol}}H$
0.0212	0.007535	116.13 ± 0.27
0.0213		116.21 ± 0.25
0.0212		116.05 ± 0.28
0.0412	0.01507	118.07 ± 0.25
0.0412		117.99 ± 0.26
0.0414		118.02 ± 0.25
0.0601	0.02260	119.95 ± 0.25
0.0600		119.89 ± 0.27
0.0602		119.98 ± 0.26

**Таблица 3.** Стандартные энтальпии образования пиколиновой кислоты продуктов ее диссоциации в водных растворах (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \pm 1.8$
HL <sup>±</sup>	крист.	343.8
HL <sup>±</sup>	р-р, H <sub>2</sub> O, гип. недисс.	362.1
H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	р-р, H <sub>2</sub> O, гип. недисс.	360.1
L <sup>-</sup>	р-р, H <sub>2</sub> O	346.5

протекания реакции (8) составляла не менее 99.9% для всех калориметрических опытов. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Поскольку в реакции (8) разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов  $\Delta Z^2 = 0$ , тепловые эффекты растворения кислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [24]:

$$\Delta_f H_{(8)} = \Delta_f H_{(8)}^\circ + iI, \quad (9)$$

где  $\Delta_f H_{(8)}$  и  $\Delta_f H_{(8)}^\circ$  – тепловые эффекты процесса (8) при конечном и нулевом значениях ионной силы;  $i$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

Используя полученные величины  $\Delta_f H_{(8)}^\circ$  и значения  $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$ , рекомендованные справочником [31], рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{р-р, H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{р-р H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (10)$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL<sup>±</sup> в стандартном гипотетическом недиссоциированном состоянии рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^+, \text{р-р, H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{р-р, H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (11)$$

Стандартную энтальпию образования частицы H<sub>2</sub>L находили по соотношению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{р-р, H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р, H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (12)$$

Значения стандартных энтальпий образования пиколиновой кислоты и продуктов ее диссо-

циации в водном растворе являются ключевыми величинами в термодинамике этих соединений, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах, содержащих данные соединения (табл. 3).

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть) проект № FZZW-2020-0009.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vargova Z., Zeleok V., Cisaova I., Gyoryova K. // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 423. P. 149.
2. *Textbook of Biochemistry with Clinical Correlations.* J.L. York in: *Delvin T.M.* (Ed.). New York: Wiley, 1992. P. 135.
3. Kiec-Kononowicz K., Szymaska E. // *II Farmaco.* 2003. V. 57. P. 909.
4. Wang W., Basinger A., Shane B. et al. // *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* 2001. V. 280. P. 540.
5. Berg I., Potter B.V.L., Mayr G.W., Guse A.H. // *J. Cell Biol.* 2000. V. 150. P. 581.
6. Sulanç M., Emre I. // *J. Appl. Entomol.* 2000. V. 124. P. 151.
7. Ahrén B. // *Acta. Physiol. Scand.* 2001. V. 171. P. 161.
8. Koczko P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 655. P. 89.
9. Jakusch T., Gajda-Schranz K., Kiss T. // *J. Inorg. Biochem.* 2006. V. 100. P. 1521.
10. Спиринцев В.Б. Обогащение пищевых продуктов витаминами и минеральными веществами. Наука и технология. Новосибирск: Изд-во Сиб. ун-та, 2005.
11. Paula M., Meier M., Szpoqanicz B. // *J. Coord. Chem.* 1999. V. 46. P. 491.
12. Halle J.-C., Lelievre J., Nerrier F. // *Can. J. Chem.* 1996. V. 74. P. 613.
13. Asuero A., Navas M., Recamales A., Herrador M. // *Microchim. Acta.* 1986. P. 395.
14. Chiacchierioni E. // *Ann. Chim. (Rome).* 1977. V. 67. P. 547.
15. Lubes V. // *J. Sol. Chem.* 2005. V. 34. P. 899.
16. Kiss E., Petrohan K., Sanna D., Garriba E. // *Polyhedron.* 2000. V. 19. P. 55.
17. Loring J., Karlsson M., Fawcett W., Casey W. // *Geochim. Cosmo. Acta.* 2000. V. 64. P. 4115.
18. Gelb R., Alper J. // *J. Chem. Eng. Data.* 1998. V. 43. P. 383.
19. Ignaczak M., Andrijewski G. // *Pol. J. Chem.* 1995. V. 69. P. 716.
20. Jons O., Johansen E. // *Inorg. Chim. Acta.* 1988. V. 151. P. 129.
21. Seleim M., Idriss K. // *Analyst.* 1987. V. 112. P. 1685.
22. Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А. // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 5. С. 892.
23. Davies C. // *J. Chem. Soc.* 1938. P. 2093.

24. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
25. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200.
26. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
27. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К.* // *Журн. общ. химии*. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811.
28. *Archer D.G.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
29. *Губарева А.И., Бухтоярова И.А., Герасимов П.А., Гаджиев С.Н.* // *Журн. прикл. химии*. 1990. Т. 63. С. 448.
30. *Рибейру да Силва* // *J. Chem. Thermodyn.* 1998. V. 30. № 7. P. 869.  
<https://doi.org/10.1006/jcht.1998.0353>
31. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.