



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,  
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ

Кафедра загальної та харчової хімії

## **Хімічні основи харчових технологій. Аналітична хімія**

### **МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до самостійної роботи та виконання завдань на розв'язання задач і  
побудову діаграм з використанням електронних таблиць Excel

для студентів напрямку підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія»  
піднапрямку «Харчова інженерія»

### **Модуль «Кислотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії»**



Харків 2013

Затверджено на засіданні кафедри загальної і харчової хімії  
Протокол № 13 від 25.03.2013 р.

Обговорено й ухвалено на засіданні НМК НН ІХТБ ХДУХТ  
Протокол № 4 від 18.04.2013 р.

Рецензент: доц., канд. техн. наук Упатова О.І.

## Зміст

Зміст.....	3
Прийняті позначення.....	4
1 Загальні рекомендації до самостійної роботи за модулем «Кислотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії».....	5
2 Теоретичні матеріали і приклади розв’язання типових задач.....	6
Розрахунок рН розчинів сильних кислот і основ.....	10
Розрахунок рН розчинів слабких кислот.....	13
Розрахунок рН розчинів слабких основ.....	15
Розрахунок рН сумішей кислот і основ.....	17
Розрахунок рН поліпротонних протолітів.....	19
Розрахунок рН неводних розчинів кислот і основ.....	19
Розрахунок рН розчинів амфолітів.....	24
Розрахунок рН буферних розчинів.....	27
3 Графічні методи опису кислотно-основних рівноваг.....	33
3.1 Діаграми розподілу $\alpha$ – рН.....	34
Побудова діаграми розподілу для одноосновної кислоти.....	34
Побудова діаграми розподілу для двоосновної кислоти.....	36
Використання електронних таблиць Excel для визначення розподілу різних форм кислот залежно від рН.....	39
3.2 Концентраційно-логарифмічні діаграми (КЛД).....	46
Побудова КЛД для одноосновної кислоти.....	46
Побудова КЛД для двоосновної кислоти.....	50
4 Задачі.....	55
Додатки.....	58
Список рекомендованої літератури.....	61

## Прийняті позначення

A, B, C, ..., F – речовини (елементи, іони, сполуки)

$m$  – маса речовини, г

$V$  – об'єм розчину,  $\text{дм}^3$  або  $\text{см}^3$  (для водних розчинів – л або мл)

$M(A)$  – молярна маса речовини A, г/моль

$\rho$  – густина,  $\text{г/см}^3$

$n$  – кількість речовини, моль

$\alpha$  – мольна частка ( $\alpha$ -коефіцієнт)

$\omega$  – масова частка

$f$  – фактор еквівалентності

$c(A)$  – молярна концентрація (молярність) речовини A, моль/ $\text{дм}^3$  або моль/л

$c(fA)$  – молярна концентрація еквівалента речовини A, моль/ $\text{дм}^3$  або моль/л

$\mu$  – іонна сила розчину

[A], [B], [C] ..., [F] – рівноважні концентрації речовин

$a(A)$  – активність речовини A, моль/ $\text{дм}^3$  або моль/л

$\gamma_A$  – коефіцієнт активності речовини A

## **1 Загальні рекомендації до самостійної роботи за модулем «Кисотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії»**

Самостійна робота студентів є однією з форм навчального процесу і суттєвою його частиною, це така навчальна діяльність студента, яка планується, виконується за завданням, під методичним керівництвом і контролем викладача, але без його прямої участі. Згідно з робочою програмою дисципліни «Хімічні основи харчових технологій. Аналітична хімія», розробленої на основі галузевого стандарту вищої освіти України відповідно до вимог освітньо-професійної програми підготовки бакалаврів напряму «Харчові технології та інженерія» піднапряму «Харчова інженерія» за освітньо-кваліфікаційним рівнем «Бакалавр», на самостійну роботу за модулем «Кисотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії» студентам денної форми навчання відведено 8 год., заочної – 10 год.

До самостійної роботи за модулем «Кисотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії» включено завдання репродуктивного рівня:

- опрацювання лекційного матеріалу;
- самостійне вивчення теоретичних питань модулю;
- написання конспекту;
- виконання завдань на розв'язання задач і побудову діаграм з використанням електронних таблиць Excel;
- виконання контрольних завдань;
- підготовка до виконання завдань лабораторного практикуму.

Дані методичні вказівки написані як керівництво самостійною роботою студентів над виконанням завдань на розв'язання задач і побудову діаграм з використанням електронних таблиць Excel модулю «Кисотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії», вони містять необхідні рекомендації, теоретичний матеріал і приклади розв'язання типових задач на розрахунки рН і використання графічних методів для опису кислотно-основних рівноваг, задачі, необхідні додатки, список рекомендованої літератури.

Відмітимо, що виконання завдань на розв'язання задач і побудову діаграм є активною формою самостійної роботи студентів та контролю їх знань. Саме завдяки йому забезпечується більш глибоке та повне засвоєння теоретичного матеріалу модулю «Кисотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії», у студентів розвивається аналітичне мислення, виробляються вміння самостійного використання набутих знань для вирішення практичних завдань.

## 2 Теоретичні матеріали і приклади розв'язання типових задач

Поняття «кислота» й «основа» сформувалися у XVII столітті, але зміст цих термінів неодноразово переглядався. Існує декілька теорій кислот і основ.

Першою була *теорія електролітичної дисоціації*, розроблена Ареніусом С. і Оствальдом В. (1887 р.). Згідно з нею *кислотою* називали електронейтральну речовину, яка під час розчинення у воді дисоціює з утворенням гідроген-йону  $H^+$ , а *основою* – речовину, яка дисоціює з утворенням гідроксид-йону  $OH^-$ .

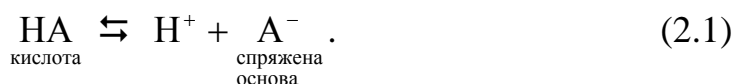
Уявлення теорії Ареніуса-Оствальда для багатьох водних та неводних розчинів були непридатними. Так, у бензолних розчинах хлоридної кислоти не виявлено ніяких йонів, у тому числі і гідроген-йонів, але метали у цих розчинах розчинялися з виділенням газуватого водню, кислотно-основні індикатори змінювали своє забарвлення таким же чином, як і під дією кислот та ін., тобто, не зважаючи на відсутність гідроген-йонів, розчини виявляли властивості кислот. Недоліки теорії Ареніуса-Оствальда проявляли себе і у випадках застосування її до водних розчинів деяких сполук. Наприклад, солі слабких кислот у водних розчинах проявляли властивості основ ( $Na_2CO_3$ ,  $KCN$ ,  $Na_3PO_4$  та ін.), а кислі солі багатоосновних кислот досить часто виступали як кислоти ( $NaH_2PO_4$ ,  $KHSO_4$  та ін.). Ця теорія не змогла повністю відповісти на запитання про причину прояву кислотних та основних властивостей речовин під час їхнього розчинення у різних (насамперед, неводних) розчинниках.

Інтенсивний розвиток вчення про будову атома (поч. XX ст.) став поштовхом до подальшого розвитку теорії кислот і основ. Було встановлено, що гідроген-йон має дуже малий розмір ( $r_{H^+} = 10^{-6}$  нм) і тому не може самостійно існувати в середовищі розчинника. Завдяки своїй надто сильній поляризуючій дії він проникає в електронні оболонки атомів, які входять до складу розчинника, й утворює складні йони. Враховуючи такі особливості взаємодії йону  $H^+$  (протону), Бренстед і Лоурі у 1923 р. запропонували нову теорію кислот та основ, в основі якої лежить уявлення про те, що речовина, яка розчиняється, хімічно взаємодіє з розчинником, і ця взаємодія полягає в переході протонів від однієї частинки до іншої. Процес переходу протона від однієї речовини до іншої називають *протолізом*. Речовини, які здатні віддавати або приєднувати протон (йон  $H^+$ ), називають *протолітами*. Саме тому теорію Бренстеда-Лоурі називають *протолітичною теорією*. За цією теорією *кислотами* називають речовини, здатні віддавати протон, *основами* – речовини,

здатні приєднувати протон. Отже бачимо, що згідно з цим визначенням коло речовин, які називають кислотами, значно розширилося. До кислот стали відносити такі частинки, як  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  та ін., до основ –  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  та ін.

Усі реакції кислотно-основної взаємодії – це оборотний процес переносу протону від кислоти до основи. Віддаючи протон, кислота перетворюється у *спряжену з нею* основу, а основа, приймаючи протон, перетворюється у *спряжену з нею* кислоту. При цьому слабкій кислоті відповідає сильна основа, і навпаки.

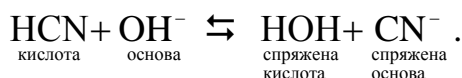
Члени кожної кислотно-основної пари називають **спряженими кислотою і основою**:



Рівняння рівноваги між спряженими кислотою і основою, які називається **спряженою кислотно-основною парою**, записується такими чином:



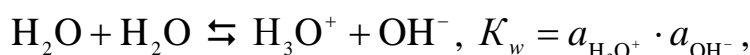
Наприклад,



Таким чином, на відміну від теорії Ареніуса-Оствальда, за протолітичною теорією при взаємодії кислоти і основи завжди утворюється нова кислота і нова основа.

Сполуки, що можуть бути і кислотами, і основами, називають **амфіпротними** або **амфолітами**. Амфолітами є вода, більшість продуктів дисоціації багатоосновних кислот, які можуть віддавати протон, проявляючи властивості кислоти, і приєднувати протон, проявляючи властивості основи.

Дослідженням електропровідності та іншими методами було показано, що амфіпротні розчинники дисоційовані дуже незначною мірою. Наприклад, вода дисоціює за схемою:



де  $K_w$  – йонний добуток води.

Реакції такого типу називають **реакціями автопротолізу**, константи рівноваг цих реакцій – **константами автопротолізу**. Відмітимо, що константи автопротолізу є дуже важливими термодинамічними характеристиками розчинника і залежать від температури й іонної сили.

В аналітичній хімії найчастіше користуються водними розчинами, тому розглянемо поведінку протолітів у водних розчинах. Протоліз кислоти НА, яка є донором протонів, описують рівнянням **кислотного протолізу**:



Константу рівноваги цього процесу називають **константою кислотності** й позначають  $K_{a,\text{HA}}$  (з англ. *acid* – кислота).

Протоліз основи В, яка є акцептором протонів, описують рівнянням **основного протолізу**:



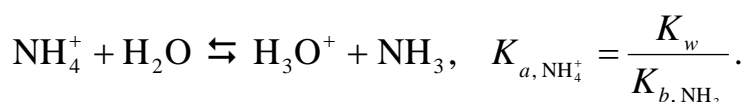
Константу цього процесу називають **константою основності** й позначають  $K_{b,\text{B}}$  (з англ. *base* – основа).

Константи кислотності й основності характеризують силу кислот і основ: чим більше їхнє числове значення, тим сильнішою кислотою або основою є даний протоліт. Для характеристики кислоти або спряженої з нею основи достатньо знати значення однієї константи, друге можна розрахувати. Для водного розчину спряженої кислотно-основної пари НА і А<sup>-</sup> (2.1):

$$K_{a,\text{HA}} \cdot K_{b,\text{A}^-} = K_w \quad \dots\dots(2.4)$$

**Приклад 1.** Розрахувати, чому дорівнює константа кислотності йона NH<sub>4</sub><sup>+</sup>?

*Розв'язання*



Величини  $K_w$  і  $K_{b,\text{NH}_3}$  дорівнюють  $1,0 \cdot 10^{-14}$  та  $1,76 \cdot 10^{-5}$  відповідно. Отже, константа кислотності йона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> дорівнює:

$$K_{a,\text{NH}_4^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

*Відповідь:*  $K_{a,\text{NH}_4^+} = 5,68 \cdot 10^{-10}$ .

Якщо у протоліта є декілька протонів, які він здатний віддавати, його називають **поліпротонним** (багатопротонним). Середні та слабкі протоліти віддають протони ступінчасто, це описується декількома константами протонізації.



**Приклад 2.** Які властивості, основні чи кислотні, переважають у гідрогенкарбонат-іона? ( $K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_{a, \text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ).

*Розв'язання*

Гідрогенкарбонат-іон може виявляти властивості як кислоти, так і основи. Запишемо рівняння відповідних рівноваг і вирази їх констант:



$$K_{a, \text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$



$$K_{b, \text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-8}.$$

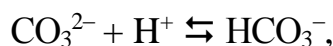
Оскільки величина константи основності гідрогенкарбонат-йону більша за величину його константи кислотності, цей іон має більш виражені основні властивості.

*Відповідь:* у гідрогенкарбонат-йона переважають основні властивості.

**Приклад 3.** Порівняти силу основ  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{HCO}_3^-$  у водних розчинах солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{NaHCO}_3$ .

*Розв'язання*

Обидва аніони вступають у протолітичну взаємодію як основи:



Обчислимо їхні константи основності (згідно з формулою (2.4)):

$$K_{b, \text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_w}{K_{a, \text{HCO}_3^-}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{b, \text{HCO}_3^-} = \frac{K_w}{K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,22 \cdot 10^{-8}.$$

Оскільки величина константи основності карбонат-йона є більшою за величину константи основності гідрогенкарбонат-йона, то карбонат-йон є більш сильною основою, ніж гідрогенкарбонат-йон.

*Відповідь:* карбонат-йон є більш сильною основою, ніж гідрогенкарбонат-йон.

Кисотно-основні рівноваги є частковим випадком рівноваги у гомогенному середовищі, тому розрахунки рівноважних концентрацій компонентів реакції проводяться за законом діючих мас (ЗДМ) та рівнянням матеріального балансу.

**Приклад 4.** Обчислити рівноважну концентрацію карбонат-йона в 0,1 М водному розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при рН 5,0.

*Розв'язання*

У водному 0,1 М розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$c(\text{Na}^+) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Під час підкислення розчину йон  $\text{CO}_3^{2-}$  вступає у конкуруючу реакцію з йонами  $\text{H}^+$ , тому

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

У довіднику знайдемо потрібні величини констант кислотності:

$$K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}, \quad K_{a, \text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Мольну частку карбонат-іона обчислимо, зважаючи, що при рН=5,0 концентрація  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} + 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5} + (1 \cdot 10^{-5})^2} = 2,07 \cdot 10^{-7}.$$

Отже,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \cdot 2,07 \cdot 10^{-7} = 2,07 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

*Відповідь:* рівноважна концентрація карбонат-йона в 0,1 М водному розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при рН 5,0 дорівнює  $2,07 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

**Розрахунок рН розчинів сильних кислот і основ.** Сильними у водному розчині є всі галогенові, за виключенням HF, кислоти, хлорна кислота, нітратна кислота та ін. У водних розчинах сильних кислот рівновагу протолітичної реакції (2.2) цілком зміщено праворуч. Оскільки у розчинах сильних кислот відбувається практично повна дисоціація, то концентрація гідроген-іонів в них дорівнює концентрації кислоти ( $[H^+] = c_{HA}$ ), а концентрація аніону цієї кислоти не залежить від кислотності розчину.

Сильними основами є водні розчини гідроксидів лужних та лужно-земельних металів (KOH, NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub> та ін.). Оскільки вони також дисоційовані майже націло, у розчинах сильних основ типу NaOH концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації відповідного гідроксиду ( $[OH^-] = c_{MOH}$ , де M – лужний метал).

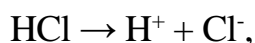
**Приклад 5.** Водний розчин хлоридної кислоти має рН = 2,4. Обчислити молярну концентрацію кислоти.

*Розв'язання*

За величиною рН обчислимо концентрацію гідроген-іонів:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,4} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{0,6} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Водний розчин HCl є розчином сильної кислоти, тому



$$c(HCl) = [H^+],$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,4} = 0,004 \text{ моль/л.}$$

Отже, концентрація хлоридної кислоти дорівнює 0,004 моль/л.

*Відповідь:*  $c(HCl) = 0,004$  моль/л.



Для розрахунків величин рН розчинів використовують значення молярних концентрацій речовин, що містяться в них (одиниці вимірювання: моль/дм<sup>3</sup>, для водних розчинів – моль/л). Якщо концентрацію речовини у розчині представлено в інший спосіб (наприклад, у вигляді масової концентрації, відсоткового вмісту тощо), то слід зробити відповідний перерахунок заданої концентрації на молярну.

**Приклад 6.** Обчислити рН 0,01 М водного розчину КОН.

*Розв'язання*

Водний розчин КОН є розчином сильної основи:



$$[\text{OH}^-] = c(\text{KOH}) = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2;$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - 2 = 12.$$

*Відповідь:* величина рН 0,01 М водного розчину КОН дорівнює 12.

Зауважимо, що подібні до наведених у прикладах 5 і 6 розрахунки можна проводити лише за умови, що в розчині немає інших донорів протонів або їх можна не враховувати. Так, у достатньо концентрованих розчинах сильних кислот ( $c \geq 1 \cdot 10^{-5}$  М) на протони, що утворюються внаслідок дисоціації води, можна не зважати. У менш концентрованих розчинах дисоціацію води слід враховувати.

**Приклад 7.** Розрахувати рН  $1,00 \cdot 10^{-8}$  М водного розчину хлоридної кислоти.

*Розв'язання*

Хлоридна кислота у водних розчинах є сильною кислотою, але її концентрація за умовами задачі менша, ніж  $1,00 \cdot 10^{-6}$  М, тому під час розв'язання слід ураховувати дисоціацію води. Для цього запишемо рівняння електронейтральності:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-],$$

де рівноважна концентрація гідроген-йонів складається з тих гідроген-йонів, що утворюються внаслідок йонізації хлоридної кислоти, та тих гідроген-йонів, що утворюються внаслідок дисоціації води (це виражається першою та другою складовою у правій частині рівняння).

З рівняння електронейтральності виразимо рівноважну концентрацію гідроксид-йонів:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - [\text{Cl}^-].$$

Оскільки хлоридна кислота у водних розчинах є сильною кислотою, то рівноважна концентрація хлорид-іонів дорівнюватиме концентрації хлоридної кислоти, тобто

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{HCl}}.$$

З урахуванням цього рівноважна концентрація гідроксид-іонів дорівнюватиме:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - c_{\text{HCl}}.$$

Знайти величину рівноважної концентрації гідроген-іонів можна шляхом розв'язання квадратного рівняння, одержаного з йонного добутку води таким чином:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \cdot ([\text{H}^+] - c_{\text{HCl}}),$$

$$[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HCl}} \cdot [\text{H}^+] - K_w = 0.$$

Підставимо відомі дані й розв'яжемо рівняння відносно  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+]^2 - 1,00 \cdot 10^{-8} \cdot [\text{H}^+] - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0,$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1,0 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,05 \cdot 10^{-7}) = 6,98.$$

 Без урахування дисоціації води отримали б помилковий результат  $\text{pH} = 8,00$ .

*Відповідь:*  $\text{pH}$  водного розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією  $\text{HCl}$   $1,00 \cdot 10^{-8}$  М дорівнює 6,98.

**Розрахунок  $\text{pH}$  розчинів слабких кислот.** Слабкі кислоти та основи дисоціюють у водних розчинах лише частково. У водному розчині слабкої кислоти  $\text{HA}$  існує рівновага (2.2). Відмітимо, що кожен з учасників цієї рівноваги гідратований, але для спрощення запису використовують скорочений запис (2.1) без гідратних оболонок частинок, що взаємодіють.

Якщо ступінь дисоціації кислоти малий ( $h < 5\%$ ), можна припустити, що рівноважна концентрація недисоційованої кислоти дорівнює її загальній концентрації. Тоді

$$K_{a, \text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}, \quad (2.5)$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a,\text{HA}} + \text{p}c_{\text{HA}}}{2}. \quad (2.6)$$

Якщо ступінь дисоціації кислоти немалий ( $h > 5\%$ ), слід враховувати, що  $[\text{HA}] \neq c_{\text{HA}}$  і тому

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{a,\text{HA}} + \sqrt{(K_{a,\text{HA}})^2 + 4 \cdot K_{a,\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}}{2}. \quad (2.7)$$

**Приклад 8.** Розрахувати pH 0,10 М розчину оцтової кислоти.

*Розв'язання*

Оцтова кислота – слабка кислота, ступінь дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у 0,10 М розчині  $h < 5\%$ , тому можна припустити, що

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10 \text{ М.}$$

За формулою (2.5) розрахуємо рівноважну концентрацію гідроген-іонів:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \\ &= \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ М.} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,32 \cdot 10^{-3}) = 2,88.$$

*Відповідь:* pH розчину оцтової кислоти з молярною концентрацією  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10 М дорівнює 2,88.

У розбавлених розчинах ( $c \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ) кислот з  $K_{a,\text{HA}} < 1 \cdot 10^{-6}$  дисоціацією розчинника нехтувати неможна. Запишемо рівняння електронейтральності:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-].$$

Виразимо  $[\text{A}^-]$  та  $[\text{OH}^-]$  через  $K_{a,\text{HA}}$  і  $K_w$  відповідно:

$$[\text{A}^-] = \frac{K_{a,\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

й підставимо у рівняння електронейтральності:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a,\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Розв'яжемо одержане рівняння відносно  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a,\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} + K_w,$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}} \cdot c_{\text{HA}} + K_w}. \quad (2.8)$$

**Приклад 9.** Обчислити рН  $1 \cdot 10^{-4}$  М водного розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_{b,\text{NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{a,\text{NH}_4^+} = 5,68 \cdot 10^{-10}$ ).

*Розв'язання*

У водному розчині  $\text{NH}_4\text{Cl}$  встановлюється така рівновага, яку у скороченому вигляді можна відобразити рівнянням:



Концентрацію іонів  $\text{H}^+$  обчислюють за формулою (2.8):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{NH}_4^+} \cdot c(\text{NH}_4^+) + K_w} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-14}} = 2,58 \cdot 10^{-7},$$

$$\text{pH} = -\lg(2,58 \cdot 10^{-7}) = 7 - 0,41 = 6,59.$$

*Відповідь:* рН  $1 \cdot 10^{-4}$  М водного розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дорівнює 6,59.

**Розрахунок рН розчинів слабких основ.** Рівноваги у розчинах слабких основ (2.3) розраховуються аналогічно. Так, якщо ступінь дисоціації основи у розчині менший, ніж 5%, то можна вважати рівноважну концентрацію недисоційованої основи рівною загальній концентрації основи. Тому

$$[\text{B}^-] = \sqrt{K_{b,\text{B}} \cdot c_{\text{B}}}, \quad (2.9)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{b,B} \cdot c_B}}, \quad (2.10)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{\text{p}K_{b,B}}{2} - \frac{\text{p}c_B}{2}. \quad (2.11)$$

Для більш сильних основ ( $h > 5\%$ ) припущення щодо рівності рівноважної концентрації недисоційованої основи загальній концентрації основи робити неможна, розрахунки слід проводити за формулами:

$$[\text{B}^-] = \frac{-K_{b,B} + \sqrt{K_{b,B}^2 + 4 \cdot K_{b,B} \cdot c_B}}{2},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{2 \cdot K_w}{-K_{b,B} + \sqrt{K_{b,B}^2 + 4 \cdot K_{b,B} \cdot c_B}}. \quad (2.12)$$

**Приклад 10.** Розрахувати pH 0,1 М розчину амоніаку ( $K_{b,\text{NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ).

*Розв'язання*

Амоніак – це слабка основа, ступінь дисоціації його у 0,1 М водному розчині менший 5% (за табличними даними  $h = 1,3\%$ ). Отже,

$$[\text{NH}_3] \approx c_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ М.}$$

Величину pH розрахуємо за формулою (2.11):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_w - \frac{\text{p}K_{b,\text{NH}_3}}{2} - \frac{\text{p}c_{\text{NH}_3}}{2} = \\ &= 14 + \frac{\lg(1,76 \cdot 10^{-5})}{2} - \frac{\lg 0,1}{2} = 11,12. \end{aligned}$$

*Відповідь:* pH 0,1 М розчину амоніаку дорівнює 11,12.

**Приклад 11.** Розрахувати pH 0,10 М розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

*Розв'язання*

Константу основності ацетат-йона за відомої константи кислотності ацетатної кислоти можна розрахувати за формулою (2.4):



$$K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_w}{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

З одержаної величини бачимо, що ацетат-йон є дуже слабкою основою. У таких випадках зазвичай слід враховувати дисоціацію води, але, оскільки за умовами концентрація розчину натрій ацетату є досить великою, дисоціацію води можна не враховувати й для розрахунку скористатися формулою (2.10):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ M}; \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(1,32 \cdot 10^{-9}) = 9 - \lg 1,32 = 8,83.$$

*Відповідь:* рН 0,10 М розчину натрій ацетату дорівнює 8,83.

**Розрахунок рН сумішей кислот і основ.** Припустимо, що у розчині містяться дві кислоти  $\text{HA}_1$  та  $\text{HA}_2$ . Якщо одна кислота набагато сильніша від другої, то практично завжди присутністю менш слабкої кислоти можна знехтувати, оскільки її дисоціація стримується. В іншому випадку слід враховувати дисоціацію обох кислот.

Якщо  $\text{HA}_1$  та  $\text{HA}_2$  не дуже слабкі кислоти, то, без урахування автопротолізу води, рівняння електронейтральності можна записати у вигляді:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-].$$

З констант дисоціації  $\text{HA}_1$  та  $\text{HA}_2$  знайдемо:

$$[\text{A}_1^-] = \frac{K_{a, \text{HA}_1} \cdot [\text{HA}_1]}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{A}_2^-] = \frac{K_{a, \text{HA}_2} \cdot [\text{HA}_2]}{[\text{H}^]}.$$

Підставимо одержані вирази у рівняння електронейтральності:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a, \text{HA}_1} \cdot [\text{HA}_1]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a, \text{HA}_2} \cdot [\text{HA}_2]}{[\text{H}^+]}.$$

Після математичних перетворень одержимо:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}_1} \cdot [\text{HA}_1] + K_{a,\text{HA}_2} \cdot [\text{HA}_2]}. \quad (2.13)$$

Якщо ступінь дисоціації кислот не перевищує 5%, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}_1} \cdot c_{\text{HA}_1} + K_{a,\text{HA}_2} \cdot c_{\text{HA}_2}}. \quad (2.14)$$

Для суміші з  $n$  кислот:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}_1} \cdot c_{\text{HA}_1} + K_{a,\text{HA}_2} \cdot c_{\text{HA}_2} + \dots + K_{a,\text{HA}_n} \cdot c_{\text{HA}_n}}. \quad (2.15)$$

Аналогічно для суміші однокислотних основ  $\text{B}_1$  і  $\text{B}_2$  можемо записати:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b,\text{B}_1} \cdot c_{\text{B}_1} + K_{b,\text{B}_2} \cdot c_{\text{B}_2}}, \quad (2.16)$$

та після нескладних математичних перетворень одержимо:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{b,\text{B}_1} \cdot c_{\text{B}_1} + K_{b,\text{B}_2} \cdot c_{\text{B}_2}}}, \quad (2.17)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{\frac{c_{\text{B}_1}}{K_{a,\text{HB}_1^+}} + \frac{c_{\text{B}_2}}{K_{a,\text{HB}_2^+}}}}, \quad (2.18)$$

де  $K_{a,\text{HB}_1^+}$  та  $K_{a,\text{HB}_2^+}$  – константи дисоціації спряжених до  $\text{B}_1$  і  $\text{B}_2$  кислот.

На практиці більш часто трапляються ситуації, коли одна з присутніх у суміші кислот (основ) стримує дисоціацію інших, тому для розрахунку рН враховують лише дисоціацію цієї кислоти (основи), а дисоціацією інших нехтують. Але трапляються й інші випадки.

**Приклад 12.** Розрахувати рН суміші, яка містить таку суміш кислот: 0,200 М бензойної та 0,020 М амінобензойної.

#### Розв'язання

Величини констант дисоціації бензойної ( $K_{a,\text{HA}_1} = 1,62 \cdot 10^{-6}$ ) та амінобензойної ( $K_{a,\text{HA}_2} = 1,10 \cdot 10^{-5}$ ) кислот різняться, але внаслідок значливої

різниці концентрацій цих кислот (за умов задачі) слід врахувати дисоціацію обох кислот. Тому величину рН знаходимо за формулою (2.14):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a, \text{HA}_1} \cdot c_{\text{HA}_1} + K_{a, \text{HA}_2} \cdot c_{\text{HA}_2}} = \\ &= \sqrt{1,62 \cdot 10^{-6} \cdot 0,200 + 1,10 \cdot 10^{-5} \cdot 0,020} = 7,35 \cdot 10^{-4} \text{ М}, \\ \text{pH} &= -\lg(7,35 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 7,35 = 3,13. \end{aligned}$$

*Відповідь:* рН суміші 0,200 М бензойної та 0,020 М амінобензойної кислот дорівнює 3,13.

У хімічному аналізі розчини часто містять суміші сильної та слабкої кислот або сильної та слабкої основ. Концентрація гідроген-йонів у суміші сильної та слабкої кислот близьких за величинами концентрацій практично цілком визначається концентрацією сильної кислоти, а концентрація гідроксид-йонів у суміші сильної та слабкої основ – концентрацією сильної основи.

**Приклад 13.** Змішали однакові об'єми водних розчинів кислот: 0,1 М  $\text{HNO}_3$  та 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Обчислити рН одержаного розчину ( $K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ).

#### *Розв'язання*

Після змішування однакових об'ємів розчинів кислот об'єм одержаного розчину збільшився удвічі, отже концентрації кислот зменшились удвічі:

$$c(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л},$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,05 \text{ моль/л}.$$

У водних розчинах  $\text{HNO}_3$  – сильна і повністю протолізована кислота:



Вплив однойменного іона  $\text{H}^+$  зменшує протонізацію слабкої ацетатної кислоти



тому рН обчислюють лише за сильною нітратною кислотою.

Нітратна кислота, як сильний протоліт, створює у розчині йонну силу, рівну  $\mu = 0,1$  (концентрацією йонів, що утворюються під час протолізу ацетатної кислоти, нехтують). У довіднику знаходимо коефіцієнт активності для йона  $H^+$  при цій йонній силі:  $\gamma_{H^+} = 0,83$ . Тоді

$$a(H^+) = c(HNO_3) \cdot \gamma_{H^+} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,83 = 4,15 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg a(H^+) = -\lg (4,15 \cdot 10^{-2}) = 1,38.$$

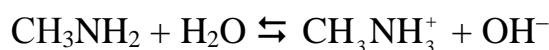
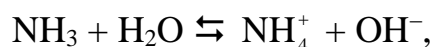
*Відповідь:* pH розчину дорівнює 1,38.

**Приклад 14.** Змішали однакові об'єми 0,2 М водних розчинів  $NH_3$  та  $CH_3NH_2$ . Обчислити pH одержаного розчину ( $K_{b,NH_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{b,CH_3NH_2} = 5,25 \cdot 10^{-3}$ ).

#### *Розв'язання*

Після змішування об'єм одержаного розчину збільшився вдвічі, отже концентрації обох основ зменшились вдвічі і дорівнюють 0,1 М.

У розчині відбуваються процеси протолізу:



Константи протолізу обох слабких основ не дуже відрізняються, тому обчислення проводять за формулою (2.16):

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{K_{b,NH_3} c_{NH_3} + K_{b,CH_3NH_2} c_{CH_3NH_2}} = \\ &= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 + 5,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ М;} \end{aligned}$$

$$pOH = -\lg (2,30 \cdot 10^{-2}) = 1,64,$$

$$pH = 14,00 - 1,64 = 12,36.$$

*Відповідь:* pH одержаного розчину дорівнює 12,36.

**Розрахунок рН поліпротонних протолітів.** Для поліпротонних протолітів, у яких константи протолізу значно відрізняються ( $K_1 / K_2 > 10^4$ ), використовують ті самі формули, що і для однопротонних, підставляючи константу першого ступеня протолізу слабого протоліту.

**Приклад 15.** Розрахувати рН 0,10 М розчину фосфатної кислоти.

*Розв'язання*

Фосфатна кислота – слабка багатоосновна кислота, ступінчасті константи дисоціації  $H_3PO_4$  значно відрізняються ( $7,08 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,17 \cdot 10^{-8}$ ;  $4,68 \cdot 10^{-13}$ ), тому її дисоціацією за другим і третім ступенем можна знехтувати.

Оцінимо ступінь дисоціації фосфатної кислоти з молярною концентрацією  $H_3PO_4$  0,10 М:

$$h = \sqrt{\frac{K_{a,H_3PO_4}}{c_{H_3PO_4}}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3}}{0,10}} \cdot 100 \approx 27\% .$$

Отже,  $[H_3PO_4] \neq c_{H_3PO_4}$ , тому рівноважну концентрацію гідроген-йонів розраховуємо за формулою (2.7):

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{-K_{a,H_3PO_4} + \sqrt{(K_{a,H_3PO_4})^2 + 4 \cdot K_{a,H_3PO_4} \cdot c_{H_3PO_4}}}{2} = \\ &= \frac{-7,08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,08 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ М.} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg (2,33 \cdot 10^{-2}) = 1,63 .$$

*Відповідь:* рН розчину фосфатної кислоти з молярною концентрацією  $H_3PO_4$  0,10 М дорівнює 1,63.

**Розрахунок рН неводних розчинів кислот і основ.** Математичний апарат для розрахунків рН водних розчинів кислот і основ можна використати для розрахунків рН кислот і основ у будь-якому розчиннику. Для цього з довідника треба взяти величину константи автопротолізу відповідного розчинника та величину константи дисоціації кислоти або основи у даному розчиннику.

**Приклад 16.** Розрахувати рН  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М розчину мурашиної (форміатної) кислоти в етиловому спирті.

*Розв'язання*

Запишемо реакцію дисоціації мурашиної кислоти в етиловому спирті:



У довіднику знаходимо величину константи дисоціації мурашиної кислоти в етиловому спирті:

$$K_{a, \text{НСООН}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН})} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = 7,08 \cdot 10^{-10}.$$

Оцінимо ступінь дисоціації мурашиної кислоти в етиловому спирті:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{a, \text{НСООН}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН})}}{c_{\text{НСООН}}}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}}} \cdot 100\% \approx 0,1\%.$$

Оскільки кислота є слабкою, то за формулою (2.5) знаходимо:

$$\begin{aligned} [\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] &= \sqrt{K_{a, \text{НСООН}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН})} \cdot c_{\text{НСООН}}} = \\ &= \sqrt{7,08 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}} = 8,41 \cdot 10^{-7} \text{М}, \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] = 6,08.$$

*Відповідь:* рН  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М розчину мурашиної кислоти в етиловому спирті дорівнює 6,08.

**Приклад 17.** Розрахувати рН 0,010 М розчину натрій ацетату в метиловому спирті.

*Розв'язання*

Запишемо реакцію дисоціації ацетат-йона в метиловому спирті:



Константа автопротолізу метилового спирту:

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] \cdot [\text{CH}_3\text{O}^-] = 2,0 \cdot 10^{-17}.$$

Розрахуємо величину  $K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{CH}_3\text{OH})}$  за знайденою у довіднику величиною  $K_{a, \text{CH}_3\text{COOH} (\text{CH}_3\text{OH})} = 2,0 \cdot 10^{-10}$ :

$$\begin{aligned} K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{CH}_3\text{OH})} &= \frac{K_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH} (\text{CH}_3\text{OH})}} = \\ &= \frac{2,0 \cdot 10^{-17}}{2,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Оцінимо ступінь дисоціації:

$$h = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} \cdot 100 \approx 0,3\%.$$

Отже, для розрахунку концентрації  $\text{CH}_3\text{O}^-$  можна скористатися формулою (2.9):

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{O}^-] &= \sqrt{K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{CH}_3\text{OH})} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \\ &= \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \end{aligned}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{OH}} - \lg [\text{CH}_3\text{O}^-] = 16,70 - 4,50 = 12,20.$$

*Відповідь:* pH 0,010 M розчину натрій ацетату в метиловому спирті дорівнює 12,20.

**Приклад 18.** Визначити інтервали зміни величини pH при переході від 0,01 M розчину сильної кислоти до 0,01 M розчину сильної основи у воді та в етиловому спирті.

*Розв'язання*

Константа автопротолізу води  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$  (25°C).

Для 0,01 M водного розчину сильної кислоти:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,01 = 2,00.$$

Для 0,01 М водного розчину сильної основи:

$$\text{pH} = -\lg \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,01} = 12,00.$$

$$\Delta \text{pH} = 12,00 - 2,00 = 10,00.$$

Константа автопротолізу етилового спирту  $K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,0 \cdot 10^{-19}$ .

Для 0,01 М розчину сильної кислоти в етиловому спирті:

$$\text{pH} = -\lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = -\lg 0,01 = 2,00.$$

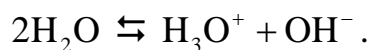
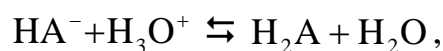
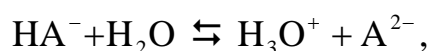
Для 0,01 М розчину сильної основи в етиловому спирті:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - \text{p}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = -\lg \frac{1,0 \cdot 10^{-19}}{0,01} = 17,00.$$

$$\Delta \text{pH} = 17,00 - 2,00 = 15,00.$$

*Відповідь:* інтервали зміни величини рН при переході від 0,01 М розчину сильної кислоти до 0,01 М розчину сильної основи у воді та в етиловому спирті дорівнюють 10,00 та 15,00 відповідно.

**Розрахунок рН розчинів амфолітів.** У водному розчині амфоліту  $\text{HA}^-$  встановлюється рівновага:



Бачимо, що  $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{A}^{2-}]$ , оскільки частина гідроген-йонів зв'язана в  $\text{H}_2\text{A}$ . Тому (з урахуванням дисоціації води)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-].$$

Якщо виразити  $[\text{H}_2\text{A}]$ ,  $[\text{A}^{2-}]$  та  $[\text{OH}^-]$  через  $K_{a,\text{H}_2\text{A}}$ ,  $K_{a,\text{HA}^-}$  і  $K_w$  та підставити в одержане рівняння, то отримаємо:



$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{K_{a, \text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{a, \text{HA}^-} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Після нескладних математичних перетворень отримаємо:

$$[\text{H}^+]^2 \cdot (K_{a, \text{H}_2\text{A}} + [\text{HA}^-]) = K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot (K_{a, \text{HA}^-} \cdot [\text{HA}^-] + K_w),$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot (K_{a, \text{HA}^-} \cdot [\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a, \text{H}_2\text{A}} + [\text{HA}^-]}}. \quad (2.19)$$

Для деяких випадків формулу (2.19) можна спростити.

1. Якщо величини  $K_{a, \text{H}_2\text{A}}$  і  $K_{a, \text{HA}^-}$  не дуже близькі, то можна вважати, що  $[\text{H}_2\text{A}]$  і  $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$  та  $[\text{HA}^-] = c_{\text{HA}^-}$ . Тоді

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot (K_{a, \text{HA}^-} \cdot c_{\text{HA}^-} + K_w)}{K_{a, \text{H}_2\text{A}} + c_{\text{HA}^-}}}. \quad (2.20)$$

2. Якщо  $c_{\text{HA}^-} \gg K_{a, \text{H}_2\text{A}}$ , то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot (K_{a, \text{HA}^-} \cdot c_{\text{HA}^-} + K_w)}{c_{\text{HA}^-}}}. \quad (2.21)$$

3. Якщо  $K_{a, \text{HA}^-} \gg K_w$ , тобто можна знехтувати  $[\text{OH}^-]$ , то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a, \text{HA}^-} \cdot c_{\text{HA}^-}}{K_{a, \text{H}_2\text{A}} + c_{\text{HA}^-}}}. \quad (2.22)$$

4. Якщо  $c_{\text{HA}^-} \gg K_{a, \text{H}_2\text{A}}$  та  $K_{a, \text{HA}^-} \cdot c_{\text{HA}^-} \gg K_w$ , то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a, \text{HA}^-}}. \quad (2.23)$$

**Приклад 19.** Обчислити рН  $5 \cdot 10^{-3}$  М водного розчину  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

#### Розв'язання

Йон дигідрогенфосфату є амфолітом, протоліз якого у водному розчині відбувається таким чином:



й описується константами кислотності  $6,17 \cdot 10^{-8}$  та  $7,08 \cdot 10^{-3}$  відповідно. За умовами  $K_{a, \text{H}_2\text{PO}_4^-} \gg K_w$ , але  $c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  співставима з  $K_{a, \text{H}_3\text{PO}_4}$  отже розрахунок концентрації гідроген-йонів проводимо за формулою (2.22):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_{a, \text{H}_3\text{PO}_4} \cdot K_{a, \text{H}_2\text{PO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{K_{a, \text{H}_3\text{PO}_4} + c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}} = \\ &= \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3}}{7,08 \cdot 10^{-3} + 5,0 \cdot 10^{-3}}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}; \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,34 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,34 = 4,88.$$

*Відповідь:* pH  $5 \cdot 10^{-3}$  М водного розчину  $\text{H}_2\text{PO}_4$  дорівнює 4,88.

**Приклад 20.** Обчислити pH 0,10 М водного розчину  $\text{NaHCO}_3$ .

#### *Розв'язання*

У довіднику знаходимо потрібні величини констант кислотності:

$$K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}; \quad K_{a, \text{HCO}_3^-} = 5,0 \cdot 10^{-11}.$$

Оскільки  $c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3}$  та  $K_{a, \text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_w$ , концентрацію гідроген-йонів у 0,10 М розчині натрій гідрогенкарбонату знаходимо за формулою (2.23):

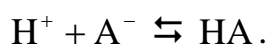
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{a, \text{HCO}_3^-}} = \\ &= \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}, \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg (4,7 \cdot 10^{-9}) = 9 - \lg 4,7 = 8,32.$$

*Відповідь:* pH 0,10 М водного розчину  $\text{NaHCO}_3$  дорівнює 8,32.

**Розрахунок рН буферних розчинів.** У самому широкому розумінні буферними називають системи, що підтримують певну величину будь-якого параметра у разі зміни складу. Буферні розчини можуть бути кислотно-основними – підтримують сталим значення рН у разі введення кислот або основ; окисно-відновними – зберігають сталим потенціал системи у разі введення окисників або відновників; відомі металобуферні розчини, які підтримують сталим значення рМ. Буферний розчин – це спряжена пара; кислотно-основний буферний розчин – спряжена кислотно-основна пара. Наприклад, *ацетатний* буферний розчин містить  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , *амонійний* –  $\text{NH}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , *фосфатний* –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

У розчині, що містить спряжену кислотно-основну пару, встановлюються рівноваги, які у скороченому вигляді записуються таким чином:



Ці рівноваги стримують одна одну при досить високих величинах  $c_{\text{HA}}$  і  $c_{\text{A}^-}$ , тому можна вважати, що  $[\text{HA}] = c_{\text{HA}}$  і  $[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-}$ . Якщо скористатися виразом константи кислотності  $K_{a,\text{HA}}$  і знехтувати внеском  $[\text{H}^+]$  внаслідок дисоціації води, то отримаємо:

$$[\text{H}^+] = K_{a,\text{HA}} \cdot \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}. \quad (2.24)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{HA}} + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}. \quad (2.25)$$

Рівняння (2.25) називають рівнянням Гендерсона–Хассельбаха.

Такі самі рівняння можна отримати з константи другої рівноваги. Відмітимо, що рівняння не змінюється, якщо кислота заряджена, а спряжена основа – ні, або якщо обидва компоненти несуть заряд. У загальному випадку:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}}. \quad (2.26)$$

**Приклад 21.** Розрахувати рН ацетатного буферного розчину, що містить 0,10 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та 0,10 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

*Розв'язання*

Оскільки виконуються всі умови (ацетатна кислота – слабка кислота, концентрації кислоти та спряженої основи досить високі), то розрахунок можна робити за формулою (2.24):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \\ &= 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ М}, \end{aligned}$$

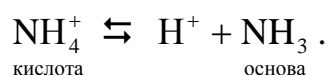
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,75 \cdot 10^{-5}) = 5 - \lg 1,75 = 4,76.$$

*Відповідь:* рН ацетатного буферного розчину, що містить 0,10 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та 0,10 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , дорівнює 4,76.

**Приклад 22.** Розрахувати рН амонійного буферного розчину, що містить 0,10 М амоніаку та 0,20 М амоній хлориду ( $K_{b, \text{NH}_3} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ).

*Розв'язання*

Амонійний буферний розчин містить спряжену кислотно-основну пару:



За формулою (2.26) знаходимо:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{a, \text{NH}_4^+} \cdot \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{K_w}{K_{b, \text{NH}_3}} \cdot \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 0,20}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{ М}, \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,13 \cdot 10^{-9}) = 9 - \lg 1,13 = 8,96.$$

*Відповідь:* рН амонійного буферного розчину, що містить 0,10 М амоніаку та 0,20 М амоній хлориду, дорівнює 8,96.

Важливою характеристикою буферного розчину є *буферна ємність*. Вона виражається кількістю молей еквівалентів сильної кислоти або основи, яку треба додати, щоб змінити рН розчину на одиницю. Її прийнято представляти у вигляді:

$$\pi = \frac{d c_{\text{осн}}}{d \text{pH}} \quad \text{або} \quad \pi = -\frac{d c_{\text{кисл}}}{d \text{pH}}.$$

Запишемо рівняння матеріального балансу для суміші одноосновної кислоти НА та спряженої основи А<sup>-</sup>:

$$[\text{НА}] + [\text{А}^-] = c_{\text{буф}}.$$

Враховуючи, що  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ , отримаємо:

$$\pi = \frac{d c}{d \text{pH}} = \frac{d c}{d(-\lg[\text{H}^+])} = -2,3 \cdot \frac{d c}{d \ln[\text{H}^+]} = -2,3 \cdot [\text{H}^+] \cdot \frac{d c}{d[\text{H}^+]}$$

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів буферної суміші. З виразу константи дисоціації кислоти:

$$[\text{H}^+] = K_{a, \text{НА}} \cdot \frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]}.$$

З рівняння матеріального балансу  $[\text{НА}] = c_{\text{буф}} - [\text{А}^-]$ , отже

$$[\text{H}^+] = K_{a, \text{НА}} \cdot \frac{c_{\text{буф}} - [\text{А}^-]}{[\text{А}^-]} = K_{a, \text{НА}} \cdot \left( \frac{c_{\text{буф}}}{[\text{А}^-]} - 1 \right).$$

Продиференціюємо одержане рівняння по [А<sup>-</sup>]:

$$\frac{d[\text{H}^+]}{d[\text{А}^-]} = -K_{a, \text{НА}} \frac{c_{\text{буф}}}{[\text{А}^-]^2}.$$

Підставимо одержані вирази в рівняння для  $\pi$ :

$$\begin{aligned} \pi &= -2,3 \cdot [\text{H}^+] \cdot \frac{d[\text{А}^-]}{d[\text{H}^+]} = -2,3 \cdot K_{a, \text{НА}} \cdot \frac{[\text{НА}]}{[\text{А}^-]} \cdot \left( -\frac{[\text{А}^-]^2}{K_{a, \text{НА}} \cdot c_{\text{буф}}} \right) = \\ &= 2,3 \cdot \frac{[\text{НА}] \cdot [\text{А}^-]}{c_{\text{буф}}} = 2,3 \cdot \frac{[\text{НА}] \cdot [\text{А}^-]}{[\text{НА}] + [\text{А}^-]}. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$\pi = 2,3 \cdot \frac{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}}. \quad (2.27)$$

Буферну ємність можна зв'язати з іншим параметром системи – константою кислотності. Виразимо  $[\text{HA}]$  через  $K_{a,\text{HA}}$  та підставимо у рівняння матеріального балансу. Тоді  $[\text{A}^-]$  дорівнюватиме:

$$[\text{A}^-] = \frac{c_{\text{буф}} \cdot K_{a,\text{HA}}}{K_{a,\text{HA}} + [\text{H}^+]}$$

Продиференціюємо одержане рівняння по  $\text{pH}$  з урахуванням, що  $dc_{\text{осн}} = [\text{A}^-]$ , тоді одержимо:

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{\text{dpH}} = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \cdot \frac{c_{\text{буф}} \cdot K_{a,\text{HA}}}{(K_{a,\text{HA}} + [\text{H}^+])^2}. \quad (2.28)$$

Якщо  $\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{HA}}$ , тобто якщо  $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-}$ , то досягається максимальна буферна ємність.

Для сильно розведених буферних розчинів слід враховувати внесок дисоціації води. В цьому випадку рівняння (2.28) набуває вигляду:

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{\text{dpH}} = 2,3 \cdot \left( \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] + \frac{c \cdot K_{a,\text{HA}} \cdot [\text{H}^+]}{(K_{a,\text{HA}} + [\text{H}^+])^2} \right).$$

В одержаному рівнянні перші дві складові описують буферну дію води, третя – буферну дію кислоти та спряженої основи.

Знаючи буферну ємність, можна знайти зміну  $\text{pH}$  розчину у разі додавання сильної кислоти або основи, визначити склад буферної суміші тощо.

**Приклад 23.** Розрахувати буферну ємність амонійного буферного розчину, що містить 0,10 М амоніаку та 0,20 М амоній хлориду.

*Розв'язання*

Буферну ємність можна розрахувати за формулою (2.27):

$$\pi = 2,3 \cdot \frac{c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{NH}_3}} = 2,3 \cdot \frac{0,20 \cdot 0,10}{0,20 + 0,10} = 0,15 \text{ М.}$$

Можна розрахувати буферну ємність і за формулою (2.28). Оскільки рН амонійного буферного розчину, що містить 0,10 М амоніаку та 0,20 М амоній хлориду, дорівнює 8,96 (див. приклад 22), то

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,96} = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{ М;}$$

$$\begin{aligned} \pi &= 2,3 \cdot [\text{H}^+] \cdot \frac{c_{\text{буф}} \cdot K_{a, \text{NH}_4^+}}{(K_{a, \text{NH}_4^+} + [\text{H}^+])^2} = \\ &= 2,3 \cdot 1,13 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(0,10 + 0,20) \cdot 5,7 \cdot 10^{-10}}{(5,7 \cdot 10^{-10} + 1,13 \cdot 10^{-9})^2} = 0,15 \text{ М.} \end{aligned}$$

*Відповідь:* буферна ємність амонійного буферного розчину, що містить 0,10 М амоніаку та 0,20 М амоній хлориду, дорівнює 0,15 М.

**Приклад 24.** Розрахувати, як зміниться рН, якщо до 1,0 л ацетатного буферного розчину, що містить 0,010 М ацетатної кислоти та 0,010 М натрій ацетату, додати  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль хлоридної кислоти.

#### *Розв'язання*

Розрахуємо рН вихідного буферного розчину за формулою (2.24):

$$[\text{H}^+] = K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,010}{0,010} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ М,}$$

$$\text{pH} = 4,76.$$

Загальна концентрація буферного розчину дорівнює:

$$c_{\text{буф}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,010 + 0,010 = 0,020 \text{ М.}$$

Для такого достатньо концентрованого буферного розчину буферну ємність слід розраховувати за формулою (2.28):

$$\pi = 2,3 \cdot \frac{0,020 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-5})^2} = 1,15 \cdot 10^{-2}.$$

Розрахуємо зміну величини рН:

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta c_{\text{HCl}}}{\pi} = -\frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{1,15 \cdot 10^{-2}} = -0,087.$$

Таким чином, після додавання хлоридної кислоти рН буферного розчину дорівнюватиме:

$$\text{pH} = 4,75 - 0,087 = 4,66.$$

Цю задачу можна вирішити без розрахунків буферної ємності. Для цього слід знайти кількості компонентів буферної суміші до та після додавання хлоридної кислоти.

У вихідному розчині:

$$n(\text{HA}) = c \cdot V = 0,010 \cdot 1,0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

$$n(\text{A}^-) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Після додавання  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль хлоридної кислоти:

$$n(\text{HA}) = 1,0 \cdot 10^{-2} + 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

$$n(\text{A}^-) = 1,0 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Підставимо одержані дані у формулу (2.24):

$$[\text{H}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{1,10 \cdot 10^{-2}}{0,90 \cdot 10^{-2}} = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ М},$$

$$\text{pH} = 4,66.$$

*Відповідь:* рН буферного розчину, що складається з 0,010 М ацетатної кислоти та 0,010 М натрій ацетату, після додавання  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль хлоридної кислоти дорівнюватиме 4,66.



### 3 Графічні методи опису кислотно-основних рівноваг

Графічні методи, що описують рівноваги, дуже зручні, показові, лаконічні і корисні, вони дозволяють оцінити стан хімічної системи, погрішність вимірів, константи реакцій і тому подібне без складних розрахунків.

Найбільшого поширення набули діаграми розподілу і концентраційно-логарифмічні діаграми.

*Діаграма розподілу* представляє собою залежність мольних часток компонентів системи від чинника, що впливає на рівновагу системи.

У кислотно-основній системі діаграма розподілу показує залежність мольних часток протонуваних і непротонуваних частинок від рН. Мольні частки можна виразити у долях одиниці або у відсотках.

Побудова діаграм розподілу за експериментальними даними використовується як графічний метод визначення констант кислотності і основності. На рис. 1 і 2 представлено діаграми розподілу для одноосновної ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) і двоосновної ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) кислот. Точки перетину кривих на діаграмах дають значення констант кислотності.

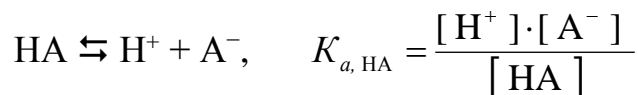
Для розрахунку частки кожної форми кислоти залежно від рН можна створити електронну таблицю. Електронні таблиці — це ефективні розрахункові програми, які можна використовувати з різною метою, у т.ч. для аналізу даних і побудови графіків. Ними зручно користуватися для обробки даних, під час виконання повторних вимірювань, для відображення результатів у графічній або табличній формі. Ми будемо використовувати Excel, оскільки це найбільш розповсюджена і доступна програма.

*Концентраційно-логарифмічна діаграма* (КЛД) представляє собою залежність логарифма рівноважної концентрації компонентів системи від фактору, що впливає на рівновагу. На відміну від діаграм розподілу для побудови КЛД необхідно знати загальну концентрацію.

Для опису кислотно-лужної рівноваги КЛД будують в координатах логарифм концентрації – рН. Діаграми можна побудувати і для простих, і для складних рівноваг (наприклад, для одно- і багатоосновних кислот і лугів, сумішей спряжених кислот та основ). КЛД дозволяють провести наближену оцінку стану системи. Їх перевагою є легкість побудови.

### 3.1 Діаграми розподілу $\alpha - \text{pH}$

**Побудова діаграми розподілу для одноосновної кислоти.** У розчині слабкої одноосновної кислоти НА встановлюється рівновага, що характеризується відповідною константою кислотності:



З рівняння матеріального балансу для розчину одноосновної кислоти, що записується таким чином:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

виразимо рівноважну концентрацію частинок НА:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + \frac{K_{a, \text{HA}} \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} = [\text{HA}] \cdot \left( 1 + \frac{K_{a, \text{HA}}}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{HA}] \cdot \frac{K_{a, \text{HA}} + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]},$$
$$[\text{HA}] = \frac{c_{\text{HA}} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a, \text{HA}} + [\text{H}^+]} \quad (3.1)$$

Аналогічним чином виразимо рівноважну концентрацію частинок  $\text{A}^-$ :

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{K_{a, \text{HA}}} = [\text{A}^-] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a, \text{HA}}} \right) = [\text{A}^-] \cdot \frac{K_{a, \text{HA}} + [\text{H}^+]}{K_{a, \text{HA}}},$$
$$[\text{A}^-] = \frac{c_{\text{HA}} \cdot K_{a, \text{HA}}}{K_{a, \text{HA}} + [\text{H}^+]} \quad (3.2)$$

Напишемо вираз мольних часток для частинок НА і  $\text{A}^-$ :

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a, \text{HA}} + [\text{H}^+]}, \quad (3.3)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{K_{a, \text{HA}}}{K_{a, \text{HA}} + [\text{H}^+]}. \quad (3.4)$$

Зрозуміло, що  $\alpha_{\text{HA}} + \alpha_{\text{A}^-} = 1$  (або 100%).

Графік, побудований в координатах  $\alpha - \text{pH}$ , є діаграмою розподілу.

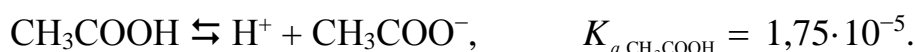
Зазвичай діаграми розподілу будують в інтервалі  $\text{pH}$ , рівному  $\text{p}K_{a, \text{HA}} \pm 2$ , оскільки за межами цього інтервалу рівноважна концентрація однієї з форм практично дорівнює нулю, іншої – 100%.

Оскільки  $[\text{A}^-] = [\text{H}^+]$ , то для одноосновної кислоти  $\alpha_{\text{HA}}$  є *ступенем утворення*, а  $\alpha_{\text{A}^-}$  – *ступенем дисоціації кислоти*. У відповідності з цим залежність  $\alpha_{\text{HA}} - \text{pH}$  називається *кривою утворення*, а залежність  $\alpha_{\text{A}^-} - \text{pH}$  називається *кривою дисоціації кислоти*.

**Приклад 25.** Побудувати діаграму розподілу для розчину ацетатної (оцтової) кислоти в інтервалі  $\text{pH}$  від 1,00 до 7,00.

#### Розв'язання

У розчині ацетатної кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  встановлюється рівновага, що характеризується відповідною константою кислотності:



Рівняння матеріального балансу для розчину ацетатної кислоти має такий вигляд:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Напишемо вираз мольних часток для молекул ацетатної кислоти та ацетат-іонів:

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} + [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{1,75 \cdot 10^{-5} + [\text{H}^+]},$$

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} + [\text{H}^+]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,75 \cdot 10^{-5} + [\text{H}^+]}$$

Розрахуємо за цими виразами величини мольних часток молекул ацетатної кислоти і ацетат-іонів (у %) в інтервалі  $\text{pH}$  від 1,00 до 7,00. Результати розрахунків зведемо у таблицю:

$\text{pH}$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	99,98	99,83	98,28	85,11	36,36	5,41	0,57
$\alpha_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$	0,02	0,17	1,72	14,89	63,64	94,59	99,43

За розрахованими даними побудуємо діаграму розподілу (рис. 1). Відмітимо, що крива утворення ацетатної кислоти і крива її дисоціації перетинаються за величини рН, що дорівнює величині  $pK_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$ .

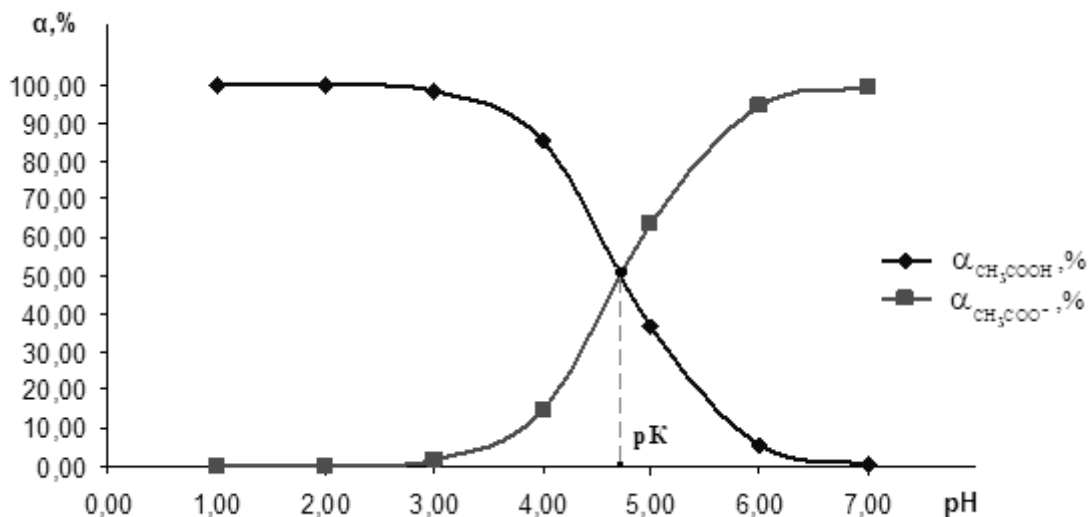


Рисунок 1 – Діаграма розподілу різних форм ацетатної кислоти залежно від рН

**Побудова діаграми розподілу для двохосновної кислоти.** Для розчину двохосновної кислоти рівняння матеріального балансу матиме вигляд:

$$c_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]$$

Розв'язуючи це рівняння для константи дисоціації  $\text{H}_2\text{A}$  за першим і другим ступенями

$$K_{a, \text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad K_{a, \text{HA}^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]},$$

можна отримати математичні вирази для розрахунків рівноважних концентрацій і мольних часток для частинок  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  і  $\text{A}^{2-}$ :

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a, \text{HA}^-}}; \quad (3.5)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a, \text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a, \text{HA}^-}}; \quad (3.6)$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] \cdot K_{a,\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a,\text{HA}^-}}; \quad (3.7)$$

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a,\text{HA}^-}}; \quad (3.8)$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a,\text{HA}^-} \cdot K_{a,\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a,\text{HA}^-}}; \quad (3.9)$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{A}}} = \frac{K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a,\text{HA}^-}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a,\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a,\text{HA}^-}}. \quad (3.10)$$

Аналогічним чином можна розрахувати мольні частки рівноважних форм у розчинах кислот з більшою кількістю протонів.

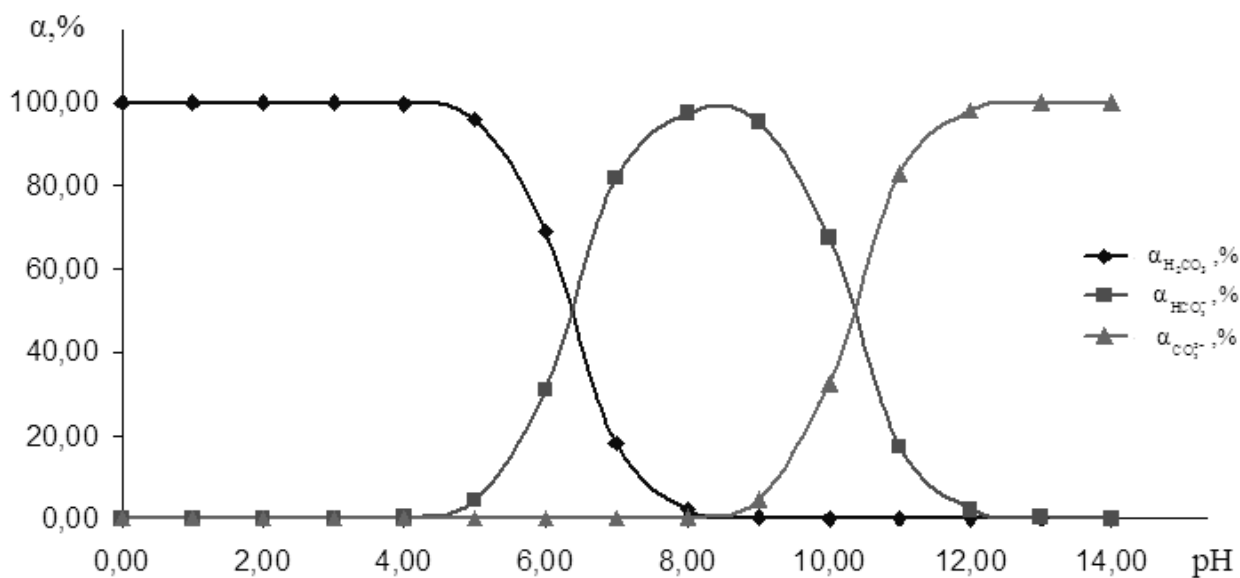


Рисунок 2 – Діаграма розподілу різних форм карбонатної кислоти залежно від рН

З отриманих формул витікає, що відносна кількість будь-якої рівноважної форми при певному рН не залежить від загальної концентрації кислоти.

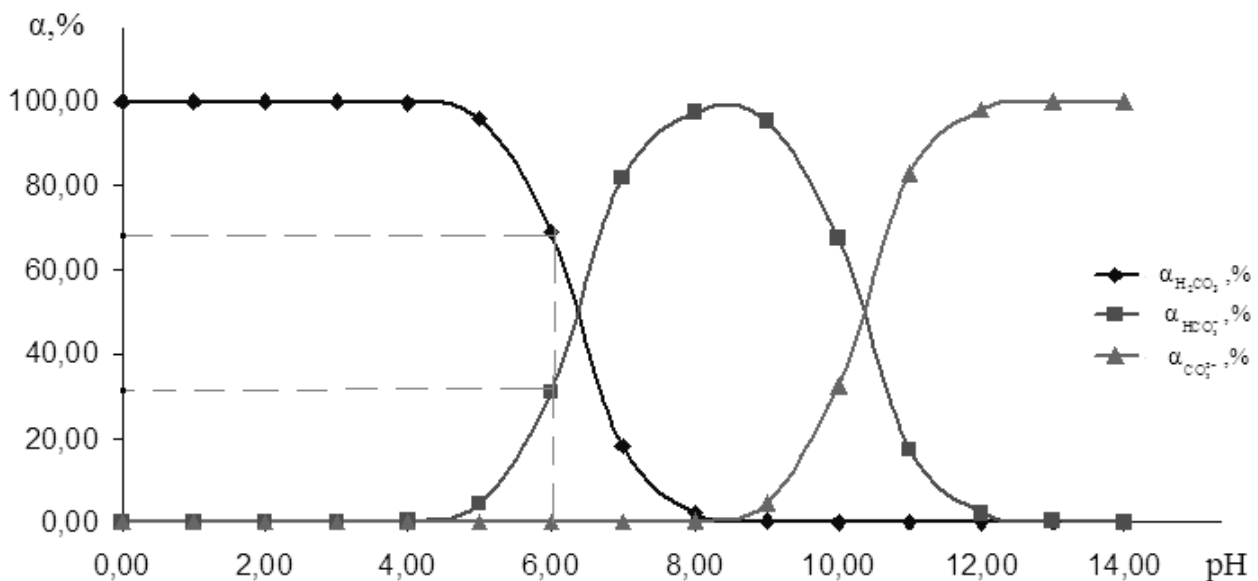
Відмітимо, що криві  $\alpha$  – рН на діаграмах розподілу для багатоосновних кислот нетотожні кривим утворення і дисоціації, оскільки  $[\text{A}^-] \neq [\text{H}^+]$ .

Діаграми розподілу можна використати для оцінювання стану системи при заданій величині рН.

**Приклад 26.** За допомогою діаграми розподілу (рис. 2) визначити рівноважні концентрації переважаючих форм в 0,10 М розчині карбонатної кислоти при рН 6,00.

*Розв'язання*

З діаграми розподілу різних форм карбонатної кислоти залежно від рН бачимо, що для карбонатної кислоти при рН 6,00 переважаючими формами є  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і  $\text{HCO}_3^-$ . Графічним способом (див. рис. 3) знаходимо мольні частки цих форм при рН 6,00 й розраховуємо їх рівноважні концентрації:



**Рисунок 3 – Визначення мольних часток переважаючих форм карбонатної кислоти при рН=6,00 графічним способом**

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 69\% \text{ або } 0,69;$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,69 \cdot 0,10 = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = 31\% \text{ або } 0,31;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_{\text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{HCO}_3^-} = 0,31 \cdot 0,10 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

*Відповідь:*  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{HCO}_3^-] = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ .

**Використання електронних таблиць Excel для визначення розподілу різних форм кислот залежно від рН.** Електронна таблиця, як і звичайна таблиця, представляє собою набір числових і текстових даних, розміщених у комірках. Дані, розміщені у комірках електронної таблиці, можуть бути введені користувачем або визначені (розраховані) за даними інших комірок. На основі вмісту електронних таблиць можуть будуватися графіки (діаграми).

Вікно програми Microsoft Excel має всі властивості прикладних вікон Windows. До його структури входять стандартні елементи – заголовок, рамка, розмірні кнопки, кнопка системного меню. Управління його виглядом (нормальне, розгорнуте, згорнуте), а також положенням і розміром у нормальному виді виконується звичайними способами.

Документ, створений в Excel, називається книгою. До книги входять листи електронних таблиць, які іноді називають робочими листами. Весь простір кожного листа електронної таблиці розбито на 65536 строк і 256 стовпців. На екрані комірки листа таблиці розділяються лініями сітки. Строки позначаються числами: 1, 2, 3, ... , 65536. Стовпці позначаються латинськими літерами: A, B, C, ... , Z, AA, AB, AC, ... , AZ, BA, BB, BC, ... , BZ, ... , IV. На екрані у вікні документа видно лише невелику частину усього листа.

Кожна комірка має свою індивідуальну адресу, що складається з позначення стовпця і позначення строки, на перетині яких вона знаходиться. Наприклад, комірка, що знаходиться на перетині стовпця C і строки 4, має адресу C4. Перша комірка має адресу A1, остання – IV65536. Адреси комірок використовуються під час проведення розрахунків, для побудови графіків та ін.

Під час заповнення електронної таблиці доцільно, хоч і необов'язково, дотримуватись наступних правил:

- заповнювати з лівого верхнього кута зверху вниз;
- не пропускати строки і стовпці (для розділення блоків даних можна використовувати інші прийоми), а якщо й пропускати, то не більше однієї строки або одного стовпця;
- заголовок таблиці вводити у першу зліва комірку строки, що знаходиться над таблицею (потім його можна буде розмістити по центру усієї таблиці);
- зарезервувати лівий стовпчик для заголовків строк, а строку після заголовку таблиці – для заголовків стовпчиків (у даному випадку мова йде про «шапку» таблиці, а не про елементи вікна документа).

Перші два правила обумовлені тим, що розмір файлу книги, а отже і місце, яке він займає на диску і в пам'яті, залежить від розміру активної області таблиці.

За замовченням у разі ведення даних у комірки після натиснення клавіши Enter курсор переходить на одну комірку вниз. Це зручно у разі заповнення комірок одного стовпця. Для заповнення наступного, розміщеного праворуч, стовпця необхідно перевести табличний курсор у його верхню комірку.

Дуже зручною в Excel є операція автозаповнення, яка дозволяє швидко заповнювати комірки даними (числами, формулами, текстом та ін.) без використання звичайних способів введення даних. У разі копіювання формул шляхом автозаповнення адреси комірок коректуються, вони називаються відносними. Але у деяких випадках вимагається, щоб деякі адреси у формулах у разі виконання таких операцій не змінювались. Для цього адреси, які слід залишити незмінними, треба з відносних перевести в абсолютні шляхом додавання символів \$.

Наприклад, якщо у комірці B3 записана формула:  $=100*A3/B2$  і необхідно, щоб у разі автозаповнення вниз у цьому виразі змінювалось лише значення A3 (A4, A5, A6 і т.д.), а значення B2 залишалось незмінним (наприклад, це величина константи), то перед автозбереженням у комірку B3 слід ввести формулу:  $=100*A3/BS$2$ , в якій адреса B2 перетворена з відносною в абсолютну шляхом додавання символів \$.

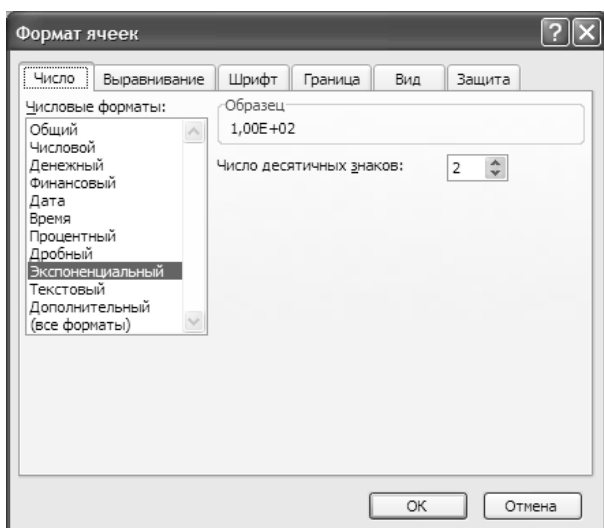




Рисунок 4 – Діалогове вікно  
Формат ячеек


Відмітимо, що числові величини після їх введення у комірки мають такий вигляд, який встановлено за замовченням. Але існує можливість змінити вигляд комірок. Для зміни окремих параметрів комірок можуть бути використані інструменти панелі **Форматирование** або клавіатурні комбінації. На рис. 4 зображено діалогове вікно **Формат ячеек**. За допомогою цієї панелі можна змінити зовнішній вигляд числа, але величина його при цьому не змінюється.

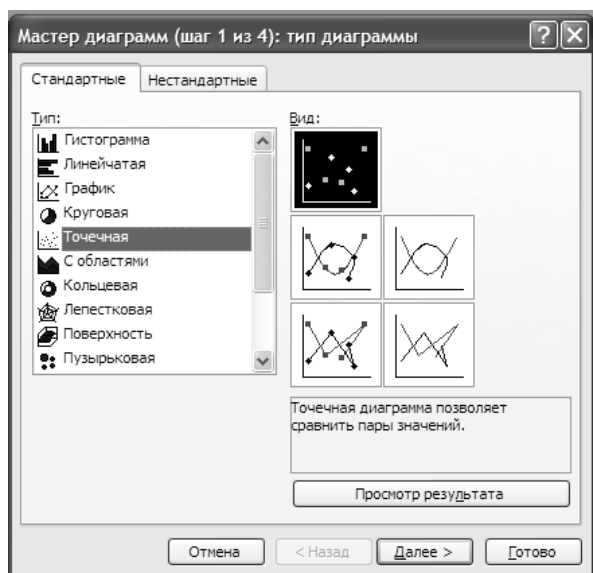


Зручними також є кнопки збільшення  та зменшення  розрядності числа, за допомогою яких можна збільшити або зменшити на одиницю кількість знаків після десяткової коми.

Якщо у комірку введено числове значення, але потрібно, щоб програмою воно сприймалось як текст, то у діалоговому вікні **Формат ячеек** на вкладці **Число** у списку **Числовые форматы** слід обрати значення **Текстовый**.

Після того, як дані введено, досить часто для більшої наочності вимагається побудувати діаграми. Програма Excel має досить потужні можливості створення і редагування діаграм, оснований на вмісті таблиць. При цьому можуть створюватись діаграми різних типів: лінійні, кругові, трьохмірні та ін. Особливо зручним є те, що зміни у комірках, на основі яких побудовано діаграму, автоматично відображаються і на діаграмі. Можливий і зворотній зв'язок, коли зміни на діаграмі призводять до змін у комірках.

Для побудови діаграм необхідно виділити дані, які потрібно показати у графічному вигляді, включаючи заголовки стовпців і строк. Після цього слід запустити програму **Мастер диаграмм**. Найбільш зручно для цього скористатися кнопкою , що знаходиться на стандартній панелі вікна Excel. Внаслідок цього з'явиться діалогове вікно, вигляд якого наведено на рис. 5. На вкладці **Стандартные** цього вікна слід обрати тип і вид діаграми.



**Рисунок 5 – Діалогове вікно  
Мастер диаграмм (шаг 1 из 4)**

Якщо натиснути й утримувати кнопку **Просмотр результата**, то можна побачити вигляд діаграми для виділених даних.

Аналогічно тип діаграми може бути обраний і на вкладці **Нестандартные** діалогового вікна **Мастер диаграмм (шаг 1 из 4)**.

Натискаючи кнопку **Далее**, побачимо нове діалогове вікно **Мастер диаграмм (шаг 2 из 4)**, на вкладці якого **Диапазон данных** можна, за необхідності, уточнити діапазон відображених на діаграмі даних та розміщення даних, відображених рядами.

Після натискання кнопки **Далее**, побачимо нове діалогове вікно **Мастер диаграмм (шаг 3 из 4)**. На вкладках цього вікна за необхідності можна

уточнити деякі параметри діаграми. Вигляд цього вікна залежить від того, який тип діаграми було обрано на першому кроці.

Після натискання кнопки **Далее**, побачимо останнє діалогове вікно **Мастер диаграмм (шаг 4 из 4)**. У цьому вікні обирається розміщення діаграми (на окремому листі – перемикач **отдельная**, на листі таблиці – перемикач **имеющемся**).

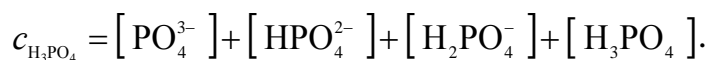
Завершується створення діаграми натисканням кнопки **Готово**. Якщо цю кнопку було натиснено не на останньому кроці, а на одному з попередніх, то створення діаграми теж закінчиться. Але в цьому випадку ще не встановлені параметри будуть мати значення, прийняті за замовченням.


Відмітимо, що на кожному кроці (крім першого) створення діаграми натисканням кнопки **Назад** можна повернутися на крок назад. Якщо на будь-якому кроці натиснути кнопку **Отмена**, то створення діаграми буде відмінено.

**Приклад 27.** За допомогою електронних таблиць Excel побудувати діаграму розподілу різних форм фосфатної кислоти залежно від рН.

#### *Розв'язання*

Запишемо рівняння матеріального балансу для розчину фосфатної кислоти:




 Відмітимо, що при будь-якому заданому рН усі чотири форми фосфатної кислоти будуть співіснувати в рівновазі одна з одною, хоча концентрації деяких з них будуть дуже низькими. Частка кожної форми визначається значенням рН. При зміні рН рівноваги зміщуються і відносні концентрації частинок змінюються.

Напишемо вирази мольних часток окремих форм фосфатної кислоти, що знаходяться у рівновазі:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}; \quad \alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}; \quad \alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}; \quad \alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}};$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1,$$

де  $\alpha_i$  ( $i=0 \div 3$ ) – це мольна частка кожної форми, що знаходиться в рівновазі.

 Зверніть увагу, що підрядковий індекс  $i$  позначає число дисоційованих протонів або заряд частинки.

Шляхом нескладних математичних перетворень отримаємо рівняння для розрахунків  $\alpha_i$  ( $i = 0 \div 3$ ):

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}; \quad (3.11)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}; \quad (3.12)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}; \quad (3.13)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}. \quad (3.14)$$

☞ Зверніть увагу, що ці рівняння мають один і той же знаменник, а сума чисельників дорівнює знаменнику.

Для розрахунку частки кожної форми залежно від рН й побудови діаграми розподілу скористаємося електронними таблицями Excel.

Розрахунок величин $\alpha_i$ від рН для фосфатної кислоти						
	$K_1 = 7,1\text{E-}03$		$K_2 = 6,2\text{E-}08$		$K_3 = 5,0\text{E-}13$	
рН	$[\text{H}^+]$	Знаменник	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
0,00	1,00E+00	1,01E+00	0,9930	0,0070	0,0000	0,0000
1,00	1,00E-01	1,07E-03	0,9337	0,0663	0,0000	0,0000
2,00	1,00E-02	1,71E-06	0,5848	0,4152	0,0000	0,0000
3,00	1,00E-03	8,10E-09	0,1235	0,8765	0,0001	0,0000
4,00	1,00E-04	7,20E-11	0,0139	0,9855	0,0006	0,0000
5,00	1,00E-05	7,15E-13	0,0014	0,9924	0,0062	0,0000
6,00	1,00E-06	7,54E-15	0,0001	0,9415	0,0584	0,0000
7,00	1,00E-07	1,15E-16	0,0000	0,6173	0,3827	0,0000
8,00	1,00E-08	5,11E-18	0,0000	0,1389	0,8611	0,0000
9,00	1,00E-09	4,48E-19	0,0000	0,0159	0,9836	0,0005
10,00	1,00E-10	4,43E-20	0,0000	0,0016	0,9934	0,0050
11,00	1,00E-11	4,62E-21	0,0000	0,0002	0,9522	0,0476
12,00	1,00E-12	6,60E-22	0,0000	0,0000	0,6667	0,3333
13,00	1,00E-13	2,64E-22	0,0000	0,0000	0,1667	0,8333
14,00	1,00E-14	2,25E-22	0,0000	0,0000	0,0196	0,9804

Рисунок 6 – Введення даних в електронну таблицю для побудови діаграми розподілу різних форм фосфатної кислоти від рН

Спочатку треба відкрити книгу з електронною таблицею. У комірці A1 записати назву таблиці. Нижче, у комірки B2, D2 і F2, в експоненціальному режимі ввести величини ступінчастих констант кислотності  $K_{ai}$  фосфатної кислоти. Величини рН – у комірки стовпчику А.

Формулу для розрахунку концентрації гідроген-іонів, необхідної для обчислення  $\alpha_i$ , слід ввести в комірку B4, а формулу для обчислення знаменника усіх виразів, що використовуються для розрахунку  $\alpha_i$ , – у комірку C4 (рис. 6).

Формули для розрахунку чотирьох  $\alpha_i$  вводимо у комірки D4, E4, F4 і G4. Відмітимо, що величини  $\alpha_i$  краще представляти у числовому форматі.

Після цього усі введені формули копіюємо вниз аж до рядка 18.

☞ Зверніть увагу, що адреси комірок з константами кислотності вводяться як абсолютні, а комірок зі значеннями концентрації гідроген-іонів як відносні.

Побудову графіка слід здійснювати за допомогою Мастера діаграм. Для цього виділяємо потрібні дані (рис. 7), відкріємо Мастер діаграм та обираємо опції: Тип → Точечная, Вид → Точечная диаграмма со значениями, соединенными сглаживающими линиями.

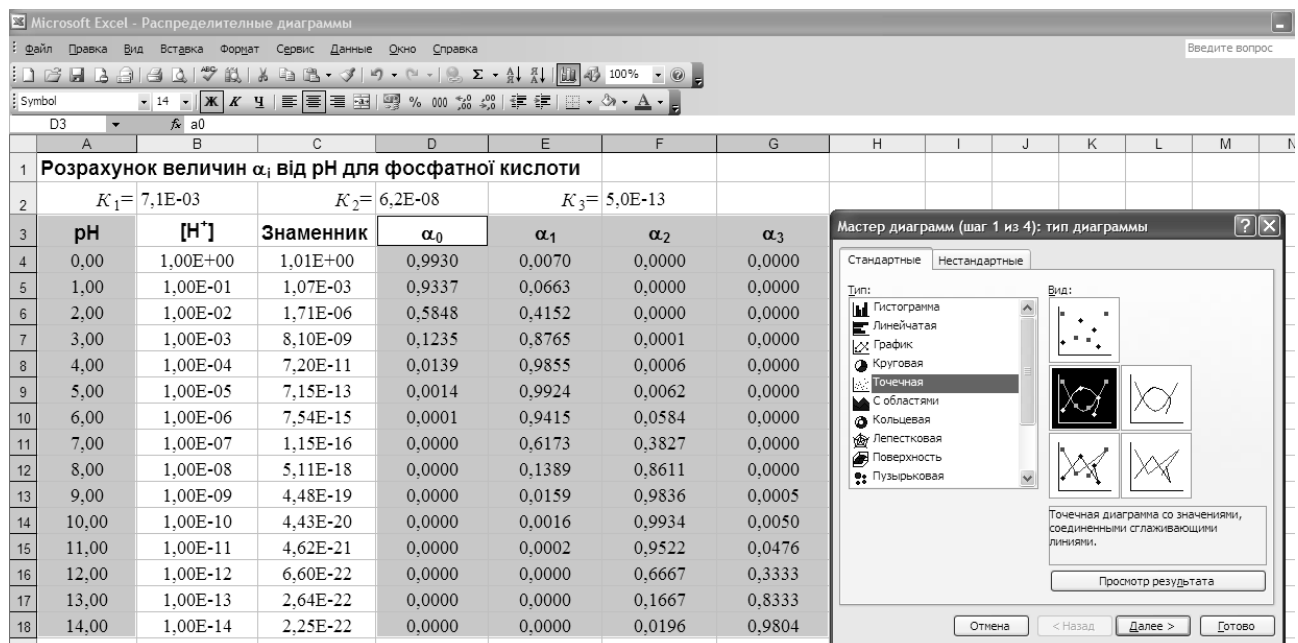


Рисунок 7 – Виділення даних в електронній таблиці, відкриття Мастера діаграм та вибір типу і виду діаграми

Потім натискаємо клавішу Далее і у віконці Диапазон данных побачимо попередній ескіз нашої діаграми. Знов натиснувши клавішу Далее, у віконці Параметры диаграммы можемо ввести назву діаграми, підписати осі

X і Y, основні і проміжні лінії сітки. Якщо потім натиснути клавішу Готово, побачимо побудований графік залежностей  $\alpha_i$  від рН (рис. 8).

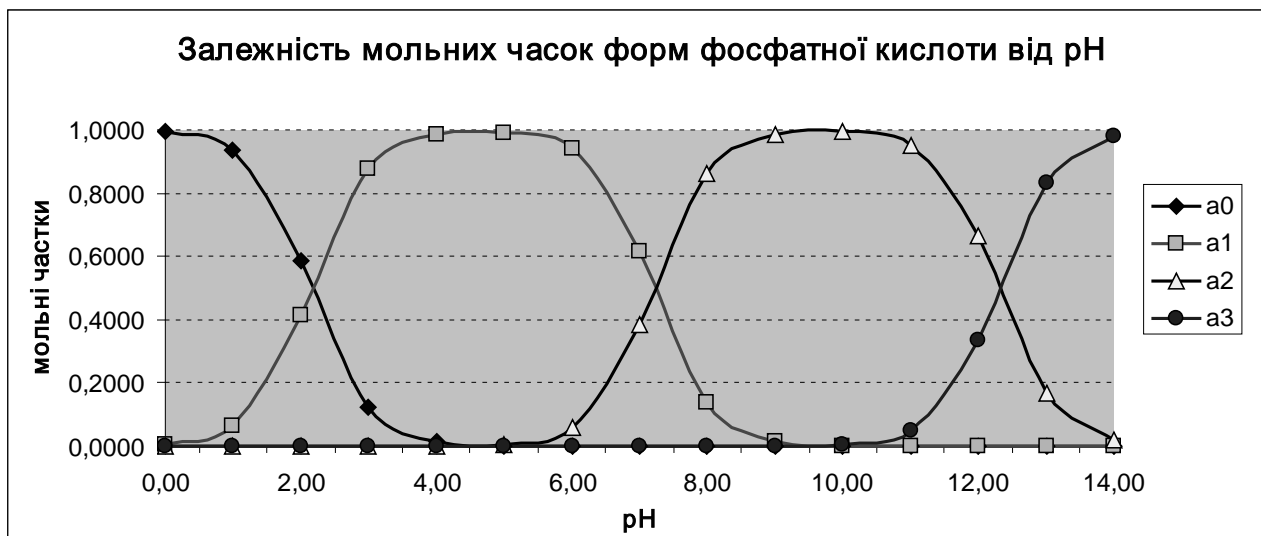


Рисунок 8 – Вигляд діаграми розподілу мольних часток форм фосфатної кислоти від рН

Після цього можна вносити в діаграму подальші зміни, наприклад, змінити масштаби або числовий формат осей (для того й іншого треба навести курсор миші на відповідну вісь, клацнути правою кнопкою миші і вибрати команду **Формат осей**). Можна змістити легенду з назвами залежностей у площу діаграми; для цього необхідно виділити легенду клацанням миші, а потім перетягнути її у бажане місце.

Діаграма розподілу ілюструє, як змінюються співвідношення чотирьох форм фосфатної кислоти при зміні рН, наприклад, при титруванні  $\text{H}_3\text{PO}_4$  розчином  $\text{NaOH}$ . Незважаючи на те, що концентрації деяких форм здаються рівними нулю вище або нижче певних значень рН, вони не рівні нулю, але вкрай малі.

Межі рН, де дві криві накладаються одна на одну (при значимих величинах концентрацій), представляють собою інтервали рН для приготування буферних розчинів, що містять відповідні дві частинки. Наприклад, суміші  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  можна використати для приготування буферного розчину з інтервалом  $\text{pH } 2,15 \pm 1$ , суміш  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  і  $\text{HPO}_4^{2-}$  – для приготування буферного розчину з інтервалом  $\text{pH } 7,21 \pm 1$ , суміш  $\text{HPO}_4^{2-}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  – для приготування буферного розчину з інтервалом  $\text{pH } 12,3 \pm 1$ .

### 3.2 Концентраційно-логарифмічні діаграми (КЛД)

**Побудова КЛД для слабкої одноосновної кислоти.** Для побудови концентраційно-логарифмічної діаграми  $\lg [ ] = f(\text{pH})$  спочатку слід нанести точку з координатами  $(\text{p}K_{a,\text{HA}}; \lg c_{\text{HA}})$ , що називається *характеристичною точкою системи*, а потім скористатися формулами (3.1) і (3.2), спростивши їх та зробивши низку припущень.

Позначимо знаменник у формулах (3.1) і (3.2) літерою  $F$ .

Якщо  $\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{HA}}$ , то  $F = 2 \cdot [\text{H}^+]$ . Тоді ці формули можна представити у вигляді:

$$[\text{HA}] = \frac{c_{\text{HA}} \cdot [\text{H}^+]}{2 \cdot [\text{H}^+]} = \frac{c_{\text{HA}}}{2}; \quad [\text{A}^-] = \frac{c_{\text{HA}}}{2}$$

Прологарифмуємо їх й одержимо:

$$\lg [\text{HA}] = \lg [\text{A}^-] = \lg c_{\text{HA}} - \lg 2 = \lg c_{\text{HA}} - 0,3 \quad (3.15)$$

Отже, при  $\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{HA}}$  маємо:  $\lg [\text{HA}] = \lg [\text{A}^-] = \lg c_{\text{HA}} - 0,3$ .

Якщо  $[\text{H}^+] \gg K_{a,\text{HA}}$ , то  $F \approx [\text{H}^+]$  і

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}}, \quad [\text{A}^-] = \frac{c_{\text{HA}} \cdot K_{a,\text{HA}}}{[\text{H}^+]}$$

$$\lg [\text{HA}] = \lg c_{\text{HA}}, \text{ (пряма з нахилом 0)} \quad (3.16)$$

$$\lg [\text{A}^-] = \lg c_{\text{HA}} - \text{p}K_{a,\text{HA}} + \text{pH} \text{ (пряма з нахилом +1)} \quad (3.17)$$

Якщо  $[\text{H}^+] \ll K_{a,\text{HA}}$ , то  $F \approx K_{a,\text{HA}}$  і

$$[\text{HA}] = \frac{c_{\text{HA}} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a,\text{HA}}}; \quad [\text{A}^-] = c_{\text{HA}};$$

$$\lg [\text{HA}] = \lg c_{\text{HA}} + \text{p}K_{a,\text{HA}} - \text{pH}, \text{ (пряма з нахилом -1)} \quad (3.18)$$

$$\lg [\text{A}^-] = \lg c_{\text{HA}} \text{ (пряма з нахилом 0)} \quad (3.19)$$

Залежність логарифма концентрацій рівноважних форм від рН і є КЛД. Діаграма виражається прямолінійними ділянками з нахилами 0, +1 і -1, що перетинаються у точках з координатами  $pH = pK_{a, HA}$  і  $lg [HA] = lg c_{HA} - 0,3$ . Отже, для побудови КЛД (на відміну від діаграми розподілу) не треба проводити ніяких розрахунків. Але відмітимо, що в даному випадку відносна кількість будь-якої форми кислоти при заданій величині рН залежить від її загальної концентрації.

**Приклад 28.** Побудувати концентраційно-логарифмічну діаграму (КЛД) для 0,10 М розчину ацетатної кислоти ( $pK_{a, CH_3COOH} = 4,75$ ).

#### Розв'язання

Для побудови КЛД спочатку проводимо пряму  $lg c_{CH_3COOH} = -1,00$  й знаходимо характеристичну точку системи (4,75; -1,00). Якщо  $pH < 4,75$ , то переважає форма  $CH_3COOH$ , наближений графік на КЛД – горизонтальний промінь від  $-\infty$  до характеристичної точки системи. Праворуч від цієї точки переважає форма  $CH_3COO^-$ . Через характеристичну точку системи проводимо прямі з нахилами +1 і -1 відповідно до формул (3.17) і (3.18). Також одразу доповнимо КЛД прямими – графіками  $lg[H^+] = f(pH)$  та  $lg[OH^-] = f(pH)$ . Перша йде через початок координат, друга – через точку (14,00; 0). Тангенс кута нахилу відповідно дорівнюють (-1) і (+1). Ескіз перед побудовою спряжень зображено на рис. 9.

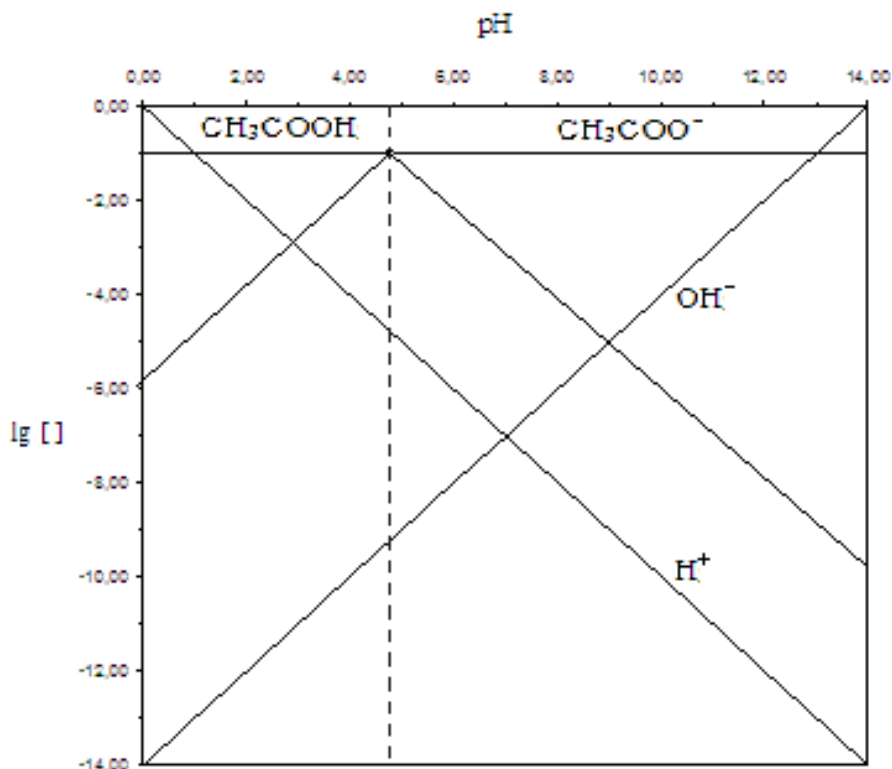
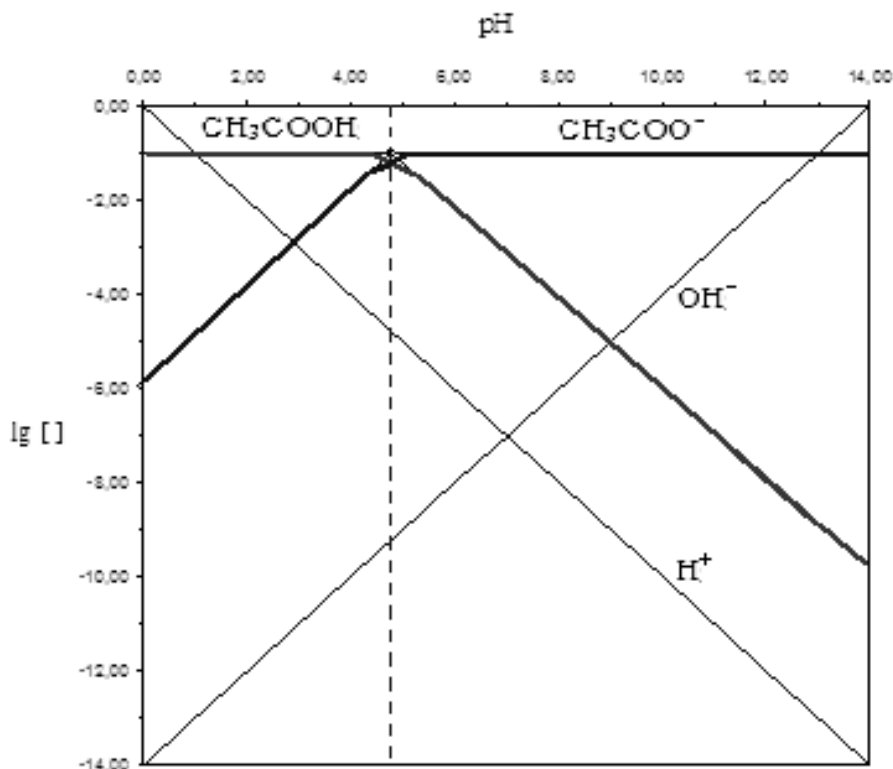


Рисунок 9 - Ескіз перед побудовою спряжень для 0,1 М розчину ацетатної кислоти

Діаграма виражається згладженими графіками, що перетинаються у точках з координатами  $\text{pH} = 4,75$  і  $\lg [\text{HA}] = -1,3$  (рис. 10).



**Рисунок 10 – КЛД для 0,1 М розчину ацетатної кислоти**

Відмітимо, що якби концентраційно-логіфімічну діаграму потрібно було побудувати, наприклад, для концентрації  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М, а не 0,1 М, криві для  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  і  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  мали б ту ж саму форму, але були б зміщені вертикально вниз на 3 логарифмічні одиниці концентрації. У той же час залежності для  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$  залишилися б на місці.

КЛД, як і діаграма розподілу, дозволяє визначити, які саме форми переважають при заданій величині pH. Але оскільки у цьому випадку використовується не лінійна, а логарифмічна залежність, можна з високою точністю визначити і концентрації тих частинок, що присутні у системі в малих кількостях. Так, з діаграми (рис. 10) видно, що при  $\text{pH} = 2$   $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2}$  М,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1 \cdot 10^{-1}$  М, а концентрація ацетат-йонів дещо більша, ніж  $1 \cdot 10^{-4}$  М (згідно з рівнянням (3.2) вона дорівнює  $10^{-3,75}$ ). З діаграми розподілу оцінити цю величину майже неможливо, оскільки вона дуже близька до нуля.

Завдяки використанню логарифмічного масштабу по вісі концентрацій за допомогою КЛД можна отримати відповіді на багато питань, пов'язаних з розрахунками хімічних рівноваг. Припустимо, нам цікавить величина pH в



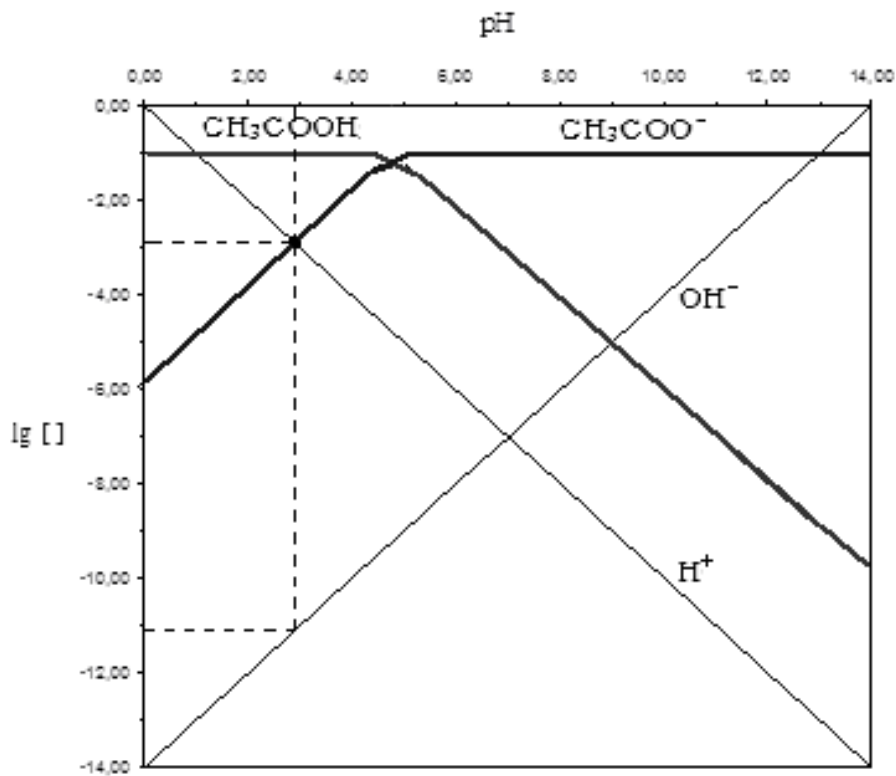
0,1М розчині ацетатної кислоти. Рівняння електронейтральності для цього розчину має вигляд

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-].$$

Логічно припустити, що у розчині кислоти (кисле середовище!) концентрація  $\text{OH}^-$  настільки мала, що нею можна знехтувати, тоді рівняння електронейтральності спрощується:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Отже, рН у такому розчині відповідає величині рН у точці перетину кривих для  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ . Цю точку показано на рис. 11.



**Рисунок 11 – Графічний метод визначення рівноважних концентрацій частинок за допомогою КЛД (для 0,1 М розчину ацетатної кислоти)**

Також бачимо, що концентрація  $\text{OH}^-$  дуже мала (відповідна точка знаходиться в області  $10^{-11}$  М), тобто припущення про те, що цією величиною можна знехтувати, було вірним.

**Побудова КЛД для слабкої двохосновної кислоти.** Рівняння для побудови концентраційно-логарифмічної діаграми для двохосновної кислоти можна отримати, спростивши формули (3.5), (3.7), (3.9).

Якщо  $pH = pK_{a1}$ , то  $K_{a1} \cdot K_{a2} \ll K_{a1} \cdot [H^+]$  і знаменник у відповідних формулах дорівнює  $F = 2 \cdot [H^+]^2$ . Формули (3.5), (3.7), (3.9) набувають вигляду:

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+]^2}{2 \cdot [H^+]^2} = \frac{c_{H_2A}}{2}; \quad (3.20)$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+] \cdot K_{a1}}{2 \cdot [H^+]^2} = \frac{c_{H_2A}}{2}; \quad (3.21)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{2 \cdot [H^+]^2} = 0. \quad (3.22)$$

Прологарифмуємо формули (3.20) і (3.21) й одержимо:

$$\lg [H_2A] = \lg [HA^-] = \lg c_{H_2A} - \lg 2 = \lg c_{H_2A} - 0,3. \quad (3.23)$$

Отже, при  $pH = pK_{a1}$  маємо:  $\lg [H_2A] = \lg [HA^-] = \lg c_{H_2A} - 0,3$ .

Якщо  $pH = pK_{a2}$ , то  $[H^+]^2 \ll K_{a1} \cdot [H^+]$ ;  $[H^+]^2 \ll K_{a1} \cdot K_{a2}$  і знаменник у відповідних формулах дорівнює  $F = 2 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}$ . Формули (3.5), (3.7), (3.9) набувають вигляду:

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+]^2}{2 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}} = 0; \quad (3.24)$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+] \cdot K_{a1}}{2 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{c_{H_2A}}{2}; \quad (3.25)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{2 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{c_{H_2A}}{2}. \quad (3.26)$$

Прологарифмуємо формули (3.25) і (3.26) й одержимо:

$$\lg [HA^-] = \lg [A^{2-}] = \lg c_{H_2A} - \lg 2 = \lg c_{H_2A} - 0,3. \quad (3.27)$$

Отже, при  $pH = pK_{a2}$  маємо:  $\lg [HA^-] = \lg [A^{2-}] = \lg c_{H_2A} - 0,3$ .

Якщо  $[H^+] \gg K_{a1} \gg K_{a2}$ , то  $[H^+]^2 \gg K_{a1} \cdot [H^+] \gg K_{a1} \cdot K_{a2}$ ,  $F = [H^+]^2$  і

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+]^2}{[H^+]^2} = c_{H_2A}; \quad (3.28)$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+] \cdot K_{a1}}{[H^+]^2} = \frac{c_{H_2A} \cdot K_{a1}}{[H^+]}; \quad (3.29)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2}. \quad (3.30)$$

Прологарифмуємо формули (3.28) – (3.30) й одержимо:

$$\lg [H_2A] = \lg c_{H_2A}; \quad (\text{пряма з нахилом } 0) \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \lg [HA^-] &= \lg c_{H_2A} + \lg K_{a1} - \lg [H^+] = \\ &= \lg c_{H_2A} - pK_{a1} + pH; \quad (\text{пряма з нахилом } +1) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \lg [A^{2-}] &= \lg c_{H_2A} + \lg K_{a1} + \lg K_{a2} - 2 \cdot \lg [H^+] = \\ &= \lg c_{H_2A} - pK_{a1} - pK_{a2} + 2pH. \quad (\text{пряма з нахилом } +2) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Якщо  $K_{a1} > [H^+] > K_{a2}$ , то  $K_{a1} \cdot [H^+] \gg [H^+]^2$ ,  $K_{a1} \cdot [H^+] \gg K_{a1} \cdot K_{a2}$ ,  $F = K_{a1} \cdot [H^+]$  і

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot [H^+]} = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+]}{K_{a1}}; \quad (3.34)$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A} \cdot [H^+] \cdot K_{a1}}{K_{a1} \cdot [H^+]} = c_{H_2A}; \quad (3.35)$$

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot [H^+]} = \frac{c_{H_2A} \cdot K_{a2}}{[H^+]}. \quad (3.36)$$

Прологарифмуємо формули (3.34) – (3.36) й одержимо:

$$\begin{aligned} \lg [\text{H}_2\text{A}] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg [\text{H}^+] - \lg K_{a1} = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \text{p}K_{a1} - \text{pH}; \quad (\text{пряма з нахилом } -1) \quad (3.37) \end{aligned}$$

$$\lg [\text{HA}^-] = \lg c_{\text{H}_2\text{A}}; \quad (\text{пряма з нахилом } 0) \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \lg [\text{A}^{2-}] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg K_{a2} - \lg [\text{H}^+] = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} - \text{p}K_{a2} + \text{pH}. \quad (\text{пряма з нахилом } +1) \quad (3.39) \end{aligned}$$

Якщо  $[\text{H}^+] \ll K_{a2} \ll K_{a1}$ , то  $K_{a1}, K_{a2} \gg [\text{H}^+]^2$ ,  $K_{a1}, K_{a2} \gg K_{a1} \cdot [\text{H}^+]$ ,  
 $F = K_{a1} \cdot K_{a2}$  і

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}; \quad (3.40)$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} \cdot K_{a1} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{A}} \cdot [\text{H}^+]}{K_{a2}}; \quad (3.41)$$

$$[\text{A}^{2-}] = c_{\text{H}_2\text{A}}. \quad (3.42)$$

Прологарифмуємо формули (3.40) – (3.42) й одержимо:

$$\begin{aligned} \lg [\text{H}_2\text{A}] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + 2 \cdot \lg [\text{H}^+] - \lg K_{a1} - \lg K_{a2} = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - 2\text{pH}; \quad (\text{пряма з нахилом } -2) \quad (3.43) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg [\text{HA}^-] &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \lg [\text{H}^+] - \lg K_{a2} = \\ &= \lg c_{\text{H}_2\text{A}} + \text{p}K_{a2} - \text{pH}; \quad (\text{пряма з нахилом } -1) \quad (3.44) \end{aligned}$$

$$\lg [\text{A}^{2-}] = \lg c_{\text{H}_2\text{A}}. \quad (\text{пряма з нахилом } 0) \quad (3.45)$$

Як і у випадку одноосновної кислоти, КЛД утворюється рядом прямолінійних ділянок, що перетинаються в характеристичних точках.

**ПРИКЛАД 29.** Побудувати концентраційно-логіфімічну діаграму для 0,10 М розчину карбонатної кислоти.

*Розв'язання*

Для побудови КЛД спочатку проводимо пряму з нахилом 0 через точку з ординатою  $\lg[\text{H}_2\text{CO}_3] = -1,0$  й відмічаємо характеристичні точки системи:  $(6,35; -1,00)$  і  $(10,32; -1,00)$ , абсциси яких знаходимо з відповідних констант кислотності:  $\text{pH}_1 = \text{p}K_{a, \text{H}_2\text{CO}_3} = 6,35$ ;  $\text{pH}_2 = \text{p}K_{a, \text{HCO}_3^-} = 10,32$ . Проводимо перпендикуляри до перетину з віссю абсцис з характеристичних точок. Через першу характеристичну точку проводимо пряму з нахилом +1 і пряму з нахилом -1 до перетину з іншим перпендикуляром, а від точки перетину — пряму з нахилом -2. Через другу характеристичну точку проводимо пряму з нахилом -1 і пряму з нахилом +1 до перетину з першим перпендикуляром, а від точки перетину — пряму з нахилом +2. Також одразу доповнимо КЛД прямими  $\lg[\text{H}^+] = f(\text{pH})$  та  $\lg[\text{OH}^-] = f(\text{pH})$ . Перша проходить через початок координат, друга – через точку  $(14,00; 0)$ . Тангенси кута нахилу відповідно дорівнюють -1 і +1. Наносимо на графік точки з координатами  $(6,35; -1,3)$  і  $(10,32; -1,3)$  й сполучаємо відрізки прямих згладженою лінією так, щоб вони перетиналися в цих точках (рис. 12).

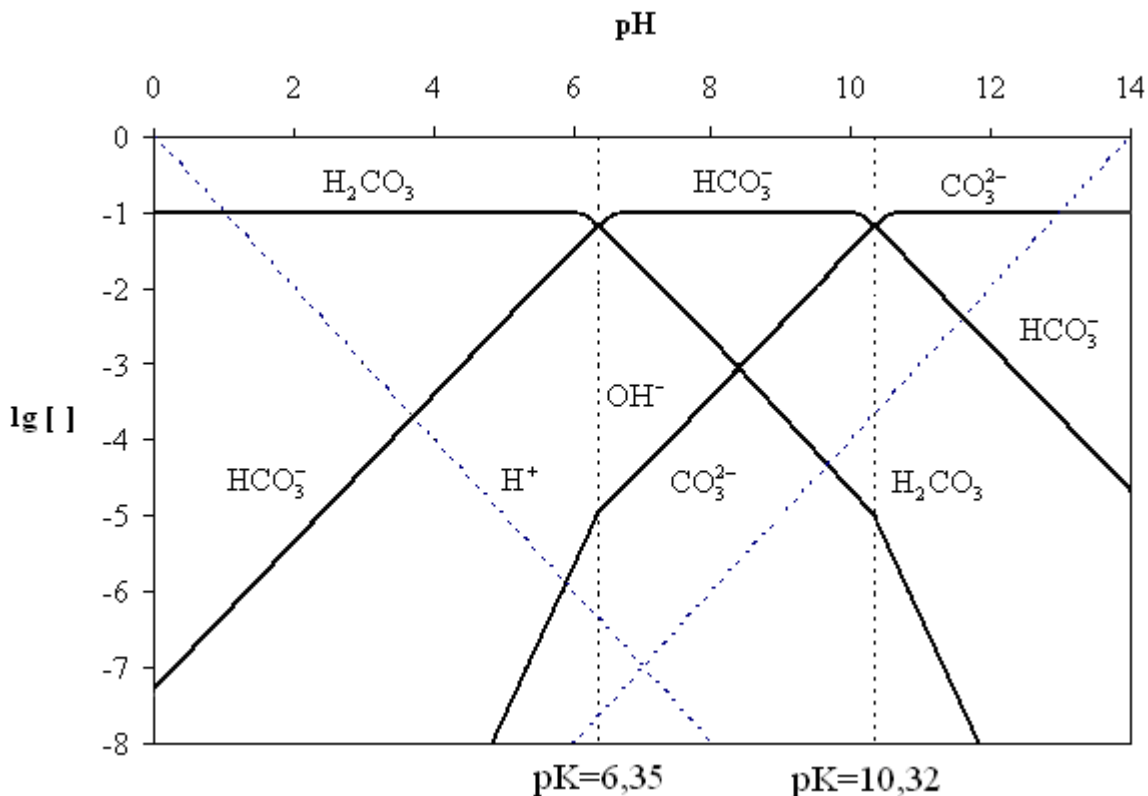


Рисунок 12 – КЛД для 0,10 М розчину карбонатної кислоти

**ПРИКЛАД 30.** Знайти рН і рівноважні концентрації усіх форм у 0,1 М розчині карбонатної кислоти за КЛД, представленою на рис. 12.

*Розв'язання*

Наносимо на КЛД пряму  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$  (пряма з нахилом  $-1$ ). У точці перетину цієї прямої з лінією  $[\text{HCO}_3^-]$  виконується умова  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ , тому 0,10 М розчин карбонатної кислоти має рН 3,70. За знайденою величиною рН на діаграмі знаходимо концентрації рівноважних форм:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1 \cdot 10^{-3,7} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}.$$

Перевіряємо правильність приблизного рішення:

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1 \cdot 10^{-3,7} + 1 \cdot 10^{-1} \cong 1 \cdot 10^{-1}$$

*Відповідь:* величина рН у 0,1 М розчині карбонатної кислоти дорівнює 3,70; рівноважні концентрації усіх форм карбонатної кислоти дорівнюють  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0$ ,  $[\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$ .

Можна побудувати концентраційно-логарифмічні діаграми і для більш складних систем. З КЛД, як і з діаграми розподілу, можна зробити висновки про перевагу при певному рН тих чи інших форм. Але і в цьому випадку тільки концентраційно-логарифмічна діаграма дозволяє оцінити концентрації форм, концентрація яких мала.

Для побудови КЛД за допомогою електронних таблиць Excel можна використати  $\alpha$ -коефіцієнти, для обчислення яких існують загальні формули (як це зроблено для  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – див. приклад 27). Щоб використати таку таблицю для побудови КЛД, достатньо лише ввести в клітинку будь-якого стовпця формулу обчислення  $\lg(c \cdot \alpha_i)$ , (для кожного  $\alpha$ -коефіцієнта) і скопіювати її вниз по стовпцю, розповсюдивши на всі рядки, що містять величини рН.

#### 4 Задачі

1. Обчислити рН водного розчину: а) 5% HCl; б) 7 г/л CH<sub>3</sub>COOH; в) 0,002 М HCN.
2. Визначити рН водного розчину, у 100 мл якого міститься: а) 4 г NaOH і 2 г NH<sub>3</sub>; б) 2 г HCl і 2 г CH<sub>3</sub>COOH; в) 5 г гідроксиламіну NH<sub>2</sub>OH.
3. Розрахувати рН розчину, одержаного розведенням: а) 1 мл 0,002 М розчину КОН водою до 10 л; б) 0,2 мл 0,02 М HNO<sub>3</sub> водою до 5 л; в) 0,5 мл 0,01 М HCl водою до 50 л.
4. До 200 мл 0,1 М водного розчину метиламіну (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH додали 2 г аммоніаку. Обчислити рН одержаного розчину.
5. Змішали однакові об'єми водних розчинів 0,2 М CH<sub>3</sub>COOH і 0,1 М HCOOH. Обчислити рН одержаного розчину.
6. Визначити рівноважну концентрацію йонів HS<sup>-</sup> в 0,1 М водному розчині сульфіді, якщо рН розчину 9,0.
7. Обчислити загальну концентрацію у водному розчині натрій оксалату при рН 4,0, якщо рівноважна концентрація іона C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1·10<sup>-3</sup> моль/л.
8. Розрахувати загальну концентрацію у водному розчині амоній карбонату при рН 5,0, якщо рівноважна концентрація іона HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1·10<sup>-2</sup> моль/л.
9. Визначити рівноважну концентрацію іона C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> у водному розчині при рН 5,0, якщо загальна концентрація натрій оксалату 0,05 М.
10. Яким має бути значення рН, щоб рівноважна концентрація іона HS<sup>-</sup> становила 0,001 моль/л, якщо загальна концентрація натрій сульфіді 0,2 М.
11. Обчислити константу протолізу: а) HCOOH, якщо рН 0,04 М водного розчину її має величину 2,57; б) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> за першим ступенем протолізу в присутності 0,02 М KCl; в) ацетатної кислоти в присутності 0,02 М CaCl<sub>2</sub>.
12. Обчислити константу протолізу HCOOH, якщо в 0,46% водному розчині ступінь протолізу її становить 4,2%.
13. Визначити константу протолізу диметиламіну (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, якщо в 0,2 М водному розчині його ступінь протолізу становить 7,42%.
14. Обчислити рівноважну концентрацію і активність іонів CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> в 0,1 М водному розчині ацетатної кислоти в присутності 0,05 М NaCl.
15. Обчислити рН розчину, одержаного змішуванням: а) 200 мл 0,01 М водного розчину натрій фосфату та 100 мл 0,02 М водного розчину натрій гідрогенфосфату; б) 200 мл 0,02 М розчину натрій гідрогенфосфату та 100 мл 0,02 М розчину натрій дигідрогенфосфату; в) 200 мл 0,02 М розчину натрій дигідрогенфосфату та 100 мл 0,1 М розчину ортофосфатної кислоти.

16. Розрахувати, скільки грамів твердого NaOH треба додати до 100 мл 0,1 М розчину NH<sub>4</sub>Cl, щоб одержати буферний розчин з рН = 9,75?
17. Визначити, як зміниться рН, якщо до 100,0 мл 0,10 М амонійного буферного розчину додати 10,0 мл 0,10 М хлоридної кислоти.
18. Який склад має амонійний буферний розчин, здатний підтримувати рН 9,25±0,05 у разі додавання до 1 л цього буферного розчину 25 ммоль NaOH або HCl?
19. Розрахувати співвідношення молярних концентрацій кислоти і спряженої основи в амонійному буферному розчині з рН 9,00.
20. Як зміниться рН 0,2 М розчину натрій тетраборату у разі додавання до 250 мл цього буферного розчину: а) 100 ммоль HCl; б) 50 ммоль NaOH?  
*Примітка.* Розчин натрій тетраборату – це суміш кислоти і спряженої основи:  $B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-$ .
21. Розрахувати співвідношення молярних концентрацій Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> і NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> у буферному розчині з рН 7,20.
22. Описати приготування 2,0 л буферного розчину з рН 5,00 з 0,10 М розчину ацетатної кислоти і 0,20 М розчину амоніаку.
23. Скільки грамів твердого натрій ацетату слід додати до 100,0 мл 0,10 М розчину ацетатної кислоти, щоб збільшити рН до 4,75.
24. Розрахувати рівноважні концентрації йонів H<sup>+</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в 0,2 М водному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.
25. Яким має бути значення рН 0,1 М водного розчину сульфїду, щоб концентрація йонів S<sup>2-</sup> становила: а) 2·10<sup>-16</sup> моль/л; б) 5·10<sup>-14</sup> моль/л; в) 4·10<sup>-12</sup> моль/л; г) 5·10<sup>-17</sup> моль/л; д) 3·10<sup>-9</sup> моль/л?
26. Розрахувати концентрацію ацетатної кислоти у винному оцті (рН 2,80), припускаючи, що кислотність визначається тільки ацетатною кислотою.
27. Визначити загальну концентрацію лимонної (цитратної) кислоти у зразку лимонного соку з рН 2,00, припускаючи, що тільки вона обумовлює кислотність лимонного соку.
28. Напишіть реакції автопротолізу: а) рідкого амоніаку; б) безводної мурашиної (форміатної) кислоти; в) льодяної оцтової кислоти; г) етилового спирту; д) концентрованої сульфатної кислоти. Розташуйте вказані розчинники в ряд у порядку зменшення їх кислотних властивостей.
29. Чому дорівнює константа автопротолізу води при 90°C, якщо концентрація гідроген-йонів у воді за цих умов 7,25·10<sup>-7</sup> М?
30. Розрахувати рН 1,00 М розчину хлоридної кислоти в етанолі.



31. З використанням електронних таблиць Excel побудувати діаграми розподілу для водних розчинів:
- а) оцтової кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ );
  - б) молочної кислоти ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ );
  - в) бензойної кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ );
  - г) пропіонової кислоти ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ );
  - д) щавлевої кислоти ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ );
  - є) вугільної кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ );
  - ж) яблучної кислоти ( $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ );
  - з) винної кислоти ( $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ );
  - і) янтарної кислоти ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ );
  - к) саліцилової кислоти ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ );
  - л) лимонної кислоти ( $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ );
  - м) фосфатної кислоти ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
32. Побудувати КЛД для 0,01 М розчинів кислот, вказаних у задачі 31.
33. За допомогою діаграм розподілу визначити:
- а) мольні частки усіх форм лимонної кислоти при рН 3,5; 5,5 і 7,0;
  - б)  $[\text{CO}_3^{2-}]$  і  $[\text{HCO}_3^-]$  при рН 9,2 в 0,1 М розчині натрій карбонату;
  - в) концентрацію недисоційованої фосфатної кислоти в 0,01 М речні фосфатної кислоти при рН 3,2.
34. За допомогою КЛД визначити:
- а) рН 0,01 М розчину щавлевої кислоти;
  - б) рівноважні концентрації усіх форм в 0,10 М розчині яблучної кислоти;
  - в) рівноважну концентрацію сукцинат-йона при рН 7,0.
35. Побудувати КЛД шляхом створення електронної таблиці Excel з використанням величин  $\alpha$ -коефіцієнтів для 0,10 М розчину яблучної кислоти ( $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ). За допомогою КЛД визначити величину рН і концентрацію кожної частинки в 0,10 М розчині яблучної кислоти і 0,10 М розчині яблучнокислого натрію.

## Додатки

### Додаток А

#### Формули для розрахунку рН у водних розчинах електролітів

Склад розчину	Формула для розрахунку
Сильна кислота	$\text{pH} = -\lg c_{\text{к-ти}}$
Сильна основа (луг)	$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c_{\text{осн.}}$
Слабка кислота	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{к-ти}}$
Слабка основа	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{осн.}}$
Буферна суміш слабкої кислоти та її солі	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ти}} - \lg \frac{c_{\text{к-ти}}}{c_{\text{солі}}}$
Буферна суміш слабкої основи та її солі	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}$
Сіль слабкої основи і сильної кислоти	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}$
Сіль слабкої кислоти і сильної основи	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ти}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{солі}}$
Сіль, утворена сильною кислотою і сильною основою	$\text{pH} = 7$
Сіль, утворена слабкою кислотою і слабкою основою	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}}$
Суміш сильної кислоти ( $c_1$ ) і слабкої кислоти ( $c_2$ )	$\text{pH} = -\lg c_1$
Суміш двох сильних кислот	$\text{pH} = -\lg (c_1 + c_2)$
Суміш двох сильних основ	$\text{pH} = 14 + \lg (c_1 + c_2)$
Суміш сильної основи ( $c_1$ ) і слабкої основи ( $c_2$ )	$\text{pH} = 14 + \lg c_1$

## Константи кислотності

Назва кислоти	$K_a$	$pK_a = -\lg K_a$	
Аскорбінова	$K_{a1}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
	$K_{a2}$	$4,6 \cdot 10^{-12}$	11,34
Ацетатна (оцтова)		$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Бензойна		$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борна ( <i>орто</i> )	$K_{a1}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	$K_{a2}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	$K_{a3}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Карбонатна (вугільна)	$K_{a1}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$K_{a2}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Лактатна (молочна)		$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Нітритна		$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Оксалатна (щавлева)	$K_{a1}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$K_{a2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Пропіонова		$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Саліцилова	$K_{a1}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
	$K_{a2}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,22
Сугцинатна (бурштинова)	$K_{a1}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	4,21
	$K_{a2}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	5,63
Сульфїтна	$K_{a1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	$K_{a2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сульфїдна	$K_{a1}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
	$K_{a2}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Тартратна (винна)	$K_{a1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,89
	$K_{a2}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	4,52
Форміатна (мурашина)		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Фосфатна ( <i>орто</i> )	$K_{a1}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	$K_{a2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_{a3}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
Цитратна (лимонна)	$K_{a1}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
	$K_{a2}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66
	$K_{a3}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,40
	$K_{a4}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0
Яблучна	$K_{a1}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	3,46
	$K_{a2}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	5,05

## Константи основності

Назва основи	$K_b$	$pK_b = -\lg K_b$
Амоніак	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Бензидін	$K_{b1}$ $9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
	$K_{b2}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Гідразін	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксиламін	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Диметиламін	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Дифеніламін	$6,2 \cdot 10^{-14}$	13,21
Січовина	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
8-Оксіхінолін	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Тіосічовина	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Етаноламін	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Етиламін	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Етилендіамін	$K_{b1}$ $1,2 \cdot 10^{-4}$	3,92
	$K_{b2}$ $9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01

## Константи автопротолізу

Розчинник	$pK_{Solv}$	Розчинник	$pK_{Solv}$
Метанол	16,70	Метилацетат	22,50
Етанол	19,00	Етилацетат	22,83
<i>n</i> -Пропанол	19,46	Бутилацетат	23,28
<i>n</i> -Бутанол	20,05	Амілацетат	24,25
Сірчана кислота	3,62	Ацетон	21,40
Оцтова кислота	12,22	Метилетилкетон	21,53
Мурашина кислота	6,67	Аммоніак	32,72

## Список рекомендованой литературы

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 книгах. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 2005. – С. 79-82, 110-145
2. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз: Навч.-метод. посібник. – К.:ЦУЛ, 2002. – С. 60-89, 149-163.
3. Пестіна Г.О. Аналітична хімія: Навч. посібник. – Харків: ХДУХТ, 2004. – С. 22-29.
4. Ю.А.Золотов и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А.Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 117-138.
5. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). Пер. с нем. / Под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера. – Т. 1, 2003. – С. 51-70.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.: Кн. 1. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрический методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – С. 82-124.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – с. 239-260, 304-312, 320-327.

Навчальне видання

Укладачі:

ДОБРОВОЛЬСЬКА Олена Владиславівна

АНТОНОВ Олексій Валентинович

Хімічні основи харчових технологій. Аналітична хімія

## МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до самостійної роботи та виконання завдань на розв'язання задач і  
побудову діаграм з використанням електронних таблиць Excel

для студентів напрямку підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія»  
піднапрямку «Харчова інженерія»

Модуль «Кислотно-основні рівноваги, їх використання в аналітичній хімії»

Підп. до друку  
Умов. друк. арк.

.2013. Формат 60×84 1/16 Папір газет. Друк. офс.  
Тираж 100 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

Видавець та виготовлювач

Харківський державний університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4417 від 10.10.2012