

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ  
ІМЕНІ Л. М. ЛИТВИНЕНКА НАН УКРАЇНИ

*Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, О. М. Швед, І. А. Книжник*

**ХЕМОІНФОРМАТИКА І МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ.  
МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГ У РОЗЧИНІ**

Навчальний посібник

Вінниця  
2026

УДК 54:004.94]:544.31(075.8)

X 374

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса  
(протокол № 6 від 19.12.2025)*

*і Вченою радою Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
(протокол № 4 від 04.09.2025)*

**Автори:**

*Розанцев Г. М.*, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри фундаментальної та прикладної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;

*Радіо С. В.*, канд. хім. наук, доц., проректор з наукової роботи ДонНУ імені Василя Стуса;

*Швед О. М.*, д-р хім. наук, пров. наук. співроб. Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України;

*Книжник І. А.*, здобувач 2 курсу ОС «Магістр» ОП «Хімія» спеціальності 102 Хімія ЛНУ імені Івана Франка.

**Рецензенти:**

*Ранський А. П.*, д-р хім. наук, зав. кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;

*Рассохіна Ю. В.*, д-р фіз.-мат. наук, проф. кафедри фундаментальної та прикладної хімії ДонНУ імені Василя Стуса.

**X 374** Хемоінформатика і моделювання в хімії. Моделювання рівноваг у розчині: навчальний посібник для здобувачів вищої освіти ОС «Магістр» спеціальності ЕЗ Хімія / Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, О. М. Швед, І. А. Книжник. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2026. 144 с.

ISBN 978-617-8406-40-0

У навчальному посібнику викладено теоретичний матеріал щодо різноманітних рівноваг у розчині та можливостей їх моделювання, впроваджено комплексний підхід до подання матеріалу. Запропоновані завдання та вправи дають змогу здобувачам освіти краще опанувати теоретичну інформацію, набути потрібних навичок і вміти застосовувати їх у процесі вирішення практичних задач. Наочність і доступність викладеного матеріалу дає змогу за потреби адаптувати його для використання на платформі дистанційного навчання.

Посібник призначений для здобувачів ОС «Магістр» спеціальності ЕЗ Хімія, проте буде корисним для здобувачів ОНС «Доктор філософії», наукових співробітників і викладачів закладів вищої освіти IV рівня акредитації.

**УДК 54:004.94]:544.31(075.8)**

© Розанцев Г. М., 2026

© Радіо С. В., 2026

© Швед О. М., 2026

© Книжник І. А., 2026

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2026

ISBN 978-617-8406-40-0

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ. НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ.....	6
1.1. Класичні теорії кислот і основ .....	6
1.2. Хімічні теорії кислот і основ.....	16
2. МОДЕЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ .....	24
2.1. Протолітична теорія Бренстеда–Лоурі.....	24
2.2. Основні принципи створення хімічних та математичних моделей .....	41
2.3. Моделювання в розчинах одноосновних кислот та однокислотних основ.....	47
2.4. Моделювання конкуруючих рівноваг у сумішах кислот і основ .....	60
2.5. Моделювання в розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних основ.....	66
2.6. Моделювання в розчинах амфолітів.....	73
2.7. Моделювання в розчинах суміші кислот і основ .....	79
2.8. Діаграми розподілу у кислотно-основних рівновагах.....	83
3. МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГИ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ.....	88
3.1. Електронна теорія кислот і основ .....	88
3.2. Принципи моделювання реакцій комплексоутворення .....	101
3.3. Моделювання утворення моноядерних комплексів .....	105
3.4. Алгоритм розрахунку констант утворення.....	110
3.5. Гетерогенні рівноваги .....	114
4. МОДЕЛЮВАННЯ СТАНУ ІОНІВ НА БАЗІ рН-ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ДАНИХ .....	118
ДОДАТОК .....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	141

## ВСТУП

У сучасній хімії до кислотно-основних взаємодій відносять усі відомі сьогодні реакції, які у такому випадку всі є реакціями нейтралізації. Останні надзвичайно поширені не тільки в природі та побуті, але й знайшли широке застосування в науці, техніці та промисловості. Теоретичні уявлення про кислоти і основи мають свою цікаву еволюцію, уявлення про них весь час поступово розширюється і ускладнюється – від простої передачі протона в класичних теоріях до передачі електронної пари в сучасній, а в перспективі до передачі катіона.

Кислотно-основна взаємодія, у тому числі комплексоутворення, відіграє важливе значення у формуванні всіх концептуальних систем хімії. Важко уявити собі хоча б одну з основних хімічних дисциплін, у теоретичній концепції якої не використовувалися б кислотно-основні рівноваги. Дослідження таких рівноваг незмінно перебуває в центрі уваги загальної теорії розчинів, і саме тому основні положення теорії кислот і основ розглядаються у цьому посібнику одночасно з проблемами моделювання великого різноманіття рівноваг кислотно-основної взаємодії. Сучасні теорії кислот і основ стали базовими в хімії водних і водно-органічних розчинів, гомо- і гетерогенного кислотно-основного каталізу, теорії функцій кислотності, оптимізації старих і розробці нових методів синтезу та ін.

Моделювання рівноваг у розчині має вагомим значення у різних сферах людського життя. Так, у хімічному виробництві це дає змогу передбачити напрям перебігу хімічних реакцій, а шляхом варіювання різних умов – керувати виробничими процесами. Це надзвичайно важливо і для процесів, що відбуваються у біосфері, атмосфері, гідросфері, у медичній, косметологічній галузях тощо.

У матеріалі посібника враховано, що квінтесенцією хімії, як і будь-якої іншої науки, є індукція, що рекомендує використовувати результати спостережень і вимірювань для створення моделей, а моделі використовувати для розробки теорій. У виданні наведено сучасну інформацію щодо різноманітних рівноваг у розчині та можливостей їх моделювання, впроваджено комплексний підхід до подання матеріалу. Запропоновані завдання та вправи дають змогу здобувачам вищої освіти краще опанувати теоретичну інформацію, набути потрібних навичок і вміння застосовувати їх у процесі вирішення практичних задач. Наочність і доступність викладеного матеріалу дає змогу за потреби адаптувати його для використання на платформі дистанційного навчання.

Навчання за цим посібником вимагає від здобувачів вищої освіти знань з аналітичної, фізичної, координаційної хімії та певних математичних навичок у розв'язанні нелінійних рівнянь, системи нелінійних рівнянь, уміння працювати з комп'ютерними програмами.

Посібник насамперед рекомендовано для здобувачів вищої освіти спеціальності ОС «Магістр» ЕЗ Хімія, проте він буде корисним і для здобувачів освіти ступеня «Доктор філософії», особливо якщо вони не мають базової хімічної освіти, викладачам закладів вищої освіти IV рівня акредитації та науковим співробітникам, які займаються проблемами моделювання. Прийоми розв'язання задач на рівновагу в розчинах слабких електролітів можуть бути цікавими для студентів, які вивчають загальну, аналітичну, неорганічну хімію, а еволюція розвитку теорії кислот і основ важлива в курсі «Історія теоретичної та експериментальної хімії».

Автори будуть вдячні колегам і здобувачам освіти, які, ознайомившись із матеріалом посібника, повідомлять нам про допущені помилки та неточності, якщо такі будуть виявлені.

Із глибокою повагою

Георгій РОЗАНЦЕВ, Сергій РАДІО, Олена ШВЕД, Іван КНИЖНИК.

# 1. ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ. НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ

Велика група реакцій з погляду класичної хімії належить до реакцій нейтралізації, в яких бере участь кислота й основа. Саме ці два класи сполук, незалежно від того, яким шляхом реалізується сама реакція, є обов'язковими її учасниками, і тому важливо уявляти собі, які з них належать до кислот, а які – до основ. Одним із таких шляхів може бути перенос протона від кислоти до основи. Проте сучасні погляди на реакцію нейтралізації свідчать про те, що в ній можуть брати участь речовини, у складі яких відсутні протони. Так, одна з теорій кислот і основ у реакції нейтралізації розглядає процес узагальнення електронної пари [1]. Тому зараз до класу кислот або основ, по суті, належать усі відомі речовини, незалежно від того, до якого класу вони були віднесені раніше, в період класичної хімії. Залишається можливість використовувати класичні поняття про кислоти та основи: їх можна використовувати там, де це зручно і достатньо, тим паче, що класичні поняття простіші у використанні за сучасні. Отже, є сенс розглянути еволюцію понять «кислота», «основа», «реакція нейтралізації» та теорій кислот і основ, що дасть змогу далі усвідомлено підбирати найбільш оптимальну теорію для найшвидшої та найпростішої реалізації завдання.

Можна не згадувати ще алхімічні уявлення про те, що кислоти – кислі, а основи – мильні на дотик, або те, що кислоти – тіла, атоми яких мають гострі виступи та гострий смак, основи мають пори та в'язучий смак, а реакція нейтралізації полягає в тому, що гострі виступи кислот входять у пори основ (Р. Бойль) тощо. Такі уявлення не дають жодної інформації про хімічну поведінку кислот і основ і сьогодні вважаються ненауковими. Тому є сенс розглядати тільки ті з них, поняття з яких у тому чи іншому вигляді актуальні зараз.

## 1.1. Класичні теорії кислот і основ

З огляду на низку джерел не дуже точної інформації появу перших наукових уявлень про природу кислот і основ можна датувати серединою XVII ст. [2]. *Головною тезою у перших теоріях* було те, що в той період вже точно знали, що *кислоти і основи не існують разом у одному розчині, вони реагують між собою, а продуктом такої взаємодії є солі*. У цей початковий післяалхімічний період висувалося і спростовувалося безліч пропозицій про механічні, флогістонні, кисневі і водневі теорії кислот, кожна з яких пов'язувалась із певним носієм кислотності. Водночас жодна з них не описувала достатньою мірою властивості кислот і основ. У той час хімія бурхливо розвивалася, синтезувалося багато нових речовин, що мали кислотні або основні властивості, проте не вписувалися в межі тієї чи іншої з наявних на той період теорій [3]. Не варто забувати, що в алхімічний період теоретичної хімії практично не існувало, тому першим після-

алхімічним уявленням про кислоти та основи, очевидно, не вистачало теоретичної бази для пояснення їх хімічної поведінки та віднесення до них певних речовин.

Одні з перших теоретично обґрунтованих уявлень про природу кислот і основ з'явилися наприкінці XVIII ст. у працях А. Лавуазьє та стали основою **теорії Лавуазьє класифікації хімічних речовин.**



Рис. 1.1 – Антуан Лоран де Лавуазьє (1743–1794)

Антуан Лоран де Лавуазьє (фр. *Antoine Laurent de Lavoisier*, 1743–1794) – французький хімік, член Паризької академії наук, автор кисневої теорії горіння, один із творців сучасної хімічної номенклатури.

У цій теорії разом із поняттями про прості тіла з'явилися поняття «окис» («основа»), «кислота» та «сіль». **Основою** Лавуазьє вважав сполуку, в якій метал зв'язаний з киснем; **кислота** – сполука неметалу (наприклад, вугілля, сірки, фосфору) із киснем. На думку Лавуазьє, оцтова, щавлева, винна та ін. **органічні кислоти** – це сполуки з киснем різних «радикалів». **Сіль** – це речовина, що утворюється сполученням кислоти з основою. Отже, він вважав, що кислотні властивості пояснюються наявністю в складі речовини якихось особливих атомів Оксигену, зв'язаних із металом, неметалом або радикалом.

**Приклад 1.1.** Зробіть віднесення до кислот і основ Лавуазьє такі сполуки:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**Розв'язання.** Лавуазьє вважав основою сполуку, в якій метал зв'язаний з киснем. У такому випадку основи:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{FeO}$ .

У кислотах, за Лавуазьє, з Оксигеном зв'язаний неметал:  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

На користь теорії Лавуазьє свідчило те, що на той час було вже відомо багато мінеральних і органічних кислот, у складі яких і справді містився Оксиген [4]. Останнє, хоча й опосередковано, підтверджувало ідею А. Лавуазьє.

Водночас ця гіпотеза не могла існувати довго і доволі швидко показала свою неспроможність.

По-перше, це відбулося завдяки роботам Г. Деві і Ж. Гей-Люссака, з яких стала відомою ціла низка кислот, що не містять Оксигену, як-от галогенідні, халькогенідні, синильна кислоти тощо. Варто зазначити, що соляну кислоту Лавуазьє вважав сполукою кисню з невідомим ще радикалом, а хлор розглядав як сполуку кисню з соляною кислотою.

По-друге, більшість оксигеновмісних сполук, як-от оксиди, солі, прості ефіри тощо, взагалі не виявляють кислотних властивостей [2] у розумінні класичної хімії. Однак саме Лавуазьє першим відніс кислоти до окремого класу сполук, що використовується і нині.

Г. Деві виявив, що відсутність кисню в соляній кислоті не впливає на її кислотні властивості. Він встановив, що кислотність сполуки не задається конкретним атомом (наприклад, Оксиген у А. Лавуазьє), а обумовлена наявністю в складі речовини певних угруповань атомів. З часом він дійшов висновку, що в угрупованнях носієм кислотних властивостей будуть не атоми Оксигену, а атоми Гідрогену.



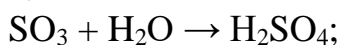
Рис. 1.2 – Гамфрі Деві  
(1778–1829)

Гамфрі Деві (англ. *Humphry Davy*, 1778–1829) – британський фізик і хімік, один із засновників електрохімії. Відкрив і виділив низку хімічних елементів (калій, натрій та ін.) методом електролізу, винайшов безпечну гірничу лампу.

Отже, згідно з **теорією Г. Деві**, кислотні властивості пояснюються особливим поєднанням атомів у молекулі, причому атом водню є обов'язковим складником кислот. За Деві, кислота обов'язково повинна мати у своєму складі Гідроген (водень), а у водному розчині утворювати іони<sup>1</sup>. Подальші детальніші дослідження поведінки кислот підтвердили правильність передумови Г. Деві, але вимагали суттєвих уточнень і розвитку. Дуже важко було пояснити, наприклад, той факт, що під час розчинення у воді триоксиду сульфору утворюється кислота,

<sup>1</sup> У цьому посібнику використано традиційне для хімічної та фізичної літератури написання *іон*, *іонний*, *іонізація*. Багато мовознавців після ухвалення **Українського правопису (2019)** вважають правописною нормою форму *йон*, однак автори цього навчального посібника використовують традиційний науковий варіант – *іон*.

в розчині є іони, проте триоксид, за Деві, не належить до кислот тому, що у своєму складі не містить Гідрогену:



На початку XIX ст. популярним уточненням теорії Деві була **теорія Ю. Лібіха**, згідно з якою, кислоти – речовини, що здатні до взаємодії з металам із виділенням водню.

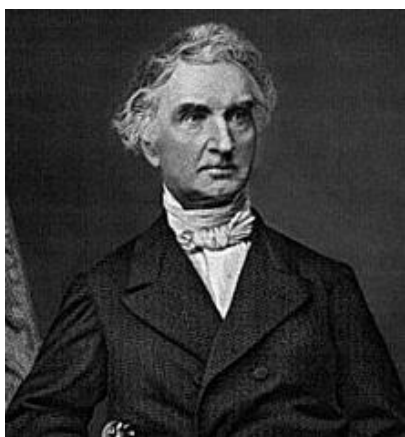


Рис. 1.3 – Юстус фон Лібіх  
(1803–1873)

Юстус фон Лібіх (нім. *Justus von Liebig*, 1803–1873) – німецький хімік, один із засновників агрохімії та наукової хімічної освіти. Розробив теорію мінерального живлення рослин, суттєво вплинув на розвиток органічної та прикладної хімії.

У своїх роботах і теорії він показав, що кислотні властивості сполуки викликані не всіма атомами Гідрогену в її складі, а тільки тими, що здатні заміщуватися на метал із утворенням солей. Таке уточнення було дуже важливим для органічних кислот, у складі яких, як відомо, не всі атоми Гідрогену здатні брати участь у реакціях заміщення з металами, а тільки атоми Гідрогену карбоксильних груп. Ю. Лібіх став автором першої класифікації кислот за їх основністю і теорії багатоосновних кислот. На жаль, у його теорії поняття «основа» було взагалі відсутнє, а з кислот під час взаємодії з металами не завжди виділяється  $\text{H}_2$ .

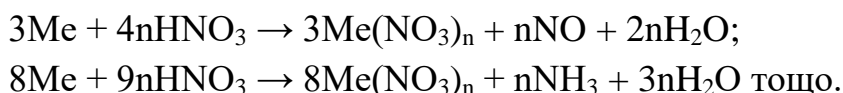
**Приклад 1.2.** Поясніть, чому фосфатна кислота належить до кислот Деві і Лібіха, тоді як нітратна – тільки до кислот Деві.

**Розв'язання.** У складі фосфатної кислоти є атоми Гідрогену  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і вона належить до кислот Деві. Під час взаємодії з металами одним із продуктів реакції є водень, а значить, фосфатна буде кислотою Лібіха:

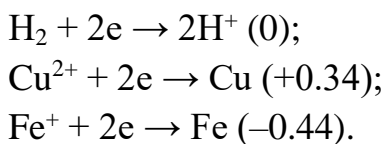


У складі нітратної кислоти є атоми Гідрогену  $\text{HNO}_3$  і вона належить до кислот Деві. Під час взаємодії з металами серед продуктів реакції відсутній водень, а отже, нітратна не буде кислотою Лібіха:

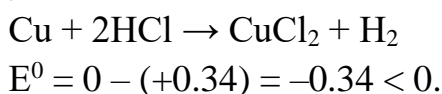




**Приклад 1.3.** Хлоридна кислота не реагує з міддю. Поясніть, чому її відносять до кислот Лібіха. Для обґрунтування відповіді скористайтеся стандартними відновними потенціалами  $E^0$ , В:

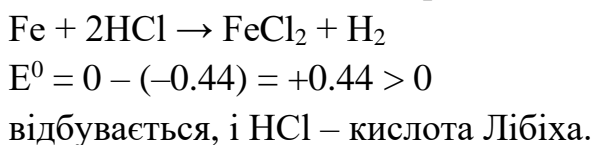


**Розв'язання.** Дійсно, хлоридна кислота  $\text{HCl}$  не реагує з міддю, що в ряду напруги металів стоїть за воднем тому, що електрорушійна сила реакції:



Така реакція є термодинамічно не вигідною, і хлоридна кислота в цьому випадку не належить до кислот Лібіха.

Водночас у випадку більш активного металу, як-от залізо, що в ряду напруги металів стоїть за воднем, його реакція з хлоридною кислотою:



Отже, під час віднесення до кислот Лібіха треба враховувати положення металу в ряду напруги, не обмежуватися одним металом, а проаналізувати можливі варіанти перед тим, як зробити висновок.

Приблизно в цей же час Й. Я. Берцеліус висунув ідею, що пояснює кислотно-основні властивості речовин їх електричною «дуалістичною» природою, під якою він мав на увазі те, що зараз називають вкладом іонного і ковалентного зв'язку, який можна оцінювати різницею у величинах електронегативностей. Він вважав, що усі сполуки повинні складатися з позитивних і негативних радикалів, а Оксиген є найбільш електронегативним із них елементом. До електронегативних радикалів належать неметали у середніх і високих ступенях окислення та метали у високих, до індеферентних – неметали у низьких ступенях окислення, до перемінних – метали у середніх ступенях окислення, до електропозитивних – лужні та лужноземельні метали.

Тоді елементи, віднесені до електропозитивних, утворюватимуть з Оксигеном сполуки з основними властивостями; елементи, віднесені до електронегативних, – сполуки з кислотними властивостями; елементи, віднесені до змінних,

утворюватимуть і кислоти, і основи, а індиферентні елементи не утворюватимуть ні кислот, ні основ.



Рис. 1.4 – Йєнс  
Якоб Берцеліус (1779–1848)

Йєнс Якоб Берцеліус (швед. *Jöns Jakob Berzelius*, 1779–1848) – шведський хімік і мінералог, один із засновників сучасної хімії. Запровадив хімічну символіку елементів, визначив атомні маси багатьох речовин, зробив вагомий внесок у розвиток хімічної номенклатури.

Так, згідно з **дуалістичною теорією Й. Я. Берцеліуса**, всі атоми (прості або складні) мають електричний заряд і є біполярними, у яких один із зарядів переважає. Під час сполучення між атомами заряд частково нейтралізується. Тоді до **кислот** належать електронегативні оксиди неметалів і деяких металів (наприклад, хрому, мангану тощо у високому ступені окислення), а електропозитивні оксиди металів із невисоким ступенем окислення вважаються **основами**. Отже, кислотність чи основність Берцеліус уперше розглядав як функціональну, а не абсолютну властивість сполуки, що є цілком слушним. Хоча у своїй концепції Й. Я. Берцеліус звертав увагу на оксиди як кисневмісні сполуки – носії кислотності, властивості кислот у його теорії не залежали від конкретних атомів речовини, а визначалися її будовою, зокрема «дуалістичною» електричною природою та зарядами на атомах (ступенем іонності зв'язку). До того ж він показав, що багато речовин можуть у різних реакціях мати як кислотні, так і основні властивості, тобто виявляти амфотерність. Реакції в межах цієї теорії розглядалися як взаємодія зарядів.

**Приклад 1.4.** Зробіть віднесення оксидів  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$  до кислот і основ Берцеліуса. Вкажіть характер і заряд радикала в їх складі.

**Розв'язання.** До кислот належать оксиди неметалів:  $\text{CO}_2$  з електронегативним радикалом  $\text{C}^{4+}$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  –  $\text{P}^{5+}$  і металів у високому ступені окислення  $\text{V}_2\text{O}_5$  з електронегативним радикалом  $\text{V}^{5+}$ ;  $\text{WO}_3$  –  $\text{W}^{6+}$ ;  $\text{CrO}_3$  –  $\text{Cr}^{6+}$ .

До основ належать оксиди металів із низьким ступенем окислення:  $\text{BaO}$  з електропозитивним радикалом  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{FeO}$  –  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$  –  $\text{K}^+$ .

До амфотерних належать оксиди металів із середнім ступенем окислення:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з радикалом  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{ZnO}$  –  $\text{Zn}^{2+}$ .

До індіферентних належать оксиди неметалів з низьким ступенем окислення:  $\text{NO}$  з радикалом  $\text{N}^{2+}$ ;  $\text{N}_2\text{O}$  –  $\text{N}^+$  і оксиди металів з вищим ступенем окислення  $\text{RuO}_4$  з радикалом  $\text{Ru}^{8+}$ .

Берцеліус уперше зробив спробу кількісної оцінки і прогнозування сили кислот і основ [5, 6]. Він вважав, що невисокий додатний заряд на атомі металу в оксидах  $\text{E}_2\text{O}$  і високий від’ємний заряд на атомі Оксигену дає змогу віднести оксиди лужних металів до сильних основ. Водночас на атомах неметалів в оксидах неметалів високий додатний заряд, тому оксиди неметалів були віднесені ним до сильних кислот. По суті, віднесення до сильних визначається різницею в зарядах, що, як це зараз показано, викликає великий ступінь іонності зв’язку. Берцеліус встановив, що оксиди з великим вмістом атомів Оксигену в молекулі будуть сильними кислотами, навіть більше, зі збільшенням числа цих атомів за такого самого числа атомів неметалу кислотність підвищується. Наприклад, оксиду  $\text{SO}_3$  відповідає сильніша сульфатна кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ніж оксиду  $\text{SO}_2$ , якому відповідає слабкіша сульфитна кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ).

Незважаючи на те, що розглянута концепція Берцеліуса непогано узгоджувалась із деякими експериментальними фактами, вона базувалася лише на уявленнях про валентність, суперечила законам електролізу Фарадея, розглядала молекули солей як взаємодію між зарядами кислоти та основи. Ці обставини дуже обмежували трактування Берцеліуса.

У 1887 р. С. Арреніус створив теорію електролітичної дисоціації, яка була прогресивною й стала важливим етапом розвитку уявлень про кислоти та основи. Частиною цієї теорії була **іонна теорія кислот і основ Арреніуса**.



Рис. 1.5 – Сванте Август Арреніус (1859–1927)

Сванте Август Арреніус (швед. *Svante August Arrhenius*, 1859–1927) – шведський фізико-хімік, лауреат Нобелівської премії з хімії (1903). Автор теорії електролітичної дисоціації, яка стала основою сучасних уявлень про природу кислот і основ.

Згідно з цією теорією, у якій важливу роль відіграють кислоти та основи, він запропонував визначення кислоти та основи, враховуючи їх дисоціацію:

- Кислота – це гідрогенвмісна сполука, що утворює під час електролітичної дисоціації у воді гідроген-іони  $H^+$ .

- Основа – це гідрогенвмісна сполука, що утворює під час електролітичної дисоціації у воді гідроксид-іони  $OH^-$ .

Такі визначення практично збереглися до теперішнього часу. Відповідно до **сучасного** вигляду **теорії електролітичної дисоціації Арреніуса**, **кислоти** – це речовини, що утворюють у водяному розчині гідратовані катіони водню  $H^+$  (іони гідроксонію ( $H_3O^+$ )) й аніони кислотного залишку; **основи** – це речовини, що у водному розчині дисоціюють з утворенням катіонів металу і гідроксид-аніонів  $OH^-$ .

У загальному випадку цієї теорії кислотно-основна взаємодія зводиться до **реакції нейтралізації**  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ , у якій відбувається утворення води та солі з аніона кислоти та катіона основи [7, 8].

З часом С. Арреніус проаналізував залежність властивостей кислот і основ від їх природи. Він постулював, що в розчинах з однаковою концентрацією кислоти або основ різниця в електропровідності та хімічній активності зумовлена їх різною силою. У такому випадку до сильних кислот (основ) належать ті, під час дисоціації яких розчини мають високу провідність, і в них створюється висока концентрація іонів  $H^+(OH^-)$ . Кислоти (основи), ступінь дисоціації яких у водному розчині незначна, належать до слабких, їх розчини слабо проводять електричний струм і мають відповідно низьку електричну провідність. У сучасній інтерпретації у випадку різної електропровідності розчинів ідеться про сильні та слабкі електроліти, а іноді навіть про середні.

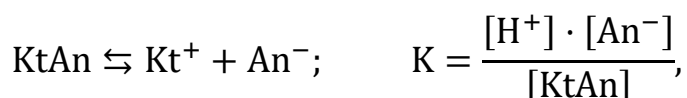
Для підтвердження такого підходу до кислот і основ, який базувався на процесах дисоціації, теорії Арреніуса явно не вистачало кількісних характеристик. Тому підхід Арреніуса був розвинений Оствальдом.



Рис. 1.6 – Вільгельм Фрідріх Оствальд (1853–1932)

Вільгельм Фрідріх Оствальд (нім. *Wilhelm Friedrich Ostwald*, 1853–1932) – німецький фізико-хімік і філософ, лауреат Нобелівської премії з хімії (1909). Один із засновників фізичної хімії, досліджував каталіз, швидкість хімічних реакцій та рівновагу.

Оствальд ввів поняття про константу і ступінь дисоціації слабких електролітів і зв'язок між ними:



де  $\text{Kt}^+$ ,  $\text{An}^-$  і  $[\text{KtAn}]$  – рівноважні концентрація катіонів, аніонів і недисоційованих молекул слабого електроліту відповідно.

До того ж Оствальд запропонував закон розведення (зараз закон розведення Оствальда):

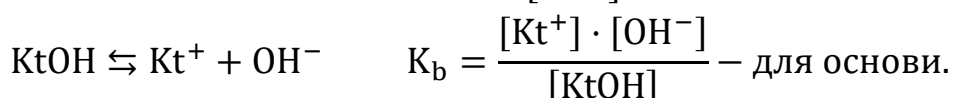
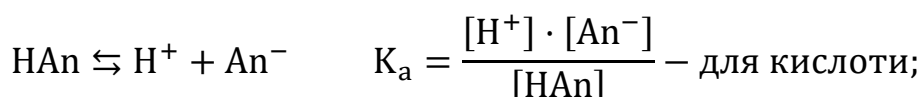
$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації – відношення кількості або молярної концентрації дисоційованих молекул до загальної кількості або молярної концентрації молекул (вихідної кількості або молярної концентрації молекул);

$C$  – вихідна (аналітична) молярна концентрація:

$$C = [\text{KtAn}] + [\text{An}^-] = [\text{KtAn}] + [\text{Kt}^+].$$

Для кислоти та основи запропоновані Оствальдом рівняння констант дисоціації мають такий вигляд:



З огляду на закон розведення Оствальда можна було визначати рівноважну концентрацію  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , ступінь дисоціації:

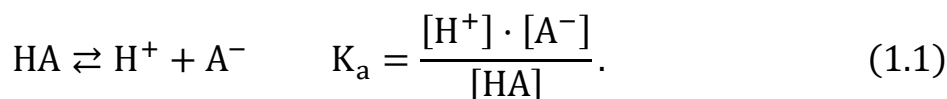
$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot C = 0; \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad C \cdot \alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0;$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b \cdot C = 0; \quad \text{pH} = 14 - \lg[\text{OH}^-]; \quad C \cdot \alpha^2 + K_b \cdot \alpha - K_b = 0.$$

Якщо будуть відомі рівноважні концентрації  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$ , можна буде визначити концентрації всіх іонів і молекул у рівноважному розчині кислоти або основи, а саме це і є метою моделювання більшості рівноваг. Теорія кислот і основ, яку після доповнень Оствальда тепер називають теорією Арреніуса–Оствальда, дає можливість проводити моделювання найпростіших систем. Такі системи включають тільки одне хімічне рівняння, а саме рівняння процесу дисоціації кислоти або основи. Елементи такого моделювання можна розглянути на таких прикладах для кислоти та основи.

**Приклад 1.5.** Проведіть моделювання рівноваги у розчині кислоти  $\text{HA}$  з концентрацією  $C_a$  і константою дисоціації  $K_a$ .

**Розв'язання.** У розчині кислоти  $\text{HA}$  існує тільки одна рівновага, якій відповідає таке рівняння дисоціації з константою дисоціації  $K_a$ :



У такому разі в розчині знаходяться в рівновазі три частинки: молекула НА та іони  $\text{H}^+$  і  $\text{A}^-$ , концентрації яких невідомі і є предметом моделювання. Щоб їх визначити, треба в математичній моделі мати три незалежні рівняння. Одним із них є закон діючих мас у вигляді рівняння дисоціації (1.1).

Атом А існує у розчині у складі двох частинок: кислоти НА та її аніона  $\text{A}^-$ , концентрації яких зв'язані між собою через вихідну (аналітичну) молярну концентрацію кислоти  $C_a$  таким рівнянням:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (1.2)$$

Під час дисоціації з 1 моль НА утворюється по одному моль  $\text{H}^+$  і  $\text{A}^-$ , отже, їх концентрації однакові, третім рівнянням буде:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad (1.3)$$

Отже, математична модель для реакції дисоціації складається з трьох рівнянь (1.1), (1.2) і (1.3), а розв'язання системи з цих рівнянь треба починати з визначення концентрації  $[\text{H}^+]$ . Спочатку рівняння (1.3) треба підставити в рівняння (1.1), замінити  $[\text{A}^-]$  на  $[\text{H}^+]$  і отримати нове рівняння:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} \quad (1.4)$$

Далі з рівняння (1.2) і (1.3) виразити рівноважну концентрацію:

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{H}^+], \quad (1.5)$$

підставити її в рівняння (1.4) і отримати рівняння, в якому невідомою буде тільки рівноважна концентрація  $[\text{H}^+]$ :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a - [\text{H}^+]}. \quad (1.6)$$

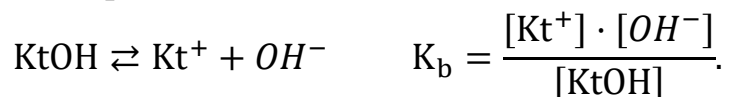
Нарешті розв'язати квадратне рівняння, отримане з рівняння (1.6):

$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot C_a = 0,$$

розрахувати значення рівноважної концентрації  $[\text{H}^+]$ , а за рівняннями (1.2) і (1.3) визначити рівноважні концентрації  $[\text{HA}]$  і  $[\text{A}^-]$ . У разі потреби можна знайти:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}, \quad \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_a} = \frac{[\text{A}^-]}{C_a}.$$

Отже, найскладнішим і головним під час моделювання є визначення рівноважної концентрації  $[\text{H}^+]$ , а інші концентрації знайти набагато простіше. За таким самим алгоритмом можна провести моделювання в розчині основи з константою дисоціації  $K_b$  і концентрацією  $C_b$ :



Рівняннями в математичній моделі є:

$$K_b = \frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]}; \quad C_b = [KtOH] + [Kt^+]; \quad [Kt^+] = [OH^-],$$

а підсумковими рівнянням для розрахунку рівноважної молярної концентрації гідроксид-аніонів або протонів будуть рівняння:

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_b = 0; \quad K_b C_b [H^+]^2 - K_a \cdot K_w [H^+] - K_w^2 = 0;$$

$$C_b [H^+]^2 - K_w [H^+] - K_a \cdot K_w = 0.$$

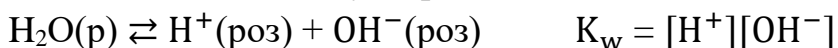
Сила кислоти або основи залежить від величини константи дисоціації: чим більша константа, тим сильніша кислота або основа. У сучасній теорії у сильної кислоти (основи)  $K > 1$ , а у слабкої  $K < 1$ . Згідно з теорією Арреніуса–Оствальда, реакція нейтралізації між кислотою і основою з утворенням солі та води відбувається, якщо добуток їх констант дисоціації буде більшим, ніж  $10^{-14}$  (іонний добуток води).

Теорія кислот і основ Арреніуса–Оствальда цілком задовільно описувала якісні властивості водних розчинів кислот і основ, гідроліз солей, був закріплений розподіл електролітів на сильні і слабкі, з'явилися найпростіші уявлення про кількісні характеристики, як-от ступінь і константа дисоціації, водневий показник (рН), які є у сучасному трактуванні теорії Арреніуса–Оствальда.

Одним із суттєвих недоліків теорії Арреніуса–Оствальда є існування в розчині вільного протона  $H^+$ . Така частинка має високий іонний потенціал, дуже малий розмір ( $r \approx 10^{-15}$  м) і здатна утворювати міцні зв'язки з іншими частинками, як-от молекули води. В сучасній теорії замість протонів використовують катіони оксонію  $H_3O^+$ . До того ж, на відміну від води, її дуже важко використовувати у випадку неводних розчинників [7; 8], теорія не дає змоги пояснити наявність основних властивостей аміаку, фосфіну й інших речовин, що не містять гідроксогруп, не враховується вплив води на процес дисоціації, дисоціація розглядається як суто фізичний процес і відсутній хімічний складник, на який неодноразово вказував Д. І. Менделєєв. Отже, на той час така інтерпретація концепції кислот і основ була цілком правомірною проте не повною і тому мала свій подальший розвиток.

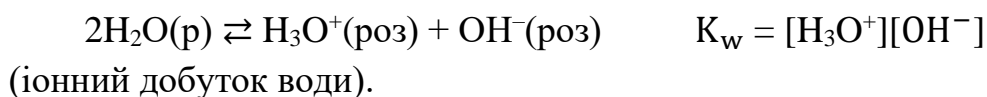
## 1.2. Хімічні теорії кислот і основ

Очевидним недоліком теорії Арреніуса–Оствальда було ігнорування розчинника в процесі дисоціації. Водночас вода, яка належить до слабких електролітів, може мало дисоціювати з утворенням іонів  $H^+$  і  $OH^-$ .



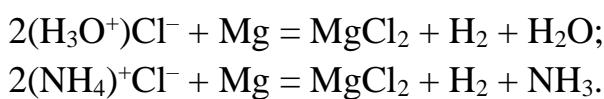
(активність  $H_2O$  дорівнює одиниці, і у вираз константи дисоціації вона не входить).

Протон далі реагує з водою, утворюється іон оксонію  $H_3O^+(роз)$ :



Стало очевидним, що будь-який протон може реагувати з молекулою розчинника з утворенням  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а це зобов'язує враховувати самоіонізацію розчинника під час моделювання в системах, що містять кислотно-основні рівноваги. Константа дисоціації, подібна до іонного добутку води, є у будь-якого розчинника і називається **константою самоіонізації** – константа рівноваги дисоціації розчинника, до складу якої входить добуток рівноважної молярної концентрації його іонів.

До того ж виявилось, що деякі сполуки, які у водному розчині не належать до кислот або основ, у інших розчинниках можуть поводити себе, як основи. Для ілюстрації сказаного можна порівняти реакції в водному розчині  $\text{HCl}$  і аміачному розчині  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

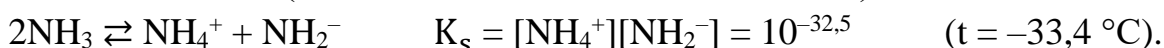


В обох випадках утворюється сіль  $\text{MgCl}_2$ , розчинник  $\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{NH}_3$ , і виділяється водень  $\text{H}_2$ . Подібний перебіг цих реакцій вказує на те, що у водному розчині  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – сіль, а в розчині аміаку – кислота. Стало очевидним, що кислотно-основна функція речовини у розчині визначається в тому числі й природою розчинника.

Для обґрунтування цього на початку ХХ ст. американські хіміки Г. Кеді, Е. Франклін і Ч. Краус створили **теорію сольвосистем** (1896–1905). Початковий вклад у її створення зробив Е. Франклін, який поширив положення теорії Арреніуса–Оствальда на інші розчинники, до складу молекул яких входить Гідроген. Поштовхом до створення теорії було вивчення реакцій у рідкому аміаку, в якому під час взаємодії металоїду або його галогеніду з аміаком відбуваються реакції амонілізу, внаслідок чого утворюються кислоти, аналогічно реакціям гідролізу в воді:



У рідкому аміаку розчиняється багато неорганічних сполук з утворенням електропровідних розчинів, що вказує на утворення іонів внаслідок перебігу електролітичної дисоціації. Це значить, що у рідкому аміаку, як і у воді, відбувається самоіонізація (власна дисоціація або автоіонізація):



Сполуки з катіоном  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) у рідкому аміаку – сильні амінокислоти), схожі на похідні  $\text{H}_3\text{O}^+$  у воді, а похідні іона  $\text{NH}_2^-$  ( $\text{KNH}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ ) – амінооснови, аналогічні похідним іона  $\text{OH}^-$  у воді.

Далі з'ясувалося, що така ситуація створюється не тільки в аміаку, а й в інших розчинниках, приклад автопротолізу деяких із них наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Константи автопротолізу ( $K_s$ ) рідких розчинників

	Розчинник, реакція самоіонізації	$K_s$
Фтороводень:	$3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$	10.0
Сульфатна кислота:	$2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$	3.62
Мурашина кислота:	$2\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_2^+ + \text{HCOO}^-$	6.10
Оцтова кислота:	$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	14.4
Гідразин:	$2\text{NH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{NH}_3^+ + \text{NH}_2\text{NH}^-$	24.7
Метанол:	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$	16.7
Етилендіамін:	$2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+ + \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}^-$	15.3
Етанол:	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	19.1

За результатами аналізу табл. 1.1 можна зробити висновок, що кожен розчинник може утворювати кислоту або основу через розчинення у ньому відповідних речовин. За Е. Франкліном, кислоти та основи будуть похідними води, аміаку, фтороводню та інших «типових речовин», які майже завжди є розчинниками. У такому випадку:

- **кислота** є сполукою, що утворюються під час заміщення атомів Гідрогену в молекулах «типових речовин» на атоми неметалів або електронегативні радикали. Так, наприклад, внаслідок заміщення атомів Гідрогену води на нітрогрупу або атоми Хлору утворюються відповідні кислоти  $\text{HONO}_2$  (або  $\text{HNO}_3$ ) і  $\text{HOCl}$  (або  $\text{HClO}_4$ );

- **основа** є сполукою, отриманою заміщенням атомів Гідрогену в молекулах «типових речовин» на атоми металів або електронегативні радикали (наприклад,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{KSH}$  та ін.).

Як і у воді, нейтралізація в рідкому аміаку або інших протогенних розчинниках відбувається з утворенням солі і розчинника:



Отже, теорія сольвосистем передбачає, які сполуки стають кислотами та основами у різних розчинниках, до складу молекул яких входить водень, а реакція нейтралізації полягає в передачі протона від кислоти до основи. Водночас уже були відомі кислотно-основні взаємодії без передачі протона, які відбувалися в апротонних розчинниках, що вимагало додаткових доповнень.

Такі доповнення були зроблені В. Гутманом та І. Ліндквістом, які пояснювали кислотно-основні взаємодії в апротонних розчинниках переносом іонів між учасниками реакції і назвали таке явище **іонотропією**. Буває катіотропна (міграція катіона) і аніотропна (міграція аніона) взаємодія з розчинником. Тоді в катіотропних сольвосистемах кислота є донором катіонів, а основа – акцептором, в аніотропних сольвосистемах кислота є акцептором аніонів, а основа – донором. Сьогодні відомі тільки такі катіотропні сольвосистеми, у яких відбувається міграція протона в протонному розчиннику, про які йшлося вище. В апротонних розчинниках, як-от  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{ICl}$  та ін., відбувається міграція аніонів

$O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , тому ці розчинники належать до класу аніотропних сольвосистем. У сучасній теорії іотропії сольвосистем можна сформулювати такі загальні визначення для кислот і основ у будь-якому розчиннику:

- **кислоти** – молекули або іони, під час дисоціації яких у розчині зростає концентрація катіона розчинника;
- **основи** – молекули або іони, під час дисоціації яких у розчині зростає концентрація аніона розчинника;
- **солі** – молекули або іони, під час дисоціації яких у розчині не змінюється концентрація іонів розчинника.

Отже, належність речовини до кислоти або основи визначається наявністю під час її дисоціації катіона або аніона, який утворюється під час самоіонізації розчинника. З огляду на такий підхід можна стверджувати, що у катіотропних сольвосистемах донором катіонів є кислота, тоді як акцептором протонів є основа, а в аніотропних сольвосистемах кислотою вважається акцептор аніонів, а основою – донор аніонів. Є сенс розглянути приклади міграції різних складників під час автоіонізації розчинника:

- міграція  $H^+$ :  
 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ;  
 $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$ ;  
 $3HF \rightleftharpoons H_2F^+ + HF_2^-$ ;
- міграція  $O^-$ :  
 $2NO_2 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ ;  
 $2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}$ ;
- міграція  $Hal^-$ :  
 $2POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + POCl_4^-$ ;  
 $2BF_3 \rightleftharpoons BF_2^+ + BF_4^-$ ;
- міграція електрона:  $2(CH_3)_2S=O \rightleftharpoons (CH_3)_2S=O^+ + (CH_3)_2S=O^-$ .

**Приклад 1.6.** Наведіть приклади кислот і основ у рідкому:  $N_2O_4$ ;  $NH_3$ ;  $AsCl_3$ . Підтвердьте належність до кислот або основ реакціями дисоціації.

**Розв'язання.** Згідно з реакцією дисоціації  $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ , у розчині кислотами будуть сполуки, до складу яких входить фрагмент  $NO$ , основами – сполуки, до складу яких входить фрагмент  $NO_3$ . У такому випадку під час дисоціації  $NOCl$  у рідкому  $N_2O_4$   $NOCl \rightleftharpoons NO^+ + Cl^-$  утворюється катіон розчинника  $NO^+$ , і  $NOCl$  поводить, як кислота. Під час дисоціації  $NaNO_3$  у рідкому  $N_2O_4$   $NaNO_3 \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^-$  утворюється аніон розчинника  $NO_3^-$ , і  $NaNO_3$  поводить, як основа.

У рідкому аміаку  $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$  хлорид амонію  $NH_4Cl$  буде кислотою, про що свідчить дисоціація  $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ , внаслідок якої збільшується концентрація катіона розчинника  $NH_4^+$ , тоді як  $NaNH_2$  буде основою, про що свідчить дисоціація  $NaNH_2 \rightleftharpoons Na^+ + NH_2^-$ , внаслідок якої збільшується концентрація аніона розчинника  $NH_2^-$ .

Трихлорид арсену дисоціює за схемою  $\text{AsCl}_3 \rightleftharpoons \text{AsCl}_2^+ + \text{AsCl}_4^-$ . Тоді  $(\text{AsCl}_2)\text{SbCl}_6$ , буде кислотою:  $(\text{AsCl}_2)\text{SbCl}_6 \rightleftharpoons \text{AsCl}_2^+ + \text{SbCl}_6^-$ , а  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AsCl}_4$  буде основою:  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{AsCl}_4 \rightleftharpoons [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ + \text{AsCl}_4^-$ .

Крім сольвокислот і сольвооснов, які збільшують концентрацію іонів розчинника внаслідок дисоціації, існує багато сполук, які роблять аналогічне внаслідок зміщення рівноваги дисоціації розчинника.

**Ансольвосполуки** – речовини, які збільшують концентрації іонів розчинника внаслідок реакції з ним та наступного зміщення рівноваги його дисоціації. Залежно від того, концентрація якого іона розчинника буде збільшуватися, існують ансольвокислоти та ансольвооснови.

**Ансольвокислоти** – речовини, які збільшують концентрацію катіонів розчинника внаслідок реакції з ним та наступного зміщення рівноваги його дисоціації. Під час розчинення  $\text{SbF}_5$  у рідкому  $\text{BrF}_3$  відбуваються реакції:

- дисоціація розчинника:  $2\text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$ ;
- реакція, що зміщує рівновагу:  $\text{SbF}_5 + \text{BrF}_4^- \rightleftharpoons \text{BrF}_3 + \text{SbF}_6^-$ ;
- розчинення:  $\text{SbF}_5 + \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{SbF}_6^-$  (сума двох верхніх рівнянь).

Формально внаслідок розчинення  $\text{BrF}_2^+$  у рідкому  $\text{BrF}_3$  збільшується концентрація катіона розчинника  $\text{BrF}_2^+$ , і тому  $\text{SbF}_5$  є кислотою.

**Ансольвооснови** – речовини, які збільшують концентрацію аніонів розчинника внаслідок реакції з ним та наступного зміщення рівноваги його дисоціації.

**Приклад 1.7.** Визначте кислотно-основну функцію  $\text{NH}_3$  у рідкому  $\text{SO}_2$ . Відповідь підтвердьте рівняннями реакцій.

**Розв'язання.** Під час дисоціації  $\text{SO}_2$ :  $2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$  утворюються катіон  $\text{SO}_2^{2+}$  і аніон  $\text{SO}_3^{2-}$ , а потім, після додавання  $\text{NH}_3$ , катіон реагує з ним:  $\text{SO}_2^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_3)_2\text{SO}^{2+}$ . Зв'язування  $\text{SO}_2^{2+}$  зміщує рівновагу дисоціації розчинника вправо, а це збільшує концентрацію аніона розчинника  $\text{SO}_3^{2-}$ . Отже,  $\text{NH}_3$  у рідкому  $\text{SO}_2$  виконує функцію ансольвооснови. Сумарна реакція розчинення аміаку в рідкому діоксиді сульфуру підтверджує таке віднесення:



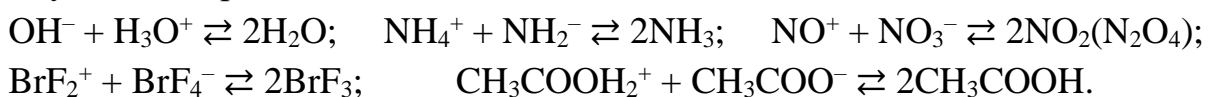
Отже, хімічна сполука виявляє кислотні властивості в тому разі, якщо вона переносить на молекулу розчинника свій катіон. У тому випадку, коли вона переносить на молекулу розчинника свій аніон, вона виявляє основні властивості. Якщо ж молекула розчинника переносить свій аніон на молекулу хімічної сполуки, розчиненої в ньому, то ця сполука проявляє кислотні властивості, а якщо молекула розчинника переносить катіон, то розчинена в ній речовина проявляє основні властивості.

Інформацію про деякі кислоти та основи наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Приклади деяких сольво- і ансольво-кислот та основ

Розчинник	Дисоціація	Сольво-кислота	Сольво-основа	Ансольво-кислота	Ансольво-основа
H <sub>2</sub> O	2H <sub>2</sub> O ⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	HCl	KOH	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	2NH <sub>3</sub> ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaNH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	–
HF	3HF ⇌ H <sub>2</sub> F <sup>+</sup> + HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HClO <sub>4</sub>	KHF <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ⇌ H <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	–	KHSO <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ⇌ NO <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NOBF <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub>	–	–
SO <sub>2</sub>	2SO <sub>2</sub> ⇌ SO <sup>+</sup> + SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SOBr <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	–	H <sub>2</sub> O
BrF <sub>3</sub>	2BrF <sub>3</sub> ⇌ BrF <sub>2</sub> <sup>+</sup> + BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BrF <sub>2</sub> SbF <sub>6</sub>	KBrF <sub>4</sub>	TiF <sub>4</sub>	CsF
SOCl <sub>2</sub>	2SOCl <sub>2</sub> ⇌ SOCl <sup>+</sup> + SOCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	NH <sub>4</sub> Cl	AlCl <sub>3</sub>	піридин
AsCl <sub>3</sub>	2AsCl <sub>3</sub> ⇌ AsCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> + AsCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AsCl <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	KAsCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	–

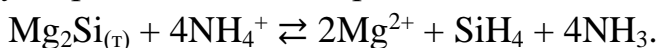
Як і у водному розчині, в рідких розчинниках між кислотою та основою відбувається реакція нейтралізації. **Нейтралізація** – реакція між кислотою та основою з утворенням солі та розчинника. Основною причиною перебігу реакції в неводному розчиннику, як і у водному, є утворення молекули розчинника, який належить до слабких електролітів. Водночас це не відмінняє ролі інших причин, як-от утворення осаду або виділення газу. Якщо брати до уваги тільки першу причину, то іонні рівняння мають вигляд:



Неводні розчинники часто використовують для синтезу сполук.

**Приклад 1.8.** Дуже чистий силан добувають із розчинів у рідкому аміаку. Опишіть рівняннями реакцій синтез SiH<sub>4</sub> з твердого Mg<sub>2</sub>Si (не розчиняється в NH<sub>3</sub>) і аміачного розчину NH<sub>4</sub>Cl.

**Розв'язання.** У рідкому аміаку існує рівновага самоіонізації: 2NH<sub>3</sub> ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Внаслідок дисоціації: NH<sub>4</sub>Cl ⇌ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> у розчиненні збільшується концентрація катіона розчинника NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, а це значить, що NH<sub>4</sub>Cl у рідкому аміаку виконує функцію кислоти. Далі внаслідок міграції Гідрогену від нього до Силіцію утворюється силан за реакцією:

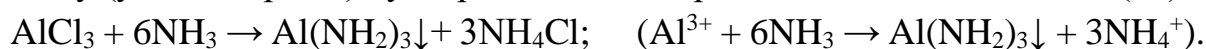


Як і у водному, в неводних розчинах існує амфотерність. Відповідні сполуки можуть виступати і в ролі як кислот, і в ролі основ.

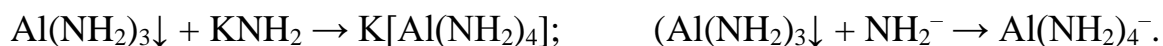
**Приклад 1.9.** Внаслідок розчинення хлориду алюмінію в рідкому аміаку утворюється осад аміду алюмінію (III), який розчиняється внаслідок додавання аміду калію або хлориду амонію. Напишіть рівняння, що відбуваються під час

синтезу та розчинення, і пояснить кислотно-основну функцію кожної речовини в цих реакціях.

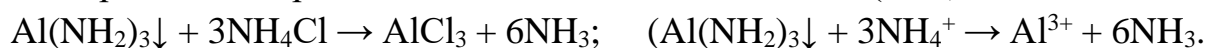
**Розв'язання.** Під час розчинення  $\text{AlCl}_3$  у рідкому  $\text{NH}_3$  відбувається реакція амонолізу (у воді гідроліз) і утворюється важкорозчинний амід алюмінію (III):



Якщо до осаду  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  додати  $\text{KNH}_2$ , то він розчиняється з утворенням тетраамідоалюмінату (III) калію. У цій реакції  $\text{KNH}_2$  – основа,  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  – кислота.



Під час додавання  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до осаду аміду алюмінію (III) він розчиняється внаслідок реакції нейтралізації, в якій  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – кислота,  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  – основа:



Отже, наведені реакції ілюструють амфотерні властивості  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ , який належить до амфолітів.

Варто зазначити, що теорія сольвосистем доволі обмежена і не завжди дає змогу пояснити кислотно-основні реакції. Для більшості розчинників, що використовуються в синтетичній хімії, процеси автоіонізації (автопротолізу) або не вивчені, або взагалі не відбуваються. Теорія сольвосистем не здатна розглядати кислотно-основні властивості тих речовин, які не утворюють під час дисоціації іонів. Цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основних реакцій, які відбуваються не в розчинах, а в твердій та газовій фазі, тобто там, де не може йтися про міграцію іонів розчинника.

Теорія іонотропії сольвосистем розглядає перебіг кислотно-основних реакцій у зв'язку з природою іонів розчинника. Існує багато класифікацій останніх залежно від чинників, що можна закласти в основу класифікації. Одна з класифікацій спочатку розподіляє розчинники на групу протонних (протолітичних) та групу апротонних (подальший розподіл на підгрупи не є предметом розгляду у цьому розділі).

**Протонні розчинники** – це розчинники, внаслідок дисоціації яких утворюються сольватовані катіони  $\text{H}^+$ . Особливістю протонного розчинника є те, що він здатен до автопротолізу, тобто передачі іона  $\text{H}^+$  від однієї молекули до іншої:  $2\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+ + \text{L}^-$ . Катіон  $\text{H}_2\text{L}^+$  називають іоном ліонію, а аніон  $\text{L}^-$  – іоном ліату. Ці розчинники мають досить полярний зв'язок за участю атома Гідрогену і не-поділену електронну пару на якомусь іншому атомі неметалу (найчастіше на азоті, кисні або фторі).

**Апротонні розчинники** – це розчинники, внаслідок дисоціації яких утворюються сольватовані катіони, окрім  $\text{H}^+$ .

**Приклад 1.10.** Зробіть віднесення розчинників. Відповідь підтвердьте рівняннями реакцій автодисоціації:  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HF}$ ;  $\text{N}_2\text{O}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}^4$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ ;  $\text{SO}_2$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4$ ;  $\text{AsF}_3$ .

**Розв'язання**

Протонні:  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ;  $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ ;

$3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ ;  $2\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{N}_2\text{H}_3^-$ ;  $2\text{NH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{NH}\text{OH}^-$ .

У всіх випадках під час дисоціації утворюється  $\text{H}^+$ , який сольватується молекулою розчинника.

Апротонні:

$2\text{N}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O}_3^-$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ ;  $2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}^+ + \text{SO}_3^-$ ;

$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}^-$ ;  $2\text{AsF}_3 \rightleftharpoons \text{AsF}_2^+ + \text{AsF}_4^-$ .

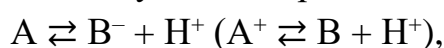
У всіх випадках під час дисоціації не утворюється  $\text{H}^+$ .

## 2. МОДЕЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Оскільки у посібнику буде розглядатися моделювання кислотно-основних рівноваг у водному розчині, насамперед треба розглянути теорію кислот і основ саме у протонних розчинниках. Таку протонну теорію кислот і основ запропонували в 1923 р. незалежно один від одного датський вчений Й. Бренстед і англійський вчений Т. Лоурі. І вона отримала назву **протолітична теорія Бренстеда–Лоурі**.

### 2.1. Протолітична теорія Бренстеда–Лоурі

У протолітичній теорії поняття про кислоти й основи розглядається як єдине ціле, яке виражається у вигляді взаємозв'язку між ними в кислотно-основній взаємодії, яку можна представити в загальному вигляді так:



де А (А<sup>+</sup>) – кислота;

В<sup>-</sup> (В) – основа [6, 9].

Відповідно до цієї теорії, можна дати такі визначення кислот і основ:

- **кислота Бренстеда** – молекула чи іон, що здатні бути в кислотно-основній реакції донорами протонів;
- **основа Бренстеда** – молекула чи іон, що в кислотно-основній реакції виступає акцептором протонів;
- **протоліти** – загальна назва кислот і основ;
- **будь-яка кислотно-основна взаємодія (реакція нейтралізації)** – передача протона від кислоти до основи.

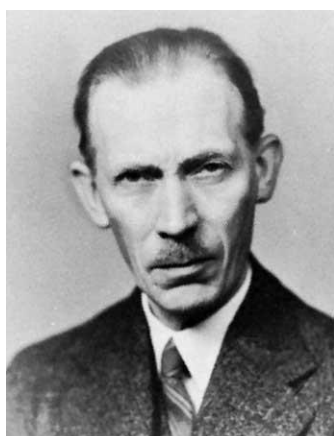


Рис. 2.1 – Йоганнес Ніколаус Бренстед (1879–1947)

Йоганнес Ніколаус Бренстед (дан. *Johannes Nicolaus Brønsted*, 1879–1947) – данський хімік і фізик. Співавтор протонної теорії кислот і основ (теорії Бренстеда–Лоурі), яка пояснює кислотно-основні взаємодії через перенесення протона.

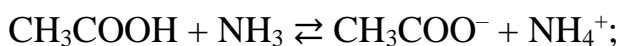


Томас Мартін Лаурі (англ. *Thomas Martin Lowry*, 1874–1936) – британський хімік. Незалежно від Й. Н. Брьонстеда розробив протонну теорію кислот і основ, що стала однією з базових у фізичній хімії.

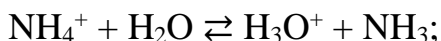
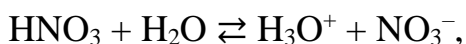
Рис. 2.2 – Томас Мартін  
Лаурі (1874–1936)

У цих визначеннях взагалі не фігурує і не згадується середовище, в якому протон відривається від кислоти та приєднується до основи. Отже, перенос протона між кислотами та основами Бренстеда може відбуватися в будь-якому розчиннику або навіть взагалі за його відсутності [2, 10]. Процес передачі протона під час кислотно-основної взаємодії може реалізовуватися різними варіантами:

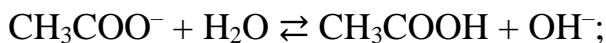
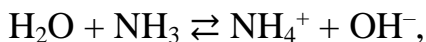
- взаємодією між класичними кислотою та основою, у якій оцтова кислота віддає свій протон (донор протона) аміаку (акцептор протона):



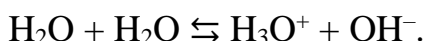
- у процесі дисоціації, коли кислота (нітратна кислота, катіон амонію) виступає донором протона і віддає свій протон молекулі розчинника, яка виконує роль основи (акцептор протона) й приймає цей протон:



- у процесі дисоціації, коли молекула розчинника (вода, донор протона), яка виконує роль кислоти, віддає свій протон основі (аміак, ацетат-аніон, акцептор протона), яка його приймає:



- у процесі автопротолізу, коли одна молекула розчинника, яка виконує роль кислоти, віддає свій протон другій молекулі розчинника, яка його приймає і є в цьому випадку основою:



Наведені вище реакції ілюструють той факт, що вода може виконувати як функцію кислоти, так і функцію основи, і є амфолітом. **Амфоліт Бренстеда** – речовина, молекула якої може виступати як донором, так і акцептором протонів. Коли молекула води втрачає протон, то утворюється аніон гідроксиду  $\text{OH}^-$ , а коли

молекула кислоти передає протон молекулі води, то вода стає катіоном гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Останнє свідчить про те, що протон  $\text{H}^+$  не існує у водному розчині, він миттєво утворює з молекулою води іон гідроксонію. Річ у тім, що протон має вільну s-орбіталь, а молекула води  $\text{H}_2\text{O}$  активну  $sp^3$ -гібридну орбіталь, і за донорно-акцепторним механізмом утворюється третій зв'язок ОН у катіоні  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Будова цього катіона була охарактеризована за результатами рентгеноструктурного аналізу твердої хлорної кислоти  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ . У водному розчині атоми Гідрогену катіона  $\text{H}_3\text{O}^+$  можуть здійснити один, два або три водневі зв'язки з утворенням катіонів  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Будова  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  наведені на рис. 2.3.

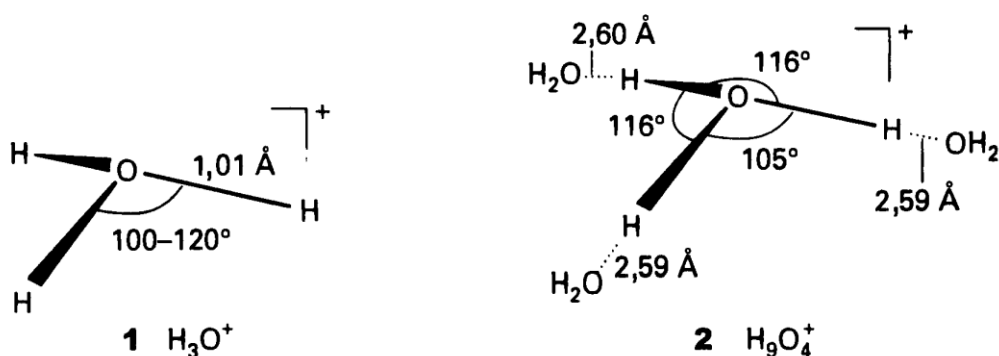
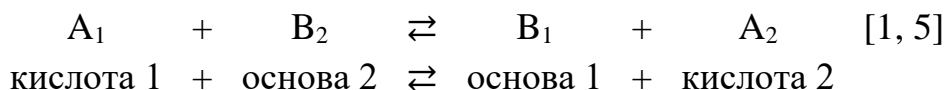


Рис. 2.3 – Характеристики будови  $\text{H}_3\text{O}^+$ (1) і  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ (2) [1]

Для гідроксид-аніона  $\text{OH}^-$  утворення водневих зав'язків з  $\text{H}_2\text{O}$  не настільки характерне, як для катіона гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Водночас у розчині існують аніони  $\text{O}_2\text{H}_3^-$ ,  $\text{O}_3\text{H}_5^-$ ,  $\text{O}_4\text{H}_7^-$ . Далі під час моделювання в хімічній та математичній моделях і в рівняннях для розрахунків будуть використовуватися іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ ) і  $\text{OH}^-$ , вміст яких у розчині найбільший. Для зручності замість  $\text{H}_3\text{O}^+$  можна записувати  $\text{H}^+$ .

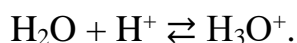
Кислотно-основні процеси Бренстеда оборотні, перенос протона здійснюється швидко в обох напрямках, і стан рівноваги встановлюється миттєво [3]. Під час цього кислота 1 передає протон основи 2, а сама стає основою 1. Водночас основа 2 приєднує протон, утворює протоновану частинку і стає кислотою 2. Отже, у будь-якій кислотно-основній взаємодії, незалежно від її варіанта, беруть участь дві пари кислот і основ, названі Бренстедом спряженими (кон'югованими):



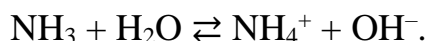
**Спряжена основа** – частинка (молекула або іон), що залишається після втрати протона кислотою.

**Спряжена кислота** – частинка (молекула або іон), що утворюється після приєднання протона основою.

Наприклад, ацетат-іон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – основа, що спряжена з оцтовою кислотою  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ), а катіон амонію  $\text{NH}_4^+$  – кислота, що спряжена з основою – аміаком  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ). Як вже вказувалося раніше, одна й та сама речовина залежно від умов взаємодії може бути як кислотою, так і основою (явище амфотерності). Наприклад, вода під час взаємодії з сильними кислотами виступає основою й утворюється спряжена пара  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ :



Якщо вода реагує з аміаком, то стає кислотою й утворюється спряжена пара  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$ :



**Приклад 2.1.** Вкажіть спряжені пари кислота / основа в реакціях:

1.  $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_3^-$ .
2.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{Cl}^-$ .
3.  $\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-}$ .
4.  $\text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3$ .

**Розв'язання.** У кожній реакції є по дві спряжені пари кислота / основа:

1.  $\text{HClO}_3 / \text{ClO}_3^-$  – кислота  $\text{HClO}_3$  віддає протон і перетворюється на спряжену основу  $\text{ClO}_3^-$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  – основа  $\text{H}_2\text{O}$  приймає протон і утворюється спряжена кислота  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

2.  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$  – кислота  $\text{HCl}$  віддає протон і перетворюється на спряжену основу  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{N}_2\text{H}_4$  – основа  $\text{N}_2\text{H}_4$  приймає протон і утворюється спряжена кислота  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ .

3.  $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$  – кислота  $\text{HSO}_3^-$  віддає  $\text{H}^+$  і перетворюється на спряжену основу  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$  – основа  $\text{H}_2\text{O}$  приймає протон і утворюється спряжена кислота  $\text{OH}^-$ .

4.  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$  – кислота  $\text{H}_3\text{O}^+$  віддає протон і перетворюється на спряжену основу  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$  – основа  $\text{HSO}_3^-$  приймає протон і утворюється спряжена кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Формальні приклади дисоціації кислот і основ, що супроводжуються утворенням систем нових спряжених кислот та основ і не враховують взаємодію між протоном або гідроксильною групою з молекулами води, наведено у табл. 2.1. Таке нехтування взаємодією з розчинником хоча й буває недоречним, проте часто зустрічається в реальній хімії, в тому числі й під час моделювання кислотно-основних взаємодій.

Аніони  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  і молекула  $\text{H}_2\text{O}$  можуть виступати і як кислота, і як основа. Отже, частинки такого типу виявляють амфотерний характер. Приклади кислот, основ і амфолітів наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.1 – Рівноваги між спряженими кислотами та основами

Кислота 1		Протон		Основа 1
CH <sub>3</sub> COOH	⇌	H <sup>+</sup>	+	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
HCl	⇌	H <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	⇌	H <sup>+</sup>	+	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	⇌	H <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	⇌	H <sup>+</sup>	+	NH <sub>3</sub>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	H <sup>+</sup>	+	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌	H <sup>+</sup>	+	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Таблиця 2.2 – Віднесення частинок до кислот, основ або амфолітів за Лоурі–Бренстедом

Кислоти	Основи	Амфоліти
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HCl	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> OH	HO <sub>2</sub> CCOO <sup>-</sup>

У цій теорії дуже важливо розуміти, що кислота віддає протон тільки під дією основи, яка його приймає, під час цього утворюється нова кислота [2]:

$H^+ + \text{Основа 2} \rightleftharpoons \text{Кислота 2}$ , як це показано на таких прикладах:

Реакція:	Кислота 1	+	Основа 2	⇌	Кислота 2	+	Основа 1
	HCl	+	H <sub>2</sub> O	⇌	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup> ;
	H <sub>2</sub> O	+	NH <sub>3</sub>	⇌	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup> .
Реакція:	Основа 1	+	Кислота 2	⇌	Основа 2	+	Кислота 1
	OH <sup>-</sup>	+	CH <sub>3</sub> COOH	⇌	H <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O.

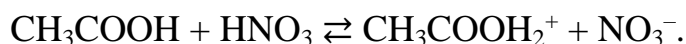
Під час реакції між кислотою 1 і основою 2, за Бренстедом, відбувається не Арреніусівська нейтралізація, а трансформація в нову пару кислота 2 + основа 1, що і буде нейтралізацією за Бренстедом–Лоурі.

**Реакція нейтралізації за Бренстедом–Лоурі** (кислотно-основна реакція) – це реакція перенесення протона від кислоти до основи з утворенням нових кислоти та основи, спряжених з вихідними.

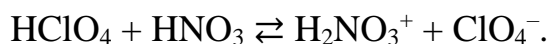
У такому випадку, коли зворотна реакція, як і пряма, супроводжується переносом протона, то і продукти зворотної реакції також виконують роль кислоти 2 і основи 1 відносно один до одного. Отже, в концепції Бренстеда–Лоурі ні протон, ні аніон самі по собі не є кислотою або основою доти, поки вони не почнуть реагувати один з одним. Тобто хімічна сполука виявляє кислотні властивості (стає кислотою) лише за умови її взаємодії з основою, а основні властивості можуть виявляються лише за умови взаємодії з кислотою.

Отже, здатність речовини вступати в реакцію в якості кислоти або основи не є абсолютною її властивістю, а є її функціональною характеристикою, яка проявляється у конкретних хімічних реакціях кислотно-основної взаємодії [1].

Цікаво зазначити, що функціональна характеристика залежить від природи як кислоти, так і основи. Наприклад, у випадку взаємодії слабкої оцтової кислоти з сильною безводною азотною кислотою перша виступає в ролі основи, а друга – кислоти:



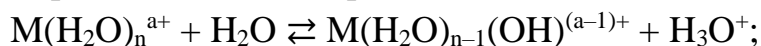
Водночас, якщо з сильною нітратною кислотою реагує ще сильніша хлорна кислота, то нітратна кислота поводить себе як основа:



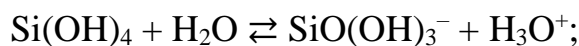
Тобто кислоти виявляють певну функціональну характеристику залежно від властивостей другого компонента, що бере участь у кислотно-основній взаємодії, і поведуться або як донори, або як акцептори протона.

Якщо розглядати кислотно-основні взаємодії у водному розчині, то найпоширенішим класом кислот буде такий, де протон відщеплюється від ОН-групи, що зв'язана з центральним атомом у молекулі або іоні. Протон, який передається від кислоти до основи, називають **кислим протоном**. Існує три види кислот, що мають у своєму складі такі кислі протони, структурні формули яких наведені на рис. 2.4:

- **аквакислоти** – кислоти, в яких протон відщеплюється від молекули води, яка координована до центрального атома в аквакомплексі:



- **гідроксокислоти** – кислоти, в яких протон відщеплюється від гідроксогрупи, яка координована до центрального атома, а оксогрупи, зв'язані з центральним атомом, відсутні:



- **оксокислоти** – кислоти, в яких протон відщеплюється від гідроксогрупи, яка координована до центрального атома, і є оксогрупи, зв'язані з центральним атомом:

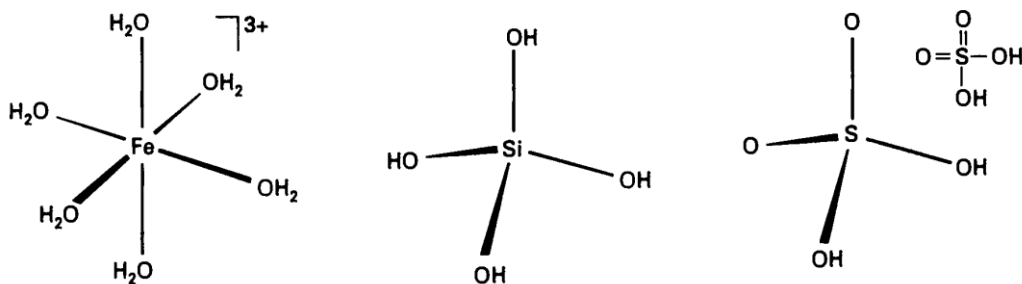
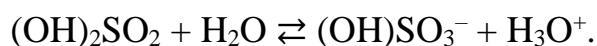


Рис. 2.4 – Структурні формули аква-, гідроксо- і оксокислот [1]

Аквакислоти притаманні центральним атомам s- і d-елементів у низьких ступенях окислення та p-металам лівої частини періодичної системи. Оксокислоти характерні для p-неметалів та для d-елементів у високих ступенях окислення. Гідроксокислоти зустрічаються не так часто тому, що для них існує альтернативна дисоціація за Бренстедом–Лоурі, в якій протон передається від молекули води, а до центрального атома приєднується гідроксильна група води, що залишилася після втрати протона:  $M(OH)_n + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)_{n+1}^- + 2H_3O^+$ .

Зв'язок між трьома класами кислот Бренстеда ілюструє послідовність взаємних переходів аква-  $\rightarrow$  гідроксо-  $\rightarrow$  оксокислота, що наведена на рис. 2.5.

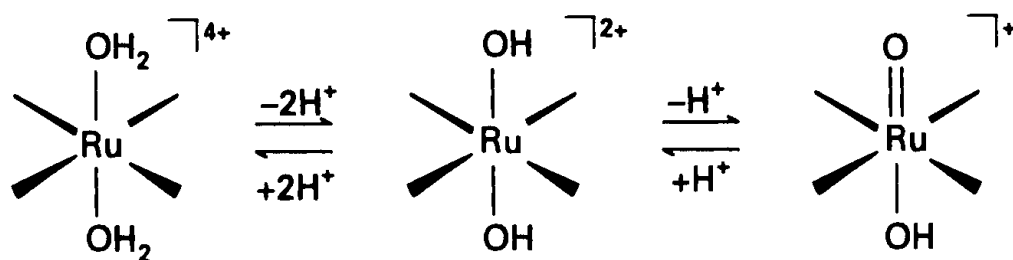
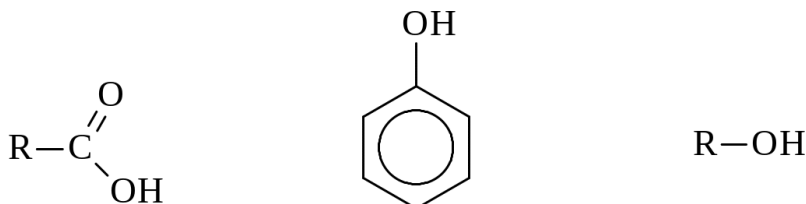


Рис. 2.5 – Взаємний перехід від аква- через гідроксо- до оксокислоти [1]

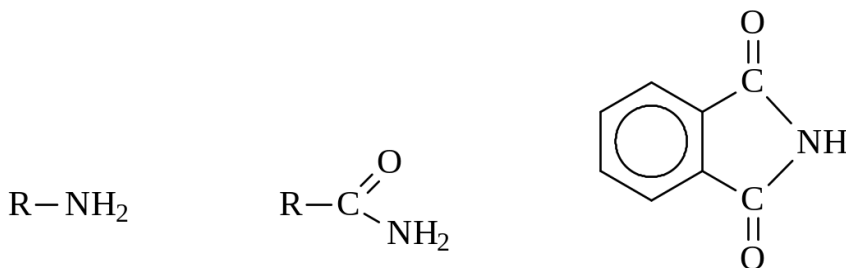
У випадку органічних кислот елемент, із яким пов'язаний атом водню, називають кислотним центром. Залежно від природи кислотного центру всі органічні кислоти Бренстеда поділяють на такі групи:

а) **ОН-кислоти** (карбонові кислоти, феноли, спирти):



б) **SH-кислоти** (тіоспирти RSH);

в) **NH-кислоти** (аміни, амідні кислот, іміди):

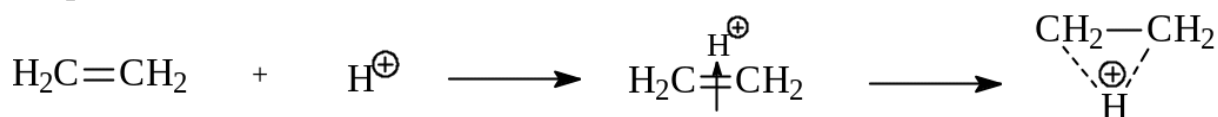


г) **СН – кислоти** (алкіни, альдегіди):



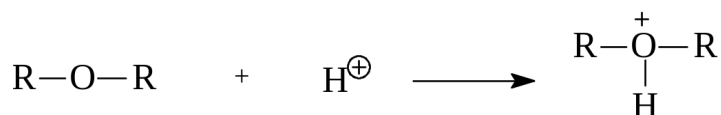
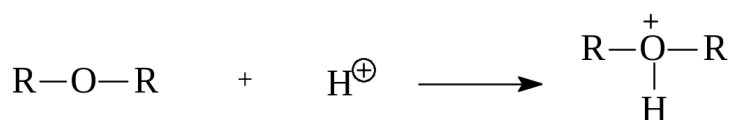
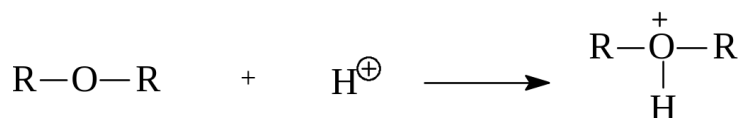
Як зазначалося вище, основи Бренстеда виступають акцепторами протона, приєднують його і переходить у спряжену кислоту. Для того, щоб між протоном

і основою утворився ковалентний зв'язок, остання повинна мати або вільну пару електронів, або  $\pi$ -зв'язок:  $:\text{NH}_2\text{R} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}\text{NH}_2\text{R}^+$ .



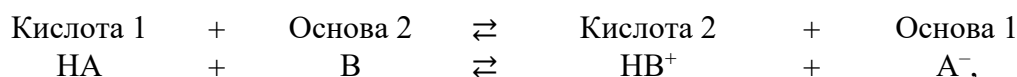
Отже, органічними основами Бренстеда можуть бути негативно заряджені іони, які відносяться до найсильніших основ, до середніх за силою основ відносяться молекули, що містять атом з неподіленою парою електронів (аміни, спирти, прості ефіри), а до найслабших основ відносяться органічні сполуки, що містять кратні зв'язки (алкени, арени). Відповідно до цього є два класи органічних основ Бренстеда:

- $\pi$ -основи (алкени, алкадієни, арени), у яких місцем приєднання протона є електрони  $\pi$ -зв'язку;
- $n$ -основи, або онієві основи, у яких місцем приєднання протона є відповідно атоми азоту, кисню та сірки, і серед яких виділяють амонієві, оксонієві та сульфонієві (аміни, етери, тіоефіри, тіоспирти):



Варто мати на увазі, що у випадку однакової концентрації кислоти її дисоціація може бути повною в одному розчиннику, наприклад, у рідкому аміаку чи воді, і незначною – в інших, наприклад, в оцтовій кислоті чи бензолі [11].

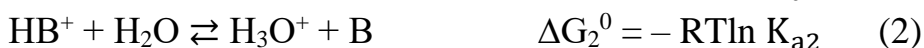
Протонна теорія дає змогу кількісно визначати силу кислот та основ за допомогою констант рівноваги  $K$ , які зв'язані з константами дисоціації Арреніуса  $K_{a1}$  ( $K_a$ ) і  $K_{a2}$  ( $K_b$ ). Якщо кислотно-основну реакцію в загальному вигляді записати рівнянням:



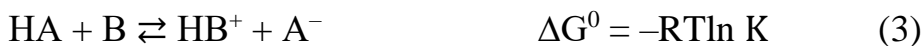
то константа рівноваги матиме вигляд:

$$K = \frac{[\text{HB}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

Далі можна розглянути реакції дисоціації кислоти 1 і кислоти 2:



Якщо від рівняння 1 відняти рівняння 2, то отримаємо рівняння кислотно-основної реакції в загальному вигляді:



За одним із наслідків з закону Гесса можна визначити енергію Гіббса:

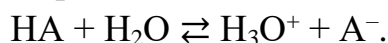
$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -RT \ln K_{a1} + RT \ln K_{a2} = -RT \ln K;$$

винести за дужки  $RT$  і отримати рівняння для констант рівноваги:

$$-RT \ln K = -RT (\ln K_{a1} - \ln K_{a2});$$

скоротити на  $-RT$ , врахувати, що різниця логарифмів є логарифмом дробу, отримати  $\ln K = \ln \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$  і нарешті мати остаточне рівняння  $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ .

Важливо не забувати, що це рівняння не визначає безпосередню силу кислоти та основи, а визначає силу кислоти 1 (HA) відносно основи 2 (B). Як уже зазначалося, в теорії сольвосистем у процесі дисоціації бере участь розчинник, і тоді дисоціацію можна розглядати як реакцію (3). Ось чому насамперед необхідно проаналізувати випадки, коли роль основи B відіграє розчинник [1, 12]. Для водних розчинів рівняння рівноваги матиме вигляд:

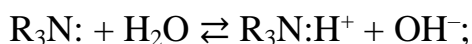


Враховуючи те, що в розведених розчинах концентрацію води вважають сталою величиною, константа дисоціації кислоти дорівнюватиме:

$$K_a = K' \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

У такому разі вираз для константи дисоціації має такий самий вигляд, як і у випадку теорії Арреніуса. У науковій літературі наводять не тільки значення констант дисоціації кислот, а також і їх від'ємні десяткові логарифми  $p K_a = -\lg K_a$ , числа яких набагато зручніші за числа констант дисоціації, особливо для якісного аналізу кислотно-основних рівноваг.

У водному розчині сила основ, як-от аміак та його похідні ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ), визначається рівновагою їх взаємодії з водою, яку, наприклад, для амінів  $\text{R}_3\text{N}$  можна представити рівнянням:

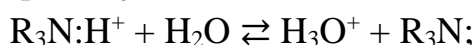


$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]};$$

$$p K_b = -\lg K_b.$$

Кислота  $q$  основа тим сильніші, чим більші значення  $K_a$  і  $K_b$  і менші значення  $p K_a$  та  $p K_b$  відповідно.

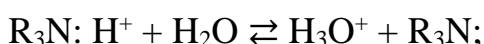
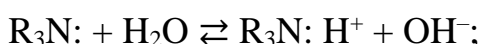
Силу основи також, як і кислоти, можна визначати за константою кислотної дисоціації її протонної форми  $K_a$ :



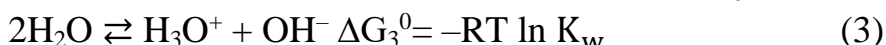
$$K_a = \frac{[R_3N][H^+]}{[R_3NH^+]}$$

У сучасній довідковій літературі наводять тільки значення  $K_a$ , маючи на увазі, що значення  $K_b$  з ним пов'язане і його легко знайти. Цей зв'язок можна дуже просто вивести за допомогою закону Гесса, як це показано на прикладі.

**Приклад 2.2.** Виведіть залежність між  $K_a$  і  $K_b$ , маючи рівняння:



**Розв'язання.** Запишемо рівняння та їх ізотерми:



Щоб отримати рівняння (3), треба до рівняння (1) додати рівняння (2). Тоді, за законом Гесса, енергія Гіббса реакції (3) дорівнює:

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0;$$

скористаємося рівняннями ізотерми й отримаємо:

$$-RT \ln K_w = -RT \ln K_b - RT \ln K_a;$$

скорочуємо на  $-RT$  і враховуємо, що сума логарифмів – це логарифм добутку:

$$\ln K_w = \ln K_b \cdot K_a.$$

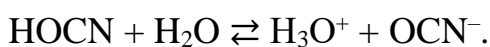
Нарешті зв'язок між константами має вигляд:

$$K_w = K_b \cdot K_a.$$

У логарифмічній формі  $p K_a + p K_b = 14$  (25 °C), що дає змогу без проблем робити перевід однієї константи в іншу.

**Приклад 2.3.** У водному розчині HOCN  $p K_a = 4.0$ . Визначте константу кислотності  $K_a$  і константу основності  $K_b$  спряженої з кислотою основи.

**Розв'язання.** Під час дисоціації кислоти HOCN утворюється спряжена з нею основа OCN<sup>-</sup>:



Якщо  $p K_a = 4.0$ , а  $p K_a + p K_b = 14$ , то  $p K_b = 14 - p K_a = 14 - 4 = 10$ . Якщо,  $p K = -\log K$ , то антилогарифми від  $p K_a$  і  $p K_b$  дорівнюють:  $K_a = 10^{-4}$ ;  $K_b = 10^{-10}$ .

Отже, немає нічого страшного в тому, що останніми роками у довідковій літературі все частіше надається перевага величині  $K_a$ , тоді як  $K_b$  відсутня. Значення  $pK_a$  і  $pK_b$  для деяких кислот наведено в табл. 2.3.

Варто зазначити, що  $K_a$  і  $K_b$  для спряженої пари взаємопов'язані рівнянням:  $K_a \cdot K_b = K_w$  не тільки у випадку водного розчину ( $K_w = 10^{-14}$  за 25 °C), цей взаємозв'язок справедливий також і для неводних розчинів.

І кислоти, й основи помітно відрізняються за силою. Якщо кислота легко віддає протон – вона сильна, а спряжена з нею основа буде слабкою, і навпаки, сильна основа спряжена зі слабкою кислотою. Збільшення ступеня ковалентності зв'язку між протоном та основою послаблює силу спряженої кислоти. Тому  $OH^-$  – сильніша основа, ніж  $NH_3$ , оскільки зв'язок  $H-OH$  міцніший за зв'язок  $H-NH_3$ , зате  $NH_4^+$  – сильніша кислота, ніж  $H_2O$ , якщо йдеться про процеси у водному розчині.

Таблиця 2.3 – Значення  $pK_a$  і  $pK_b$  для деяких кислот

Кислота	Спряжена основа	T, °C	$K_a$	$pK_a$	$pK_b$
$H_3O^+$	$H_2O$	20	55,56	-1,74	15,74
$HNO_3$	$NO_3^-$	25	27,5	-1,44	15,44
$HNO_2$	$NO_2^-$	12,5	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,3	10,73
$HBr$	$Br^-$	20	$\sim 10^9$	$\sim -9$	$\sim 23$
$HI$	$I^-$	20	$\sim 10^{10}$	$\sim -10$	$\sim 24$
$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	25	$7,2 \cdot 10^{-3}$	2,14	11,86
$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$	25	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21	6,79
$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	25	$4,6 \cdot 10^{-13}$	12,33	1,67
$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	25	$\sim 10^2$	$\sim -2$	$\sim 16$
$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	25	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,96	12,04
$H_2S$	$HS^-$	20	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,94	7,06
$HS^-$	$S^{2-}$	20	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,92	1,08
$H_2SO_3$	$HSO_3^-$	18	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,77	12,23
$HSO_3^-$	$SO_3^{2-}$	18	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2	6,8
$H_2CO_3$	$HCO_3^-$	25	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,37	10,63
$CO_2 \cdot H_2O$	$HCO_3^{2-}$	25	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37	7,63
$HCO_3^-$	$CO_3^-$	25	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,32	3,7
$HF$	$F^-$	25	$3,54 \cdot 10^{-4}$	3,45	10,55
$HClO_4$	$ClO_4^-$	25	$\sim 10^{10}$	$\sim -10$	$\sim 24$
$HClO$	$ClO^-$	18	$2,82 \cdot 10^{-8}$	7,55	6,45
$HCOOH$	$HCOO^-$	20	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75	10,25
$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$	25	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75	9,25
$CF_3COOH$	$CF_3COO^-$	25	$5,9 \cdot 10^{-1}$	0,23	13,77
$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClCOO^-$	25	$1,36 \cdot 10^{-3}$	2,87	11,13
$C_6H_5OH$	$C_6H_5O^-$	20	$1,28 \cdot 10^{-10}$	9,99	4,01
$n-CH_3-C_6H_4OH$	$n-CH_3-C_6H_4O^-$	25	$5,55 \cdot 10^{-11}$	10,26	3,74
$H_2O$	$HO^-$	25	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,9	-1,9
$NH_4^+$	$NH_3$	25	$5,76 \cdot 10^{-10}$	9,24	4,76
$CH_3NH_3^+$	$CH_3NH_2$	20	$2,73 \cdot 10^{-11}$	10,56	3,44
$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_2NH$	25	$1,85 \cdot 10^{-11}$	10,73	3,27

Величина  $pK_a$ , як це вже згадувалося в прикладі 1.11 під час виводу залежності між  $K_a$  і  $K_b$ , прямо пропорційна величині константи рівноваги дисоціації, а у випадку взаємодії між катіоном і аніоном (іонна модель хімічного зв'язку) роботі електростатичних сил. Тоді для аквакислот  $M(H_2O)_n^{a+}$   $pK_a$  корелює з електростатичним параметром, який у газі дорівнює:  $\zeta = z^2(r^+ + d)$ , де  $r^+$  – іонний радіус катіона,  $d$  – діаметр молекули води.

Коли таку електростатичну модель для  $pK_a$  використовують у випадку акваіонів s-металів, яким притаманні іонні сполуки, вона працює непогано, і значення  $pK_a$  розташовуються близько до прямої залежності  $pK_a = f(\zeta)$ , наведеної на рис. 2.6. Лінійна залежність є тільки у випадку катіонів з низьким зарядом (жорсткі іони), які розташовані в головних підгрупах I і II груп і належать до s-елементів [1].

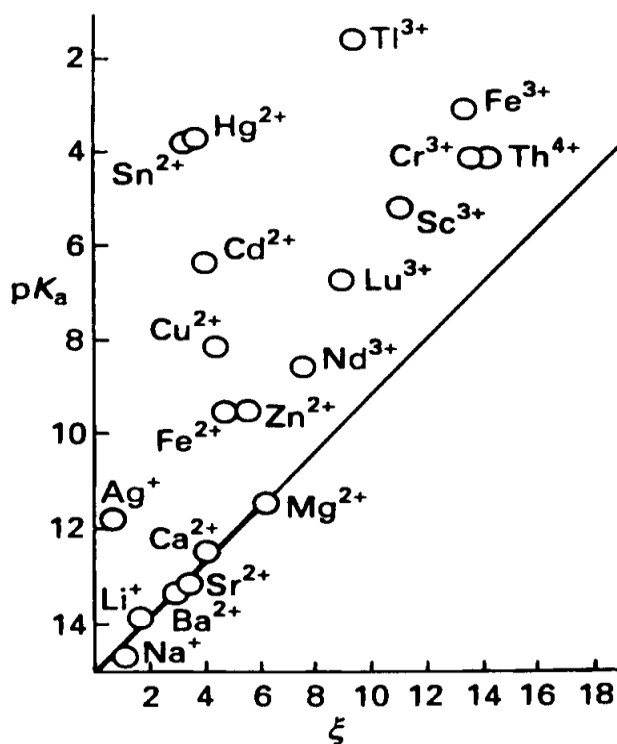
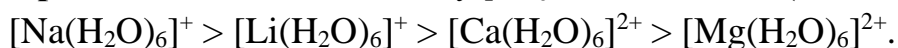


Рис. 2.6 – Залежність між електростатичним параметром  $\zeta$  і константами кислотності  $pK_a$  для аквакислот  $M(H_2O)_n^{a+}$  [1]

У випадку акваіонів d-металів модель працює набагато гірше, а іноді взагалі не працює. Для акваіонів p-металів сила аквакислот набагато більша за ту, що передбачає модель. Така ситуація пояснюється зростанням вкладу ковалентного зв'язку в загальний зв'язок, який збільшується в ряду акваіон s-металу – акваіон d-металу – акваіон p-металу. Така ситуація виникає тому, що зліва направо в періоді та згори вниз у групі перекриття орбіталей металу та Оксигену зростає.

**Приклад 2.4.** Поясніть зміну  $pK_a$  аквакислот  $M(H_2O)_n^{a+}$  у ряду:



Вкажіть зміну сили кислот у наведеному ряді.

**Розв'язання.** Найбільше значення  $pK_a$  та найменшу силу має  $[Na(H_2O)_6]^+$ , тому що у катіона Натрію невисокий заряд (+1) і більший, ніж у Літію в  $[Li(H_2O)_6]^+$ , іонний радіус (однакове число валентних електронів  $ns^1np^0nd^0$ , проте більше значення головного квантового числа). Аналогічно пояснюється зміна  $pK_a$  і кислотності між  $[Ca(H_2O)_6]^{2+} > [Mg(H_2O)_6]^{2+}$ . Більше значення  $pK_a$  у катіонів II групи, ніж I групи, викликане більшим зарядом.

Як уже згадувалося раніше, найпростіші моноядерні оксокислоти характерні насамперед для неметалів, а також і для металів, якщо вони у високому ступені окислення. Оксокислоти неметалів II періоду ( $H_3BO_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HNO_3$ ) завжди мають планарну будову з  $sp^2$ -гібридизацією центрального атома, що викликано необхідністю в утворенні  $\pi$ -зв'язку за рахунок  $p$ -орбіталей. Саме тому вони належать до метакислот, на відміну від ортокислот у елементів більшого за II період. У останніх  $\pi$ -зв'язок утворюється за рахунок  $d$ -орбіталей, що дає змогу збільшити координаційне число центрального атома до чотирьох за рахунок більш високої  $sp^3$ -гібридизації центрального атома (табл. 2.4).

Силу моноядерних оксокислот  $(OH)_rEO_p$  можна прогнозувати за допомогою **емпіричних правил Полінга:**

- $pK_a$  моноядерної оксокислоти приблизно дорівнює  $pK_a \approx 8 - 5p$ ;
- для багатоосновних кислот ( $r > 1$ ) у процесі ступінчастої дисоціації кожне наступне значення  $pK_a$  відрізняється від попереднього на 5 одиниць.

Аналіз даних табл. 2.4 свідчить про те, що експериментально визначені константи непогано узгоджуються з оціненими за двома правилами Полінга. Як це не здається дивним різниця у передбачених і реальних константах не перевищує  $\pm 1\%$ .

**Приклад 2.5.** Спрогнозуйте значення  $pK_a$  для таких кислот:  $HNO_3$ ;  $H_2SeO_3$ ;  $H_3AsO_3$ .

**Розв'язання.** Відповідно до першого правила Полінга  $pK_a \approx 8 - 5p$ , тоді:

- у  $(OH)NO_2$   $pK_a \approx 8 - 5 \cdot 2 \approx -2$  (у довіднику  $-1.43$ );
- у  $(OH)_2SeO$   $pK_a \approx 8 - 5 \cdot 1 \approx 3$  (у довіднику  $2.61$ );
- у  $(OH)_3AsO_0$   $pK_a \approx 8 - 5 \cdot 0 \approx 8$  (у довіднику  $9.23$ ).

Таблиця 2.4 – Будова (структурна формула) і значення  $pK_a$  деяких оксо-кислот неметалів  $(OH)_rEO_p$  [11]

$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$
$\text{HO} - \text{Cl}$ <p>7,2</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ <p>3,6</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{N} - \text{OH} \end{array}$ <p>-1,4</p>	
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO} - \text{Si} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>10</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>2,1; 7,4; 12,7</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{Cl} - \text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p>2,0</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} = \text{S} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>-2,0; 1,9</p>
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{I} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>1,6; 7,0</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$ <p>1,8; 6,6</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{Cl} - \text{OH} \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p>-1,0</p>
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO} - \text{Te} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>7,8; 11,2</p>			
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HO} - \text{B} - \text{OH} \end{array}$ <p>9.1<sup>б)</sup></p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{As} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>2.3; 6.9; 11.5</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{Se} - \text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>2.6; 8.0</p>	

**Приклад 2.6.** Спрогнозуйте значення  $pK_a$  для таких кислот:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ;  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

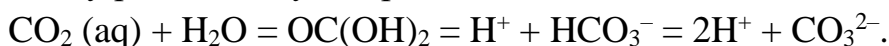
**Розв'язання.** Відповідно до першого правила Полінга  $pK_{a1} \approx 8 - 5p$ , і тоді у  $(\text{OH})_3\text{AsO}_1$   $pK_{a1} \approx 8 - 5 \approx 3$  (у довіднику 2.26).

Відповідно до другого правила Полінга, для багатоосновних кислот у процесі ступінчастої дисоціації кожне наступне значення кислотності  $pK_a$  відрізняється від попереднього на 5 одиниць, тоді:

- у  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$   $pK_{a2} \approx 3 + 5 \approx 8$  (у довіднику 6.97);
- у  $\text{HAsO}_4^{2-}$   $pK_{a3} \approx 8 + 5 \approx 13$  (у довіднику 11.52).

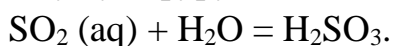
Іноді використанню правил Полінга перешкоджають структурні аномалії, у випадку яких експериментально знайдені та прогнозовані константи дисоціації, на перший погляд, не збігаються. Проте якщо під час використання правил Полінга врахувати склад і будову всіх частинок електроліту, то узгодження між константами буде знайдене.

Так, наприклад, для вугільної кислоти  $\text{OS}(\text{OH})_2$  експериментальна величина  $pK_a = 6,4$ , тоді як правило Полінга пророкує величину  $pK_a \approx 3$ . У цьому випадку аномально низька експериментальна кислотність є результатом того, що неправильно розглядати весь  $\text{CO}_2$  в розчині у вигляді  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Річ у тім, що у реальній рівновазі у розчині існують розчинений  $\text{CO}_2$ , кислота та її іони:



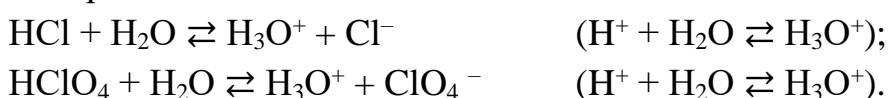
Експериментально доведено, що тільки приблизно 1 % розчиненого  $\text{CO}_2$  існує у вигляді  $\text{OS}(\text{OH})_2$ , а тоді реальна концентрація кислоти буде значно менша, ніж концентрація розчиненого  $\text{CO}_2$ . З огляду на це справжнє значення  $pK_a$  для  $\text{H}_2\text{CO}_3$  становить приблизно 3,6, що повністю відповідає першому правилу Полінга.

Для сірчистої кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_3$  спостерігається протилежна аномалія, оскільки експериментальна величина  $pK_a = 1,8$  – менше, ніж передбачається правилом Полінга. Насправді зі спектроскопічних даних відомо, що в розчині практично не існує молекули  $\text{OS}(\text{OH})_2$ , бо константа рівноваги її утворення з розчиненого діоксиду сульфуру менша за  $10^{-9}$ :



Реальні рівноваги за участю розчиненого у воді  $\text{SO}_2$  є більш складними, та їх просте трактування не є предметом цього курсу. Варто тільки згадати, що в розчині, крім  $(\text{HO})\text{SO}_2^-$ , було знайдено іони  $\text{HSO}_3^-$  зі зв'язком S–H, та димерний аніон  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ . Існує також доказ, що у структурі твердих солей, які містять гідросульфит-іон, є зв'язок S–H. Якщо враховувати всі рівноваги у розчині сірчистої кислоти (точніше, в розчині діоксиду сульфуру), то  $pK_a \approx 3$ , і правило Полінга все-таки виконується.

Відомо, що у водному середовищі найсильнішою кислотою є іони гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ , незалежно від того, яка кислота була розчинена у воді. У такому випадку всі так звані сильні кислоти ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$  та ін.), які сильніші за  $\text{H}_3\text{O}^+$ , існують у водних розчинах у вигляді іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  тому, що вони внаслідок взаємодії з водою практично повністю віддають останній свій протон:

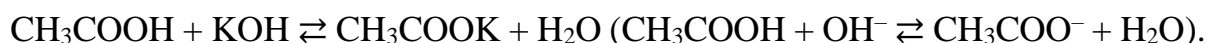


Жодним експериментом неможливо визначити, яка з кислот сильніша:  $\text{HClO}_4$  чи  $\text{HCl}$ , тому що обидві практично повністю віддають свій протон воді і існують у розчині, як кислоти, у вигляді іона гідроксонію. У такому випадку для сильних

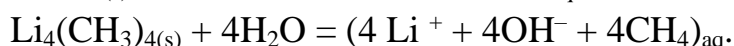
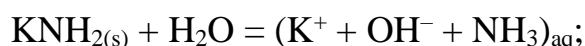
кислот у воді виникає **нівелюючий ефект**, внаслідок якого сила всіх сильних кислот зводиться до кислотності  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Проте це не означає, що неможливо розділити сильні кислоти за силою. Просто те, що неможливе у воді, можливе в більш основному розчиннику, наприклад, в оцтовій кислоті. Саме в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  було показано зміну сили кислот  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ .

Впливає, що чим сильніший протонно-акцепторний характер розчинника, тим виразніше позначається його нівелюючий ефект на дедалі більше число кислот. Наприклад, рідкий аміак, який відрізняється від води протофільним характером і більш високою протонною спорідненістю ( $\pi = 890$  кДж/моль), є нівелюючим розчинником щодо не тільки до сильних, а й слабких кислот. Може виникнути питання, чому вода нівелює силу лише сильних кислот? Річ у тім, що слабкі кислоти є слабкими донорами протонів, а вода є слабким акцептором протонів, що заважає їх взаємодії один з одним так, як це буває у сильних кислот, які є сильними донорами протонів і можуть взаємодіяти навіть із слабким акцептором – водою (протонна спорідненість води  $\pi = 773$  кДж/моль).

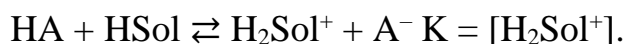
Аналогічно протогенний розчинник, наприклад, оцтова кислота, є нівелюючим розчинником щодо основ, реагуючи з більшістю загальновідомих сильних основ (насамперед лугів) і зрівнюючи їх за силою зі своїм ацетат-іоном, що є сильною основою:



У водному розчині сильні основи віднімають протон у молекули води з утворенням гідроксид-аніона  $\text{OH}^-$ . Останній є найсильнішою основою у воді, тому що будь-яка сильна основа, незалежно від її природи, здатна відняти протон у води, і її сила стає силою  $\text{OH}^-$ :



Для кислот нівелюючий ефект визначають за допомогою константи дисоціації  $pK_a$  якщо  $pK_a < 0$ , то кислота сильна ( $pK_a = 0$  у  $\text{H}_3\text{O}^+$ ):



Отже, найсильнішою кислотою, яка може існувати і залишатися стійкою в середовищі розчинника, є іон ліонію (у воді це  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), а найсильніша основа – іон ліату (для води  $\text{OH}^-$ ). **Кислоти**, що виявляють сильніші кислотні властивості, ніж іон ліонію, і **основи**, що виявляють сильніші основні властивості, ніж іон ліату, **називаються сильними**.

Не треба забувати, що сила кислоти залежить від природи розчинника, який може виявляти як нівелюючий, так і диференціюючий ефекти, як це вже зазначалося раніше, коли було показано, що вода є нівелюючим щодо сильних кислот, а оцтова кислота – диференціюючим розчинником щодо тих самих сильних кислот.

Отже, основні розчинники нівелюють сильні кислоти, оскільки в них відбувається повне перетворення кислот в онієві солі, причому чим сильніші основні властивості розчинника, тим більше кислот у ньому перетворюється на онієві солі і тим сильніша нівелююча дія розчинника. Водночас зниження основності розчинника робить його диференціюючим розчинником для більшого числа кислот, що і ілюструє табл. 2.5.

Усі речовини, розташовані в табл. 2.5 у графі «кислоти» вище якогось розчинника, виявляють у ньому кислотні властивості, а розташовані нижче – основні властивості. Останні будуть тим повніші, чим далі ці речовини стоять від відповідного розчинника. З цієї таблиці можна побачити, що зі збільшенням основності розчинника збільшується кількість сполук, які у ньому виявляють характер кислот. Ось чому всі хімічні сполуки, крім аніонів  $\text{NH}_2^-$  і  $\text{OH}^-$ , є кислотами в рідкому аміаку. Число сполук, що виявляють кислотні властивості, зменшується в міру зменшення основності розчинника. Зазначимо, що в рідкому фтористому водні кислотними властивостями володіє тільки найсильніша мінеральна кислота – хлорна кислота  $\text{HClO}_4$ .

Таблиця 2.5 – Диференціююча дія розчинника (таблиця Шатенштейна)

Спорідненість до протону	Сила кислоти	Розчинник	Кислота	Сила основи
↓	↑	$\text{HClO}_4$		↓
↓	↑	$\text{HI}$	$\text{HF}$	↓
↓	↑	$\text{HBr}$		↓
↓	↑	$\text{HCl}$		↓
↓	↑	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	↓
↓	↑	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{S}$	↓
↓	↑	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$		↓
↓	↑	$\text{HCOOH}$		↓
↓	↑	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	↓
↓	↑	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	↓
↓	↑	$\text{H}_2\text{S}$		↓
↓	↑	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	↓
↓	↑	$\text{HCONH}_2$		↓
↓	↑	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$		↓
↓	↑	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		↓
↓	↑	$\text{OH}^-$	$\text{NH}_3$	↓
↓	↑	$\text{NH}_2^-$		↓

**Приклад 2.7.** Скористайтесь даними табл. 2.5 і вкажіть кислоти в розчиннику  $\text{HCOOH}$ .

**Розв’язання.** У табл. 2.5 у графі «кислоти» вище розчинника  $\text{HCOOH}$  розташовані  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , вони і виявляють у ньому кислотні властивості.

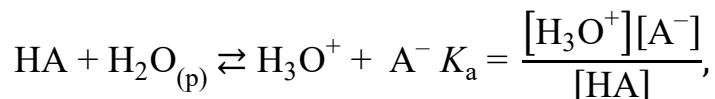
Аналіз табл. 2.5 дає змогу зробити деякі висновки про залежність сили кислот від їх будови, наприклад, від числа атомів кисню, пов'язаних із центральним атомом аніона, електронегативності центрального атома аніона, замісників кислотного характеру. Водночас зі збільшенням числа атомів кисню зростає сила кислот ( $\text{HClO}_4$  – найсильніша кислота серед кислот  $\text{HClO}_n$ , де  $n = 1 \div 4$ ), наявність і збільшення числа електронегативних заступників також посилює кислотність сполук ( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  сильніша за  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ), збільшення електронегативності центрального атома підвищує силу кислоти ( $\text{HClO}$  сильніша за  $\text{HBrO}$ ).

**Приклад 2.8.** Скористайтеся даними табл. 2.5 і розташуйте кислоти  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_3$  у міру зростання їх сили в розчиннику  $\text{HCOOH}$ .

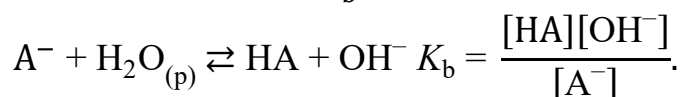
**Розв'язання.** За результатами аналізу табл. 1.5 маємо:  $\text{HClO}_4$  сильніша за  $\text{HClO}_3$  тому, що містить більше атомів Оксигену,  $\text{HNO}_3$  сильніша за  $\text{HClO}_3$ , а  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  сильніша за  $\text{CHBr}_2\text{COOH}$  тому, що електронегативність Нітрогену більша за електронегативність Хлору, а Хлору – за Бромом,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  сильніша за  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , а  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  – за  $\text{CH}_3\text{COOH}$  тому, що зменшується число електронегативних замісників (Cl). Отже, розташування кислот у міру зростання їх сили таке:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{CHBr}_2\text{COOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH} < \text{CCl}_3\text{COOH} < \text{HClO}_3 < \text{HNO}_3 < \text{HBr} < \text{HI} < \text{HClO}_4$ .

Силу кислоти, як відому, задають константою дисоціації  $K_a$ :



а силу основ – константою дисоціації  $K_b$ :



За цими константами можна розподілити спряжені пари кислота–основа за силою в водному розчині так, як представлено в табл. 2.6.

Треба враховувати, що такий розподіл доволі умовний тому, що об'єктивної, науково доведеної межі між кислотами за їх силою не існує. Більш точним, прийнятим сьогодні у науковців, є порівняння констант із термодинамічною константою дисоціації  $\text{H}_3\text{O}^+$   $pK_a = 0$ . Якщо у кислоти  $pK_a < 0$ , то вона сильна, а якщо  $pK_a > 0$ , то вона слабка.

## 2.2. Основні принципи створення хімічних та математичних моделей

В основі будь-якого моделювання закладене створення такої моделі, яка б відповідала певним вимогам і давала змогу отримати повну інформацію про пред-

мет моделювання. Під час моделювання хімічних процесів зручно використувати два типи моделі:

- **хімічна модель**, яка включає систему рівнянь рівноваг, що описують поведінку в розчині об'єкта моделювання та формально не мають математичного опису;
- **математична модель**, яка включає систему математичних рівнянь і співвідношень, що описують об'єкт моделювання.

Таблиця 2.6 – Розподіл спряжених пар кислота–основа за силою у водному розчині

$pK_a$	Кислота	Основа	$pK_b$
	<i>дуже сильна</i>	<i>дуже слабка</i>	
~ -10	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	~24
~ -10	HI	I <sup>-</sup>	~24
~ -9	HBr	Br <sup>-</sup>	~23
~ -7	HCl	Cl <sup>-</sup>	~21
~ -3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	~17
-1,74	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	15,74
-1,32	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15,32
	<i>сильна</i>	<i>слабка</i>	
1,19	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12,81
1,78	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,22
1,95	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,05
1,96	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12,04
1,97	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12,03
2,22	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	11,78
2,26	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	11,74
3,18	HF	F <sup>-</sup>	10,82
3,29	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10,71
	<i>середньої сили</i>	<i>середньої сили</i>	
4,76	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9,24
4,86	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH)] <sup>2+</sup>	9,14
6,37	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,63
6,98	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7,02
7,21	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,79
7,55	HClO	ClO <sup>-</sup>	6,45
	<i>слабка</i>	<i>сильна</i>	
9,24	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,76
9,25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	4,75
9,31	HCN	CN <sup>-</sup>	4,69
9,80	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,20
10,33	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,67
11,62	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,38
12,32	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,68
	<i>дуже слабка</i>	<i>дуже сильна</i>	
15,74	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	-1,74
~23	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	~-9

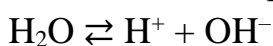
$pK_a$	Кислота	Основа	$pK_b$
	<i>дуже сильна</i>	<i>дуже слабка</i>	
~24	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	~ -10
~34	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	~ -20
38,6	H <sub>2</sub>	H <sup>-</sup>	-24,6

У процесі моделювання хімічних рівноваг до складу **хімічної моделі** включають рівняння реакцій у стані рівноваги, які є, по суті, основою для виразів закону діючих мас. У випадку кислотно-основних рівноваг такими рівняннями будуть рівняння дисоціації кислот і основ. Як зазначалося раніше, дисоціації кислот і основ супроводжуються утворенням систем нових спряжених кислот та основ. Часто під час цього не враховують взаємодію між протоном або гідроксильною групою з молекулами води, як це наведено у табл. 2.1, що часто зустрічається в реальній хімії, в тому числі й під час моделювання кислотно-основних взаємодій. У такому разі замість катіона оксонію використовують протон (замість  $H_3O^+ \rightarrow H^+$ ), що ми і будемо робити.

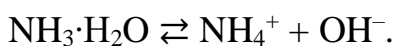
Наявність спряжених пар «кислота–основа» наводить на думку про те, що в моделюванні можна замість рівняння дисоціації основи в **хімічній моделі** використовувати рівняння дисоціації спряженої з нею кислоти, тому що у вираз цих рівнянь входять практично однакові іони та молекули. Така процедура не є обов'язковою, проте часто буває зручною. Рівняння дисоціації спряжених кислоти та основи зв'язані між собою через рівняння дисоціації розчинника, тому можна скористатися тільки одним з рівнянь спряженої пари, а друге буде взаємним. За рекомендацією IUPAC, таким рівнянням повинна бути реакція дисоціації кислоти.

**Приклад 2.9.** Виведіть рівняння дисоціації у водному розчині спряженої зі слабкою основою  $NH_3 \cdot H_2O$  кислоти, якщо є рівняння дисоціації основи і розчинника  $H_2O$ .

**Розв'язання.** Є рівняння дисоціації розчинника  $H_2O$ :



і слабкої основи  $NH_3 \cdot H_2O$ :



Якщо від першого відняти друге, то отримаємо рівняння дисоціації спряженої з основою  $NH_3 \cdot H_2O$  кислоти  $NH_4^+$ :



Нарешті, до складу **хімічної моделі** обов'язково входить рівняння дисоціації розчинника, а необхідність останнього в моделі можна показати на наступному прикладі.

**Приклад 2.10.** Визначте рН у  $10^{-7}$  моль/л розчині НСІ. Вважайте дисоціацію кислоти повною.

**Розв'язання.** Якщо дисоціація кислоти відбувається на 100 %, то в розчині  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л, середовище нейтральне і відповідь абсурдна тому, що середовище в розчині кислоти повинне бути кислим.

Не треба забувати, що крім дисоціації НСІ, відбувається ще й дисоціація  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ , яка збільшує  $[H^+]$  ( $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л) і робить розчин кислим в межах  $2 \cdot 10^{-7} > [H^+] > 10^{-7}$ .

Згідно з принципом електронейтральності, сумарний заряд катіонів і аніонів однаковий, і маємо  $[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ .

Виражаємо  $[OH^-]$  з іонного добутку води  $K_w = [H^+][OH^-]$  і підставляємо в рівняння електронейтральності  $[H^+] = 10^{-7} + \frac{10^{-14}}{[H^+]}$ .

Розв'язуємо квадратне рівняння  $[H^+] = 1.62 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Нарешті маємо рН =  $\lg [H^+] = 6.79$ , і розчин кислий, як і має бути у кислоти, що свідчить про обов'язкове включення рівняння дисоціації розчинника до складу хімічної моделі.

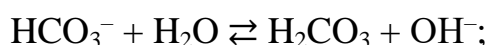
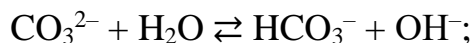
**Хімічна модель** обов'язково повинна включати до свого складу ступінчасті рівняння дисоціації багатоосновних кислот і багатокислотних основ, незалежно від відповідного іона в складі вихідної сполуки.

**Приклад 2.11.** Запропонуйте хімічну модель, достатню, щоб описати процеси в розчині  $Na_2CO_3$ .

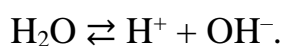
**Розв'язання.** У процесі моделювання хімічних рівноваг до складу хімічної моделі включають рівняння всіх реакцій (процесів) у стані рівноваги.

З катіоном  $Na^+$  жодних процесів у розчині не відбувається.

Аніон  $CO_3^{2-}$  у розчині підвергається гідролізу, тому до складу хімічної моделі треба, проте не обов'язково, що буде показано нижче, ввести реакції гідролізу його причому за двома стадіями та додати реакцію дисоціації розчинника  $H_2O$ :



У даному випадку до хімічної моделі входять рівняння дисоціації основ  $CO_3^{2-}$  і  $HCO_3^-$ . Водночас за рекомендацією ІУРАС, таким рівнянням можуть бути реакції дисоціації спряжених із цими основами кислот  $HCO_3^-$  і  $H_2CO_3$ :



Два варіанти хімічної моделі не суперечать один одному, їх можна однаково успішно використовувати під час моделювання, а вибір визначається питаннями зручності, пунктуальності (рекомендації IUPAC), а часто і смаком дослідника.

Основним завданням **математичної моделі** є підбір такого числа математичних рівнянь, яке б дорівнювало числу невідомих концентрацій речовин, які присутні в хімічній моделі [8, 9, 11, 12].

Базою **математичної моделі** є закон діючих мас, представлений у вигляді констант дисоціації. Якщо в хімічній моделі використано рівняння дисоціації кислот, то до математичної моделі будуть входити константи кислотної дисоціації ( $K_a$ ):

Хімічна модель	Математична модель
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$

Якщо в хімічній моделі представлено рівняння дисоціації основ, то в математичній будуть константи основної дисоціації ( $K_b$ ):

Хімічна модель	Математична модель
$A^- + H_2O_{(p)} \rightleftharpoons HA + OH^-$	$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$

Вибір однієї з цих констант визначається тими ж мотивами, що і вибір рівнянь дисоціації в хімічній моделі (зручність, пунктуальність, смак дослідника). Треба враховувати, що вираз  $K_w = K_b \cdot K_a$  дає змогу без проблем робити перевід однієї константи в іншу, як це показано в прикладах 2.2 і 2.3.

**Математична модель** обов'язково повинна включати до свого складу всі ступінчасті константи дисоціації багатоосновних кислот і багатокислотних основ, як це нижче показано на прикладі двоосновної кислоти  $H_2A$ :

Хімічна модель	Математична модель
$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$	$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$
$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$

Якщо до складу хімічної моделі обов'язково входить рівняння дисоціації розчинника, то в складі **математичної моделі** буде константа самоіонізації (атопротолізу) розчинника. У водному розчині, моделювання в якому і планується проводити далі, цю константу атопротолізу називають іонним добутком води:

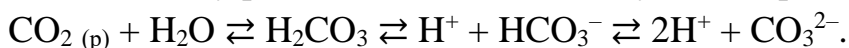
Хімічна модель	Математична модель
$H_2O_{(p)} \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$

У процесі моделювання число невідомих рівноважних концентрацій завжди більше за число констант рівноваги, тому в математичній моделі треба використати додаткові рівняння. Одним із таких рівнянь у **математичній моделі** є рівняння матеріального балансу – загальна (аналітична, вихідна) концентрація речовини дорівнює сумі концентрацій її частинок у рівноважному розчині. За присутності в розчині декількох речовин до математичної моделі будуть входити декілька рівнянь матеріального балансу.

**Приклад 2.12.** Запишіть рівняння матеріального балансу у розчині HCl (дисоціює повністю) і насиченому розчині  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ .

**Розв’язання.** Якщо HCl дисоціює повністю  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ , то у розчині відсутні молекули хлороводню, і аналітична концентрація  $C_a = [\text{Cl}^-]$ .

У насиченому розчині  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$  існує низка рівноваг:



Аналітична концентрація буде включати рівноважні концентрації всіх частинок, що містять Карбон:

$$C_a = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

**Приклад 2.13.** Напишіть рівняння матеріального балансу у розчині, що містить дві кислоти HA і HB.

**Розв’язання.** До математичної моделі буде входити два рівняння матеріального балансу, що відповідають двом рівнянням дисоціації:

Рівняння дисоціації	Матеріальний баланс
$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$
$\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$	$C_b = [\text{HA}] + [\text{B}^-]$

За потреби до складу **математичної моделі** доволі часто додають рівняння балансу зарядів або принцип електронейтральності – у розчині сума концентрацій додатних і від’ємних зарядів однакова:  $\sum |z_+| \cdot c_+ = \sum |z_-| \cdot c_-$ . Не треба забувати, що потрібно враховувати не тільки основні іони кислоти та основи, а й протиіони, з якими може бути кислота, якщо вона не молекула, а катіон, або основа, якщо вона аніон.

**Приклад 2.14.** Напишіть рівняння балансу зарядів у розчині  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

**Розв’язання.** Рівняння балансу зарядів повинно враховувати всі іони, що є у розчині від дисоціації основи і розчинника, та протиіон  $\text{K}^+$ . Аніон  $\text{CO}_3^{2-}$  є основою, яка, за Бренстедом, може дисоціювати за двома стадіями (у докласичних теоріях кислот і основ це реакції гідролізу).

Рівняння дисоціації	Рівняння балансу зарядів
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	
$\text{H}_2\text{O}_{(p)} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	

Отже, хімічна модель кислотно-основних рівноваг включає рівняння дисоціації кислот, основ і розчинника, а до складу математичної моделі входять вирази констант дисоціації кислот, основ і розчинника, рівняння матеріального балансу та балансу зарядів.

### 2.3. Моделювання в розчинах одноосновних кислот та однокислотних основ

Індивідуальні кислоти та основи – це найпоширеніша група серед сполук, які використовуються під час виконання експериментальних досліджень у будь-якій галузі хімії. У процесі виконання синтезу неорганічних, органічних і біохімічних речовин їх часто використовують для підтримки необхідного рівня кислотності, що забезпечує присутність і домінування в розчині потрібних для цільового синтезу іонів, молекул і навіть асоціатів. Кислотами та основами можна зміщувати кислотно-основні рівноваги у стані іонів та задавати умови існування необхідних часток, а додаванням кислих або лужних буферних розчинів, створених на базі кислоти або основи, підтримувати сталим рН у процесі синтезу. Виконання цих процедур забезпечує проведення цілеспрямованого синтезу та добування індивідуальних сполук високого рівня чистоти без шкідливих домішок. Часто кислоти та основи бувають прекурсорами в синтезі різноманітних органічних та неорганічних речовин.

Не менш корисною є роль кислот і основ під час проведення аналітичних процедур. Важко уявити виконання такого аналізу, в якому вони б не використовувалися. Кислоти та основи можуть бути титрантами в процесі кислотно-основного титрування, бути основою буферних розчинів під час комплексометричного або окисно-відновного титрування. Проведення гравіметричних аналізів також вимагає створення кислотою або основою певного середовища.

Кислоти й основи відіграють важливу роль для очистки води, вони незамінні в електрохімії, колоїдній хімії, біохімії. Не треба забувати, що нормальне функціонування організму вимагає підтримки певної кислотності, навіть незначні її зміни можуть привести до небажаних наслідків.

Для якісного використання кислот та основ і в синтезі, і в аналізі треба обов'язково знати особливості їх поведінки в розчині та деякі їх характеристики, які можна розділити на дві групи:

- відомі (довідникові значення констант дисоціації, константи самоіонізації розчинника, вихідна концентрація);

– ті, що визначають під час моделювання (рН, рівноважні концентрації катіонів та аніонів у розчині).

Маючи такі характеристики, можна створювати стани іонів у водних розчинах, а потім успішно їх використовувати для розробки оптимальних умов синтезу та аналізу речовин.

Найпростішими об'єктами для моделювання кислотно-основних рівноваг є розчини одноосновної кислоти або однокислотної основи, у яких для цього в хімічній моделі достатньо використовувати всього два рівняння дисоціації, а саме дисоціації кислоти або основи та дисоціації розчинника – води.

Під час створення математичної моделі спочатку треба визначити загальне число частинок, що існують у рівноважному розчині. Залежно від сили кислоти або основи можливі два варіанти:

– у випадку слабкої кислоти або основи, які дисоціюють не повністю, у розчині в рівновазі співіснують молекули кислоти або основи, аніон кислоти або катіон основи, що утворилися внаслідок їх дисоціації, та катіон і аніон розчинника (у води  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ ), разом 4 частинки з невідомою концентрацією;

– у випадку сильної кислоти або основи, які дисоціюють повністю, у розчині молекули кислоти або основи відсутні, а в рівновазі співіснують, аніон кислоти або катіон основи, що утворилися внаслідок дисоціації, та катіон і аніон розчинника (у води  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ ), разом 3 частинки з невідомою концентрацією.

Отже, у першому випадку математична модель повинна складатися з чотирьох рівнянь, а в другому достатньо буде трьох. Такими рівняннями будуть константи дисоціації кислоти або основи, які відсутні у випадку сильного електроліту, іонний добуток води, рівняння матеріального балансу та рівняння балансу зарядів.

До рівняння матеріального балансу кислоти входить сума рівноважних концентрацій самої кислоти та її аніона, який, за Бренстедом, є спряженою до цієї кислоти основою. До рівняння матеріального балансу основи входить сума рівноважних концентрацій самої основи та її катіонів, який, за Бренстедом, є спряженою до цієї основи кислотою.

До рівняння балансу зарядів у випадку кислоти входять добутки заряду на концентрацію протона, гідроксид-аніона та аніона кислоти, а якщо кислотою є катіон, то і добуток для аніона, який був протиіоном у кислоти. До рівняння балансу зарядів у випадку основи входять добутки заряду на концентрацію протона, гідроксид-аніона та катіона основи, а якщо основою є аніон, то і добуток для катіона, який був протиіоном у основи. Концентрація однозарядного протиіона буде дорівнювати загальній (аналітичній) концентрації кислоти  $C_a$  або основи  $C_b$ .

Після проведеного аналізу можна починати **моделювання рівноваг у розчині одноосновної кислоти з загальною концентрацією  $C_a$  і константою дисоціації  $K_a$**  та представити хімічну й математичну моделі у вигляді таблиці.

Хімічна модель	Математична модель
$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$
	<i>Рівняння балансу зарядів (електронеутральності)</i> $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

Отже, ми маємо в математичній моделі чотири рівняння, які роблять можливим реалізувати **пряме завдання моделювання** – виведення формул для розрахунку чотирьох невідомих рівноважних концентрацій: однієї молекули HA та трьох іонів  $\text{A}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , представлених у хімічній моделі.

Варто врахувати, що ключовою концентрацією для визначення останніх є концентрація  $[\text{H}^+]$ . Осць чому моделювання рекомендовано починати з виведення формули для розрахунку рівноважної концентрації саме протонів, а далі вивести формули для розрахунку інших концентрацій через уже визначену концентрацію  $[\text{H}^+]$ . Отже, локальним завданням моделювання є отримання такого виразу для електронеутральності, який би містив у своєму складі тільки одну невідому концентрацію, а саме концентрацію  $[\text{H}^+]$ .

У рівнянні балансу зарядів  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ , крім концентрації  $[\text{H}^+]$ , є ще дві концентрації  $[\text{A}^-]$  і  $[\text{OH}^-]$ , які треба виразити через концентрацію  $[\text{H}^+]$ .

У випадку концентрації  $[\text{OH}^-]$  це дуже легко зробити, спираючись на іонний добуток води  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ , з якого далі знаходимо:

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

У випадку концентрації  $[\text{A}^-]$  це зробити не набагато складніше, стартувати треба з рівняння матеріального балансу  $C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ . У ньому треба виразити концентрацію молекули кислоти  $[\text{HA}]$  через концентрацію  $[\text{A}^-]$ , що можна зробити з рівняння константи дисоціації кислоти:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

З неї концентрація  $[\text{HA}]$  буде дорівнювати  $[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a}$ , її треба підставити у рівняння матеріального балансу й отримати вираз для  $[\text{A}^-]$ :

$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} + [\text{A}^-] = \frac{[\text{A}^-]([\text{H}^+] + K_a)}{K_a};$
$[\text{A}^-] = \frac{C_a K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$

Тепер значення  $[A^-]$  і  $[OH^-]$  можна підставити у рівняння балансу зарядів і після нескладних математичних перетворень отримати рівняння третього степеня (кубічне рівняння):  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ .

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a}, \quad [H^+]^3 + K_a [H^+]^2 = K_w [H^+] + K_w K_a + C_a K_a [H^+] \text{ або:}$$

<b>Робоче рівняння</b>	
$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_w + C_a K_a)[H^+] - K_w K_a = 0$	(A1)

За наявності ЕОМ вирішити це степеневе рівняння нескладно. Після знаходження  $[H^+]$  можна визначити всі інші невідомі рівноважні концентрації за такими рівняннями:

$[A^-] = \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a};$	$[HA] = C_a - \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{[H^+] C_a}{[H^+] + K_a};$	$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ .
--	---	--------------------------------

Отже, знаходження  $[H^+]$  є найбільш складним завданням, виконання якого вимагає комп'ютерної підтримки та володіння певними, часто нестандартними, математичними навичками. Водночас варто зазначити, що не завжди є сенс використовувати загальне кубічне рівняння (A1). Доцільність його використання визначається співвідношенням між аналітичною концентрацією кислоти  $C_a$  і константою дисоціації кислоти  $K_a$ . Аналіз цих величин дає змогу запровадження певних наближень, що спростують визначення  $[H^+]$ , іноді навіть суттєво:

**а)** Перше наближення полягає у тому, що число іонів гідроксонію (протонів) достатнє для практично повного подавлення реакції автопротолізу води. Ця ситуація виникає, коли і константа дисоціації, і концентрація кислоти достатньо високі для того, щоб виконувалося співвідношення  $\frac{C_a K_a}{K_w} > 10^3$ . У даному випадку в рівнянні:

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_w + C_a K_a)[H^+] - K_w = 0$$

можна не враховувати члени з  $K_w$  і отримати повне квадратне рівняння:

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - C_a K_a [H^+] = 0.$$

Після скорочення отримуємо робоче рівняння:

<b>Робоче рівняння</b>	
$[H^+]^2 + K_a [H^+] - C_a K_a = 0$	(A2)

Розв'язання рівняння (A2) не вимагає ЕОМ і може бути швидко виконаним. Безумовно, таке наближення вимагає уточнення в обох моделях: і в хімічній, і в математичній.

**Приклад 2.15.** Запропонуйте хімічну та математичну моделі для кислоти НА ( $C_a$  і  $K_a$ ), якщо  $\frac{C_a K_a}{K_w} > 10^3$ .

**Розв'язання.** Якщо  $\frac{C_a K_a}{K_w} > 10^3$ , то дисоціація води не відбувається достатньою мірою, щоб впливати на рівноважну концентрацію  $[H^+]$ , а це значить, що її можна не враховувати. Тоді в моделях немає сенсу приводити рівняння, що зв'язані з дисоціацією води, і моделі мають вигляд:

Хімічна модель	Математична модель
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
	Рівняння матеріального балансу $C_a = [HA] + [A^-]$
	Рівняння балансу зарядів (електронейтральності) $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

**б)** Друге наближення виникає, коли кислота дуже слабка, а її концентрація така, що виконується співвідношення  $\frac{C_a}{K_a} > 10^3$  і  $\frac{C_a K_a}{K_w} < 10^3$ . У такому випадку кислота майже не дисоціює, і концентрацією її аніона  $[A^-]$  у рівнянні матеріального балансу  $C_a = [HA] + [A^-]$  можна знехтувати  $C_a \approx [HA]$ . Водночас концентрація  $[H^+]$  від дисоціації кислоти співмірна з концентрацією  $[H^+]$  від дисоціації води.

Маючи на увазі, що  $C_a \approx [HA]$ , з виразу константи дисоціації кислоти  $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$  можна отримати  $[A^-] = \frac{C_a K_a}{[H^+]}$ , підставити у рівняння електронейтральності  $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$  і після перетворень мати рівняння:

$[H^+] = \frac{K_a C_a}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$	$[H^+]^2 = C_a K_a + K_w$
<b>Робоче рівняння</b>	
$[H^+] = (C_a K_a + K_w)^{-1/2}$ (A3)	

**в)** Третє наближення виникає, коли кислота дуже слабка, а її концентрація така, що виконується співвідношення  $\frac{C_a}{K_a} > 10^3$  і  $\frac{C_a K_a}{K_w} > 10^3$ . У такому випадку вважається, що в балансі зарядів не враховуємо незначну концентрацію  $[OH^-]$  і маємо  $[H^+] = [A^-]$ , а в матеріальному балансі нехтуємо концентрацією аніона  $[A^-]$  і маємо  $[HA] \approx C_a$ . Після підстановки в вираз константи рівноваги маємо:

$[H^+]^2 = C_a K_a$
<b>Робоче рівняння</b>
$[H^+] = (C_a K_a)^{-1/2}$ (A4)

Вибір одного з наведених рівнянь (A1)–(A4) залежить від досвіду дослідника та наявності обчислювальної техніки. Варто мати на увазі, що під час розв'язання степеневих рівнянь є декілька правильних, з погляду математики, відповідей, проте тільки одна з них має хімічний смисл. Ось чому після виконання моделювання

треба провести вибірку отриманих відповідей. Хімічного смислу не мають відповіді у випадку, якщо:

- концентрації речовин мають від’ємні значення;
- розчин кислоти має  $pH > 7.00$  або основи  $pH < 7.00$ ;
- концентрації іонів більші за загальну (аналітичну) концентрацію кислоти або спряженої з нею основи.

Як вже вказувалося раніше, кислотою може виступати гідратований катіон. У такому випадку дисоціацію кислоти записують рівнянням гідролізу і позначають як  $K_a$ , а моделі мають такий вигляд:

Хімічна модель	Математична модель
$Kat^+ + H_2O \rightleftharpoons KatOH + H^+$	$K_a = \frac{[H^+][KatOH]}{[Kat^+]}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [KatOH] + [Kat^+]$
	<i>Рівняння балансу зарядів (електронейтральності)</i> $[H^+] + [Kat^+] = [OH^-] + C_a$

Є сенс провести моделювання в такій системі та порівняти отримане повне, без наближень, рівняння з робочим рівнянням (A1). Отже, проводимо моделювання рівноваг, якщо кислота – катіон  $Kat^+$ , концентрація розчину –  $C_a$ , а константа дисоціації кислоти (гідроліз за катіоном) –  $K_a$ .

У рівнянні балансу зарядів  $[H^+] + [Kat^+] = [OH^-] + C_a$ , крім концентрації  $[H^+]$ , є ще дві концентрації  $[Kat^+]$  і  $[OH^-]$ , які треба виразити через концентрацію  $[H^+]$ .

Для концентрації  $[OH^-]$  це можна без проблем зробити на основі рівняння автопротолізу води  $K_w = [H^+][OH^-]$ , з якого випливає, що:

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

У випадку концентрації  $[Kat^+]$  починати треба з рівняння матеріального балансу  $C_a = [KatOH] + [Kat^+]$ , а концентрацію  $[KatOH]$  кислоти  $Kat^+$  виразити через концентрацію  $[Kat^+]$ , що можна зробити з рівняння константи дисоціації кислоти. З неї концентрація  $[KatOH] = \frac{[Kat^+]K_a}{[H^+]}$ . Її треба підставити у рівняння

$$\text{матеріального балансу і отримати вираз для } C_a = [KatOH] + [Kat^+] = \frac{[Kat^+]K_a}{[H^+]} + [Kat^+] = \frac{[Kat^+]([H^+] + K_a)}{K_a} \text{ і } [Kat^+] = \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a}.$$

Коли маємо вирази для  $[Kat^+]$  і  $[OH^-]$ , то їх можна підставити у рівняння балансу зарядів і отримати рівняння третього степеня (кубічне рівняння):

$$[H^+] + [Kat^+] = [OH^-] + C_a;$$

$$[H^+] + \frac{C_a [H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{K_w}{[H^+]} + C_a;$$

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 + C_a [\text{H}^+]^2 = K_w [\text{H}^+] + K_w K_a + C_a K_a [\text{H}^+] + C_a [\text{H}^+]^2.$$

Нарешті:

<b>Робоче рівняння</b>	
$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [\text{H}^+] - K_w K_a = 0$	(A'1)

У випадку, коли кислотою виступає гідратований катіон, не обов'язково її дисоціацію записують рівнянням гідролізу. Альтернативним є використання реакції дисоціації спряженої з кислотою  $\text{Kat}^+$  основи  $\text{KatOH}$ .

Є сенс розглянути моделювання в такій системі з параметрами  $C_a$  і  $K_b$ . За такого підходу не варто забувати, що кислотою є все-таки  $\text{Kat}^+$ , який має протіон, а не основа  $\text{KatOH}$ . Цей момент обов'язково треба врахувати в балансі зарядів.

Хімічна та математична моделі мають такий вигляд:

<b>Хімічна модель</b>	<b>Математична модель</b>
$\text{KatOH} \rightleftharpoons \text{Kat}^+ + \text{OH}^-$	$K_b = \frac{[\text{Kat}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KatOH}]}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [\text{KatOH}] + [\text{Kat}^+]$
	<i>Рівняння балансу зарядів (електронейтральності)</i> $[\text{H}^+] + [\text{Kat}^+] = [\text{OH}^-] + C_a$

Починати моделювання треба з того, що дві концентрації  $[\text{Kat}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$  у рівнянні балансу зарядів  $[\text{H}^+] + [\text{Kat}^+] = [\text{OH}^-] + C_a$  треба виразити через концентрацію  $[\text{H}^+]$ .

Концентрації  $[\text{OH}^-]$  це можна отримати з константи автопротолізу води  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ , звідси отримуємо:

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

Під час виводу виразу для концентрації  $[\text{Kat}^+]$  починати треба з рівняння матеріального балансу  $C_a = [\text{KatOH}] + [\text{Kat}^+]$ . Концентрацію основи  $[\text{KatOH}]$  у рівноважному розчині треба виразити через концентрацію  $[\text{Kat}^+]$ , що можна зробити з рівняння константи дисоціації спряженої з кислотою основи  $[\text{KatOH}]$ :

$$K_b = \frac{[\text{Kat}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KatOH}]}$$

Із константи дисоціації основи концентрація  $[\text{KatOH}]$  буде дорівнювати  $[\text{KatOH}] = \frac{[\text{Kat}^+][\text{OH}^-]}{K_b}$ , а після заміни  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^]}$  отримаємо вираз  $[\text{KatOH}] = \frac{[\text{Kat}^+]K_w}{K_b[\text{H}^]}$ . Останній треба підставити у рівняння матеріального балансу і отримати вираз для  $[\text{Kat}^+]$ :

$$C_a = [\text{Kat}^+] + \frac{[\text{Kat}^+]K_w}{K_b[\text{H}^]} = \frac{[\text{Kat}^+](K_b[\text{H}^] + K_w)}{K_b[\text{H}^]};$$

$$[\text{Kat}^+] = \frac{C_a K_b [\text{H}^+]}{K_b [\text{H}^+] + K_w}$$

Коли маємо вирази для  $[\text{Kat}^+]$  і  $[\text{OH}^-]$ , то їх можна підставити у рівняння балансу зарядів і отримати рівняння третього степеня (кубічне рівняння):

$$[\text{H}^+] + [\text{Kat}^+] = [\text{OH}^-] + C_a;$$

$$[\text{H}^+] + \frac{C_a K_b [\text{H}^+]}{K_b [\text{H}^+] + K_w} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_a;$$

$$K_b [\text{H}^+]^3 + K_w [\text{H}^+]^2 + C_a [\text{H}^+]^2 = K_b K_w [\text{H}^+] + K_w^2 + C_a K_b [\text{H}^+]^2 + C_a K_w [\text{H}^+] = 0.$$

Робоче рівняння	
$K_b [\text{H}^+]^3 + K_w [\text{H}^+]^2 - (K_b K_w + C_a K_w) [\text{H}^+] - K_w^2 = 0$	(A''1)

За використання наближень, розглянутих вище для моделей з дисоціацією кислоти, у випадку дисоціації спряженої основи можна отримати такі скорочені робочі рівняння:

Робоче рівняння	
$K_b [\text{H}^+]^2 + K_w [\text{H}^+] - C_a K_w = 0$	(A''2)
Робоче рівняння	
$[\text{H}^+]^2 - C_a K_w (K_b)^{-1} = 0$	(A''3)

Отже, моделювання поведінки кислоти Бренстеда у водному розчині можна виконати за допомогою трьох моделей, які відрізняються формою представлення дисоціації розчиненої речовини. У випадку, коли в хімічній моделі використано рівняння дисоціації кислоти, робочими рівнянням будуть:

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [\text{H}^+] - K_w K_a = 0; \quad (\text{A1})$$

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [\text{H}^+] - K_w K_a = 0, \quad (\text{A}'1)$$

а якщо в хімічній моделі дисоціює основа, то робочим рівнянням буде:

$$K_b [\text{H}^+]^3 + K_w [\text{H}^+]^2 - (K_b K_w + C_a K_w) [\text{H}^+] - K_w^2 = 0. \quad (\text{A}''1)$$

Перші два рівняння (A1) і (A'1) однакові тому, що в математичній моделі була використана константа дисоціації кислоти, незалежно від того, описувала вона чисту дисоціацію чи дисоціацію через гідроліз. Третє рівняння (A''1) відрізняється від перших двох тим, що в математичній моделі була використана константа дисоціації не кислоти, а спряженої з нею основи, і здається, що виконані за допомогою нього розрахунки  $[\text{H}^+]$  повинні бути іншими, ніж виконані за рівнянням (A1). На перший погляд, така ситуація здається доволі дивною, проте...

**Приклад 2.16.** Доведіть, що рівняння (A1) і (A''1) – це одне і те саме рівняння:

$$[\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [\text{H}^+] - K_w K_a = 0 \quad (\text{A1})$$

$$\text{і } K_b [\text{H}^+]^3 + K_w [\text{H}^+]^2 - (K_b K_w + C_a K_w) [\text{H}^+] - K_w^2 = 0. \quad (\text{A}''1)$$

**Розв'язання.** Скористаємося однією з властивостей рівняння: якщо кожен член рівняння помножити на одне й те саме число, рівність зберігається.

Помножимо кожен член рівняння (A1) на  $K_b$ :

$$\begin{aligned} & ((\text{H}^+)^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + C_a K_a)[\text{H}^+] - K_w K_a = 0) \cdot K_b \\ & K_b [\text{H}^+]^3 + K_b K_a [\text{H}^+]^2 - (K_b K_w + C_a K_a K_b)[\text{H}^+] - K_w K_a K_b = 0. \end{aligned}$$

Врахуємо, що  $K_a K_b = K_w$ , і отримаємо рівняння A''1:

$$K_b [\text{H}^+]^3 + K_w [\text{H}^+]^2 - (K_b K_w + C_a K_w)[\text{H}^+] - K_w^2 = 0.$$

Дійсно, наведені в умові рівняння є ідентичними, просто вони записані через різні сталі величини.

Хоча рівняння для розрахунку  $[\text{H}^+]$  у різних моделях виглядають по-різному, результати моделювання не змінюються. Виявляється, що розраховані за цими рівняннями  $[\text{H}^+]$  абсолютно однакові, а формули для визначення інших концентрацій не залежать від вибору моделі. Безумовно, IUPAC рекомендовано проводити моделювання з використанням констант дисоціації кислот, проте в реальних ситуаціях це може виявитися незручним, до того ж немає ніякої заборони на включення до складу моделей рівнянь і констант дисоціації основ.

За високих концентрацій слабкої кислоти для визначення рівноважних концентрацій можна застосовувати наближені робочі рівняння. Така ситуація типова для задач класичної аналітичної хімії і часто трапляється у фізичній, неорганічній та органічній хімії. Після виконання розрахунків за наближеними робочими рівняннями обов'язково треба оцінити отриманий результат на його адекватність. Таку оцінку проводять аналогічно до описаної раніше вибірки результатів розв'язання степеневих рівнянь. Результат є адекватним, якщо рівноважні концентрації кислоти та спряженої з нею основи додатні величини менші за загальну (аналітичну) концентрацію, розчин кислий  $\text{pH} < 7$ .

Останніми роками моделювання кислотно-основних рівноваг стало дуже популярним у нових напрямках, як-от екохімбезпека, екологічна хімія, медична хімія, та в класичній біохімії і біології, де об'єкти моделювання майже завжди мають дуже низькі концентрації. Результатами моделювання таких об'єктів можуть бути тільки повні робочі рівняння, але і в цьому випадку наближені рівняння також можуть бути корисними. Цілком можлива така ситуація, коли для розв'язання степеневих рівнянь недоступна комп'ютерна підтримка. Тоді можна скористатися наближеним робочим рівнянням для визначення приблизного значення  $[\text{H}^+]$ , зробити його стартовим, а потім за допомогою калькулятора методом послідовних наближень уточнити отримане значення в межах заданої похибки. У такому випадку починати треба з максимального наближення в математичній моделі, коли в матеріальному балансі  $C_a = [\text{HA}]$ , а в балансі зарядів  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ . Якщо таке наближення не підходить за загальною (аналітичною) концентрацією, то в матеріальному балансі треба скористатися рівнянням  $C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ , а якщо воно не підходить за балансом заряду, то треба задіяти рівняння  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$ . Отримане значення треба підставити в повне робоче рівняння, і далі поступово

уточнювати його доти, поки останнє та передостаннє значення  $[H^+]$  будуть відрізнятися менш ніж на 0.05 %. Таким простим прийомом можна без ЕОМ доволі швидко отримати цілком задовільне значення  $[H^+]$ , використання якого дасть змогу визначити всі рівноважні концентрації, які і є метою моделювання.

Аналогічно до моделювання в розчині кислот можна провести **моделювання рівноваг у розчині однокислотної основи з загальною концентрацією  $C_b$  і константою дисоціації  $K_b$** , і почати його представленням хімічної та математичної моделі у вигляді таблиці:

$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$	$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_b = [BOH] + [B^+]$
	<i>Рівняння балансу зарядів (електронейтральності)</i> $[B^+] + [H^+] = [OH^-]$

Із виразу константи дисоціації основи  $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$  можна спочатку отримати рівняння для визначення рівноважної концентрації слабкої основи, а потім за допомогою іонного добутку води  $K_w = [H^+][OH^-]$  замінити концентрацію гідроксильних груп  $[OH^-]$  на концентрацію протонів  $[H^+]$ , визначення яких і є метою першого етапу обробки математичної моделі:

$$[BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b} = \frac{K_w}{[H^+]} [BOH] = \frac{[B^+]K_w}{K_b[H^+]}$$

Отриманий вираз  $[BOH] = \frac{[B^+]K_w}{K_b[H^+]}$  треба підставити в рівняння матеріального балансу та вивести рівняння для визначення рівноважної концентрації спряженої з основою  $BOH$  кислоти  $B^+$ :

$$C_b = [BOH] + [B^+] = \frac{[B^+]K_w}{K_b[H^+]} + [B^+] = \frac{[B^+](K_w + K_b[H^+])}{K_b[H^+]}$$

$$[B^+] = \frac{C_b K_b [H^+]}{K_w + K_b [H^+]}$$

На наступному етапі отримуємо повне робоче рівняння для розрахунку рівноважної концентрації  $[H^+]$ . Для цього в рівняння балансу зарядів  $[B^+] + [H^+] = [OH^-]$  підставимо попередньо отримані рівняння для іонів, які містять тільки одну невідому рівноважну концентрацію  $[H^+]$  і константи, що є в математичній моделі:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} [B^+] = \frac{C_b K_b [H^+]}{K_w + K_b [H^+]} [B^+] + [H^+] = [OH^-]$$

$$\frac{C_b K_b [H^+]}{K_w + K_b [H^+]} + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Останнє рівняння легко трансформується в ступеневе (кубічне) рівняння, яке є повним робочим рівнянням, отриманим як результат моделювання кислотно-основної рівноваги в розчині основи:

$C_b K_b [H^+]^2 + K_w [H^+]^2 + K_b [H^+]^3 = K_w^2 + K_b K_w [H^+]$
<b>Робоче рівняння</b>
$K_b [H^+]^3 + (C_b K_b + K_w)[H^+]^2 - K_b K_w [H^+] - K_w^2 = 0$ (B1)

Інші рівноважні концентрації залежать від  $[H^+]$  і їх можна розрахувати за такими формулами:

$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$	$[B^+] = \frac{C_b K_b [H^+]}{K_w + K_b [H^+]}$	$[BOH] = \frac{C_b K_w}{K_w + K_b [H^+]}$
------------------------------	---	---

У процесі моделювання зручно в якості повного робочого рівняння використовувати вираз для  $[OH^-]$ . Щоб вивести цей вираз у рівняння балансу зарядів  $[B^+] + [H^+] = [OH^-]$ , треба підставити рівноважні концентрації  $[B^+]$  і  $[H^+]$ , виражені через  $[OH^-]$ . Із константи дисоціації треба виразити  $[BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b}$ , підставити в матеріальний баланс  $C_b = [BOH] + [B^+] = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b} + [B^+] = \frac{[B^+](OH^- + K_b)}{K_b}$  і отримати  $[B^+] = \frac{C_b K_b}{[OH^-] + K_b}$ . Далі в рівняння балансу зарядів треба буде підставити вже попередньо отримані рівняння для іонів:

$$[B^+] + [H^+] = [OH^-]; \quad [OH^-] = \frac{C_b K_b}{[OH^-] + K_b} + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

Нарешті маємо вираз для знаходження  $[OH^-]$  у формі кубічного рівняння:

$[OH^-]^3 + K_b [OH^-]^2 - (C_b K_b + K_w)[OH^-] - K_b K_w = 0$ (B'1)
---

Отримане рівняння (B'1) схоже на рівняння для кислоти (A1), у якому замість  $K_a$  стоїть  $K_b$ , а замість  $C_a$  стоїть  $C_b$ . По суті, цю ситуацію можна було б передбачити і записати рівняння B'1 без його виводу, що суттєво спрощує моделювання. Далі за рівнянням  $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$  є сенс розрахувати концентрацію протонів і визначити інші рівноважні концентрації за формулами, які було отримано в попередній моделі.

Раніше розглядалася ситуація, коли кислотою виступав гідратований катіон, а в основи можлива аналогічна ситуація, коли в її якості виступає аніон. У такому випадку дисоціацію основи  $A^-$  записують рівнянням гідролізу, константу якого позначають як  $K_b$ , а моделі мають такий вигляд:

Хімічна модель	Математична модель
$A^- + H_2O_{(p)} \rightleftharpoons HA + OH^-$	$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_b = [HA] + [A^-]$
	<i>Рівняння балансу зарядів (електронейтральності)</i> $C_b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

Ситуація з даною моделлю зустрічається набагато частіше, ніж у випадку гідроксиду ВОН, тому що останній важко розчинний у воді. Йдеться про класичні основи та амфотерні гідроксиди, а не про луги.

У процесі моделювання доведеться в рівняння балансу зарядів  $C_b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$  підставити рівноважні концентрації  $[A^-]$  і  $[OH^-]$ , виражені через  $[H^+]$ :

Зі іонного добутку води концентрація $OH^-$ дорівнює $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$	
З константи дисоціації:	$[HA] = \frac{K_b[A^-]}{[OH^-]} \quad [HA] = \frac{K_b[A^-][H^+]}{K_w}$
З матеріального балансу:	$C_b = \frac{K_b[A^-][H^+]}{K_w} + [A^-] \quad [A^-] = \frac{C_b K_w}{K_w + K_b[H^+]}$
З балансу зарядів:	$C_b + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b K_w}{K_w + K_b[H^+]}$

Нарешті запишемо вираз для знаходження  $[H^+]$  у формі кубічного рівняння:

$$C_b K_b [H^+]^2 + C_b K_w [H^+] + K_w [H^+]^2 + K_b [H^+]^3 = K_w^2 + K_b K_w [H^+] + C_b K_w [H^+].$$

<b>Робоче рівняння</b>	
$K_b [H^+]^3 + (C_b K_b + K_w)[H^+]^2 - K_b K_w [H^+] - K_w^2 = 0 \quad (B''1)$	

У проведеному моделюванні хімізм процесу базується на реакції гідролізу (реакції дисоціації основи)  $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ , яка ілюструє рівновагу між спряженими основою та кислотою  $A^- / HA$ . Між цією ж спряженою парою є рівновага в реакції дисоціації кислоти  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ . Саме тому реакції дисоціації кислоти можна використати у моделі замість реакції гідролізу, і в такий спосіб замінити в математичній моделі  $K_b$  на  $K_a$ .

Хімічна модель	Математична модель
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	Рівняння матеріального балансу $C_b = [HA] + [A^-]$
	Рівняння балансу зарядів (електронейтральності) $C_b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$

Для отримання степеневого рівняння для розрахунку рівноважної концентрації  $[H^+]$  у межах математичної моделі проводять такі операції:

Зі іонного добутку води концентрація $OH^-$ дорівнює $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$	
З константи дисоціації $[HA]$ дорівнює:	$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$
З матеріального балансу $[A^-]$ дорівнює:	$C_b = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-] \quad [A^-] = \frac{C_b K_a}{K_a + [H^+]}$
З балансу зарядів маємо:	$C_b + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b K_a}{K_a + [H^+]}$

Трансформуємо рівняння балансу зарядів у ступеневе рівняння:

$C_b K_a [H^+] + C_b [H^+]^2 + K_a [H^+]^2 + [H^+]^3 = K_w K_a + K_w [H^+] + C_b K_a [H^+]$
<b>Робоче рівняння</b>
$[H^+]^3 + (C_b + K_a)[H^+]^2 - K_w [H^+] - K_w K_a = 0$ (B''1)

Інші рівноважні концентрації залежать від  $[H^+]$  і їх можна розрахувати за такими формулами:

$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$	$[A^-] = \frac{C_b K_a}{K_a + [H^+]}$	$[HA] = \frac{C_b K_a}{K_a + [H^+]}$
------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------

Як і у випадку з кислотами, моделювання в розчині вигідно проводити з наближеннями. Якщо не враховувати дисоціацію води, то:

З балансу зарядів маємо:	$C_b = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b K_w}{K_w + K_b [H^+]}$
<b>Робоче рівняння</b>	
$C_b K_b [H^+]^2 - K_b K_w [H^+] - K_w^2 = 0$ (B2)	
або $C_b [H^+]^2 - K_w [H^+] - K_a K_w = 0$ (B3)	

Для дуже слабкої основи в розведеному розчині можна вважати, що:

$$C_b = [A^-], \text{ а } [H^+] + [H A] = [OH^-] \text{ і } [H A] = [H^+] - [OH^-].$$

Якщо розчин концентрований, то можливе максимальне наближення, коли  $C_b = [A^-]$ , а  $[H A] = [OH^-]$ :

З константи дисоціації маємо:	$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b}$
<b>Робоче рівняння</b>	
$[OH^-]^2 = K_b C_b$ або $[H^+]^2 = \frac{K_w K_a}{K_a C_b}$ (B5)	

Скорочені рівняння для розрахунку рівноважних концентрацій у розчині основ використовуються у тих самих випадках, що і в розчині кислот.

Важливо розуміти, що наведені до всіх варіантів моделювання рівняння можуть бути застосовні лише у разі вмісту розчині лише однієї кислоти чи основи. Тобто єдиною конкуруючою з реакцією дисоціації кислоти або основи є реакція автопротолізу води. Подібна ситуація в реальних розчинах зустрічається вкрай нечасто, тому є сенс розглянути випадки складніших рівноваг, які бувають у розчинах різноманітних сумішей. Такими сумішами в найпростішому вигляді можуть бути суміші двох одноосновних кислот або двох одноосновних основ. Не набагато складнішим буде моделювання у розчині суміші кислоти та основи. Саме ці випадки будуть предметом подальшого розгляду.

## 2.4. Моделювання конкуруючих рівноваг у сумішах кислот і основ

Моделювання в розчині сумішей логічно починати з розгляду системи, до якої входить *суміш двох кислот НА і НВ з концентраціями  $C_{a1}$  і  $C_{a2}$* . У цій системі хімічна модель включає рівняння дисоціації двох кислот Бренстеда  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  і  $HB \rightleftharpoons H^+ + B^-$  та автопротолізу води  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ . Під час моделювання доведеться мати справу з 6 невідомими рівноважними концентраціями, що вимагає наявності 6 рівнянь у математичній моделі. Такими рівняннями будуть константи дисоціації кислот  $K_{a1}$  і  $K_{a2}$ , дисоціації води  $K_w$ , два рівняння матеріального балансу для кислот НА і НВ і рівняння балансу зарядів. Хімічна та математична моделі наведені нижче.

Хімічна модель	Математична модель
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
$HB \rightleftharpoons H^+ + B^-$	$K_{a2} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	Рівняння матеріального балансу $C_{a1} = [HA] + [A^-]$ $C_{a2} = [HB] + [B^-]$
	Рівняння балансу зарядів $[H^+] = [OH^-] + [A^-] + [B^-]$

Як і у випадку розчину індивідуальної кислоти, локальним завданням моделювання суміші кислот є отримання такого виразу для електронейтральності, який би містив у складі тільки одну невідому концентрацію, а саме концентрацію  $[H^+]$ . Водночас у рівнянні балансу зарядів  $[H^+] = [OH^-] + [A^-] + [B^-]$ , крім концентрації  $[H^+]$ , є ще три концентрації  $[A^-]$ ,  $[B^-]$  і  $[OH^-]$ , які треба виразити через концентрацію  $[H^+]$ .

Зі йонного добутку води концентрація $OH^-$ дорівнює $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$	
З константи дисоціації $K_{a1}$ виражаємо $[HA]$	$K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ $[HA] = \frac{[A^-][H^+]}{K_{a1}}$
З матеріального балансу $C_{a1} = [HA] + [A^-]$ виражаємо $[B^-]$	$C_{a1} = \frac{[A^-][H^+]}{K_{a1}} + [A^-]$ $[A^-] = \frac{K_{a1}C_{a1}}{[H^+] + K_{a1}}$
З константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо $[HB]$	$K_{a2} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$ $[HB] = \frac{[B^-][H^+]}{K_{a2}}$
З матеріального балансу $C_{a2} = [HB] + [B^-]$ виражаємо $[B^-]$	$C_{a2} = \frac{[B^-][H^+]}{K_{a2}} + [B^-]$ $[B^-] = \frac{K_{a2}C_{a2}}{[H^+] + K_{a2}}$
Записуємо вираз балансу зарядів	$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_{a1}C_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} + \frac{K_{a2}C_{a2}}{[H^+] + K_{a2}}$

Над записом виразу балансу зарядів виконуємо трансформацію:

$$[\text{H}^+]^4 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + K_{a2}[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 = K_w[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_w[\text{H}^+] + K_{a2}K_w[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_w + C_{a2}K_{a1}[\text{H}^+]^2 + C_{a2}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + C_{a1}K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + C_{a2}K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] \text{ і маємо:}$$

<b>Робоче рівняння</b>
$[\text{H}^+]^4 + (K_{a1} + K_{a2})[\text{H}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - C_{a2}K_{a1} - C_{a2}K_{a2} - K_w)[\text{H}^+]^2 - (K_{a1}K_w + K_{a2}K_w + C_{a1}K_{a1}K_{a2} + C_{a2}K_{a1}K_{a2})[\text{H}^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \quad (\text{C1})$

Таке робоче рівняння, як і всі попередні, дає змогу без помітних зусиль визначити всі інші рівноважні концентрації в розчині суміші двох кислот НА і НВ за такими рівняннями:

$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$	$[\text{A}^-] = \frac{K_{a1}C_{a1}}{[\text{H}^+] + K_{a1}}$	$[\text{B}^-] = \frac{K_{a2}C_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$
$[\text{HA}] = \frac{C_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a1}}$	$[\text{HB}] = \frac{C_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$	

Наведені рівняння, в тому числі і робоче, є єдиними, що дають змогу коректно визначити концентрації частинок у рівноважному розчині, якщо він розведений, а кислоти слабкі та не зміщують рівновагу дисоціації води. Така ситуація можлива у випадку, коли  $\frac{K_{a1}C_{a1}}{K_w} > 10^3$  і  $\frac{K_{a2}C_{a2}}{K_w} > 10^3$ , і концентрація протонів від дисоціації води співмірна з концентрацією від дисоціації кислот.

Якщо виконується зворотна залежність  $\frac{K_{a1}C_{a1}}{K_w} > 10^{-3}$  і  $\frac{K_{a2}C_{a2}}{K_w} > 10^{-3}$ , то протони від дисоціації кислот повністю пригнічують дисоціацію води, яку в моделі можна не враховувати. Таблицю такої моделі наведено нижче.

Хімічна модель	Математична модель
$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
$\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$	$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_{a1} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ $C_{a2} = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$

Етапи моделювання залишаються такі самі, як і у випадку, коли враховується дисоціація води. Різниця полягає лише в тому, що в рівнянні балансу зарядів  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$  відсутня рівноважна концентрація  $[\text{OH}^-]$ , яка у даному випадку набагато менша за інші і нею можна знехтувати.

З константи дисоціації $K_{a1}$ виражаємо [HA]	$K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$	$[HA] = \frac{[A^-][H^+]}{K_{a1}}$
З матеріального балансу $C_{a1} = [HA] + [A^-]$ виражаємо $[B^-]$	$C_{a1} = \frac{[A^-][H^+]}{K_{a1}} + [A^-]$	$[A^-] = \frac{K_{a1}C_{a1}}{[H^+] + K_{a1}}$
З константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо [HB]	$K_{a2} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$	$[HB] = \frac{[B^-][H^+]}{K_{a2}}$
З матеріального балансу $C_{a2} = [HB] + [B^-]$ виражаємо $[B^-]$	$C_{a2} = \frac{[B^-][H^+]}{K_{a2}} + [B^-]$	$[B^-] = \frac{K_{a2}C_{a2}}{[H^+] + K_{a2}}$
Записуємо вираз балансу зарядів	$[H^+] = \frac{K_{a1}C_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} + \frac{K_{a2}C_{a2}}{[H^+] + K_{a2}}$	

Над записом виразу балансу зарядів виконуємо традиційну трансформацію і отримуємо кубічне рівняння:

$$[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] = \\ = C_{a1}K_{a1}[H^+] + C_{a2}K_{a2}[H^+] + C_{a1}K_{a1}K_{a2} + C_{a2}K_{a1}K_{a2}.$$

<b>Робоче рівняння</b>
$[H^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2})[H^+]^2 + \\ + (K_{a1}K_{a2} - C_{a1}K_{a1} - C_{a2}K_{a2})[H^+] + (C_{a1} + C_{a2})K_{a1}K_{a2} = 0$ (C2)

Якщо виконується залежність  $\frac{K_{a1}C_{a1}}{K_w} > 10^{-3}$  і  $\frac{K_{a2}C_{a2}}{K_w} > 10^{-3}$  та  $\frac{C_{a1}}{K_{a1}} > 10^3$  і  $\frac{C_{a2}}{K_{a2}} > 10^3$ , то можна вважати кислоти настільки слабкими, що в матеріальних балансах не враховується концентрація аніонів кислоти, в балансі зарядів не враховується дисоціація води і модель має вигляд:

Хімічна модель	Математична модель
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
$HB \rightleftharpoons H^+ + B^-$	$K_{a2} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$
	Рівняння матеріального балансу $C_{a1} = [HA]$ $C_{a2} = [HB]$
	Рівняння балансу зарядів $[H^+] = [A^-] + [B^-]$

У вираз балансу зарядів  $[H^+] = [A^-] + [B^-]$  треба підставити рівноважні концентрації  $[A^-]$  і  $[B^-]$ , які можна отримати з констант дисоціації кислот і їх матеріальних балансів.

З константи дисоціації $K_{a1}$ виражаємо $[A^-]$	$K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$	$[A^-] = \frac{C_{a1}K_{a1}}{[H^+]}$
З константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо $[B^-]$	$K_{a2} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$	$[B^-] = \frac{C_{a2}K_{a2}}{[H^+]}$
Записуємо вираз балансу зарядів	$[H^+] = \frac{C_{a1}K_{a1}}{[H^+]} + \frac{C_{a2}K_{a2}}{[H^+]}$	

Після трансформації виразу баланс зарядів маємо робоче рівняння:

Робоче рівняння
$[H^+]^2 = C_{a1}K_{a1} + C_{a2}K_{a2}$ (C3)

Якщо виконується залежність  $\frac{K_{a1}C_{a1}}{K_w} < 10^{-3}$  і  $\frac{K_{a2}C_{a2}}{K_w} < 10^{-3}$  та  $\frac{C_{a1}}{K_{a1}} > 10^3$  і  $\frac{C_{a2}}{K_{a2}} > 10^3$ , то можна вважати кислоти настільки слабкими, що в матеріальних балансах не враховується концентрація аніонів кислоти, проте враховується дисоціація води, і вираз балансу зарядів має вигляд:

$$[H^+] = \frac{C_{a1} K_{a1}}{[H^+]} + \frac{C_{a2} K_{a2}}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Робоче рівняння
$[H^+] = C_{a1} K_{a1} + C_{a2} K_{a2} + K_w$ (C4)

Останні два робочі рівняння дуже популярні:

в аналітичній хімії:

$$[H^+]^2 = C_{a1} K_{a1} + C_{a2} K_{a2}$$

та в біохімії і екології:

$$[H^+]^2 = C_{a1} K_{a1} + C_{a2} K_{a2} + K_w$$

Їх можна рекомендувати для попередньої оцінки рівноважної концентрації  $[H^+]$  під час розв'язання повного робочого рівняння методом ітерацій.

Моделювання в розчині суміші основ включає етапи моделювання окремих індивідуальних основ. Тому в якості робочої моделі під час моделювання буде розглянута система, до якої входить суміш двох основ  $A^-$  і  $B^-$  з концентраціями  $C_{b1}$  і  $C_{b2}$ . У цій системі хімічна модель включає рівняння дисоціації двох основ Бренстеда  $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$  і  $B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$  та автопротолізу води  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ . Під час моделювання доведеться мати справу з 6 невідомими рівноважними концентраціями, що вимагає наявності 6 рівнянь у математичній моделі. Такими рівняннями будуть константи дисоціації кислот  $K_{b1}$  і  $K_{b2}$ , дисоціації води  $K_w$ , два рівняння матеріального балансу для основ  $A^-$  і  $B^-$  і рівняння балансу зарядів. Хімічна та математична моделі наведені у таблиці.

Хімічна модель	Математична модель
$A^- + H_2O_{(p)} \rightleftharpoons HA + OH^-$	$K_{b1} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$
$B^- + H_2O_{(p)} \rightleftharpoons HB + OH^-$	$K_{b2} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_{b1} = [HA] + [A^-]$ $C_{b2} = [HB] + [B^-]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_{b1} + C_{b2} + [H^+] = [OH^-] + [A^-] + [B^-]$

У процесі моделювання доведеться в рівняння балансу зарядів  $C_b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$  підставити рівноважні концентрації  $[A^-]$  і  $[OH^-]$ , виражені через  $[H^+]$ :

Зі іонного добутку води концентрація $OH^-$ дорівнює $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$		
З константи дисоціації $K_{b1} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$	$[HA] = \frac{K_{b1}[A^-]}{[OH^-]}$	$[HA] = \frac{K_{b1}[A^-][H^+]}{K_w}$
З константи дисоціації $K_{b2} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]}$	$[HB] = \frac{K_{b2}[B^-]}{[OH^-]}$	$[HB] = \frac{K_{b2}[B^-][H^+]}{K_w}$
З матеріального балансу $C_{b1} = [HA] + [A^-]$	$C_{b1} = \frac{K_{b1}[A^-][H^+]}{K_w} + [A^-]$	$[A^-] = \frac{C_{b1}K_w}{K_w + K_{b1}[H^+]}$
З матеріального балансу $C_{b2} = [HB] + [B^-]$	$C_{b2} = \frac{K_{b2}[B^-][H^+]}{K_w} + [B^-]$	$[B^-] = \frac{C_{b2}K_w}{K_w + K_{b2}[H^+]}$
З балансу зарядів	$C_{b1} + C_{b2} + [H^+] = \frac{C_{b1}K_w}{K_w + K_{b1}[H^+]} + \frac{C_{b2}K_w}{K_w + K_{b2}[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}$	

Після трансформації виразу баланс зарядів маємо робоче рівняння:

$$\begin{aligned}
 & C_{b1}K_w^2[H^+] + C_{b1}K_{b2}K_w[H^+]^2 + C_{b1}K_{b1}K_w[H^+]^2 + C_{b1}K_{b1}K_{b2}[H^+]^3 + \\
 & + C_{b2}K_w^2[H^+] + C_{b2}K_{b2}K_w[H^+]^2 + C_{b2}K_{b1}K_w[H^+]^2 + C_{b2}K_{b1}K_{b2}[H^+]^3 + \\
 & + K_w^2[H^+]^2 + K_{b2}K_w[H^+]^3 + K_{b1}K_w[H^+]^3 + K_{b1}K_{b2}[H^+]^4 = \\
 & = C_{b1}K_w^2[H^+] + C_{b2}K_w^2[H^+] + C_{b1}K_{b2}K_w[H^+]^2 + C_{b2}K_{b1}K_w[H^+]^2 + K_w^3 + \\
 & + K_{b2}K_w^2[H^+] + K_{b1}K_w^2[H^+] + K_{b1}K_{b2}K_w[H^+]^2.
 \end{aligned}$$

<b>Робоче рівняння</b>
$  \begin{aligned}  & K_{b1}K_{b2}[H^+]^4 + (C_{b1}K_{b1}K_{b2} + C_{b2}K_{b1}K_{b2} + K_{b1}K_w + K_{b2}K_w)[H^+]^3 + \\  & + (C_{b1}K_{b1}K_w + C_{b2}K_{b2}K_w + K_w^2 - K_{b1}K_{b2}K_w)[H^+]^2 - \\  & - (K_{b1}K_w^2 + K_{b2}K_w^2)K_w^3 = 0  \end{aligned}  \tag{D1}  $

Якщо в хімічній моделі замість гідролізу з константами основності  $K_b$  використати константи кислотності  $K_a$ , то робочим рівнянням буде:

<b>Робоче рівняння</b>
$  \begin{aligned}  & [H^+]^4 + (K_{a1} + K_{a2} + C_{b1} + C_{b2})[H^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} + C_{b2}K_{a1} + C_{b1}K_{a2} - K_w)[H^+]^2 - \\  & - (K_{a1}K_w + K_{a2}K_w)[H^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0  \end{aligned}  \tag{D'1}  $

Рівняння (D'1) без проблем можна отримати з рівняння (D1), якщо кожний член останнього поділити на  $K_{b1}K_{b2}$ . По суті, це те саме рівняння, записане через різні кислотно-основні константи. Використання будь-якого з них є питанням зручності, а іноді навіть уподобань дослідника.

Якщо в моделі використати класичні основи Бренстеда, то модель має вигляд:

Хімічна модель	Математична модель
$\text{AOH} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{OH}^-$	$K_{b1} = \frac{[\text{A}^+][\text{OH}^-]}{[\text{AOH}]}$
$\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$	$K_{b2} = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
	Рівняння матеріального балансу $C_{b1} = [\text{AOH}] + [\text{A}^+]$ $C_{b2} = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$
	Рівняння балансу зарядів $[\text{H}^+] + [\text{A}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$

Рівняння для розрахунку рівноважної концентрації протонів виводять традиційним способом, який включає наведені нижче етапи:

Зі іонного добутку води концентрація $\text{OH}^-$ дорівнює $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$	
З константи дисоціації $K_{b1}$ $K_{b1} = \frac{[\text{A}^+][\text{OH}^-]}{[\text{AOH}]}$	$[\text{AOH}] = \frac{[\text{A}^+][\text{OH}^-]}{K_{b1}}$ $[\text{AOH}] = \frac{[\text{A}^+]K_w}{K_{b1}[\text{H}^+]}$
З константи дисоціації $K_{b2}$ $K_{b2} = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$	$[\text{BOH}] = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{K_{b2}}$ $[\text{BOH}] = \frac{[\text{B}^+]K_w}{K_{b2}[\text{H}^+]}$
З матеріального балансу $C_{b1}$ $C_{b1} = [\text{AOH}] + [\text{A}^+]$	$C_{b1} = \frac{[\text{A}^+]K_w}{K_{b1}[\text{H}^+]} + [\text{A}^+]$ $[\text{A}^+] = \frac{C_{b1}K_{b1}[\text{H}^+]}{K_w + K_{b1}[\text{H}^+]}$
З матеріального балансу $C_{b2}$ $C_{b2} = [\text{BOH}] + [\text{B}^+]$	$C_{b2} = \frac{[\text{B}^+]K_w}{K_{b2}[\text{H}^+]} + [\text{B}^+]$ $[\text{B}^+] = \frac{C_{b2}K_{b2}[\text{H}^+]}{K_w + K_{b2}[\text{H}^+]}$
З балансу зарядів	$[\text{H}^+] + \frac{C_{b1}K_{b1}[\text{H}^+]}{K_w + K_{b1}[\text{H}^+]} + \frac{C_{b2}K_{b2}[\text{H}^+]}{K_w + K_{b2}[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$

Після математичної обробки маємо рівняння:

$K_w[\text{H}^+]^2 + K_{b1}K_w[\text{H}^+]^3 + K_{b2}K_w[\text{H}^+]^3 + K_{b1}K_{b2}[\text{H}^+]^4 + C_{b1}K_{b1}K_w[\text{H}^+]^2 + C_{b1}K_{b1}K_{b2}[\text{H}^+]^3 +$   
 $+ C_{b2}K_{b2}K_w[\text{H}^+]^2 + C_{b2}K_{b1}K_{b2}[\text{H}^+]^3 = K_w^2 + K_{b1}K_w^2[\text{H}^+] + K_{b2}K_w^2[\text{H}^+] + K_{b1}K_{b2}K_w[\text{H}^+]$ ,  
а після його скорочення отримуємо робоче рівняння:

Робоче рівняння
$K_{b1}K_{b2}[\text{H}^+]^4 +$ $+ (C_{b1}K_{b1}K_{b2} + C_{b1}K_{b1}K_{b2} + K_{b1}K_w + K_{b2}K_w)[\text{H}^+]^3 +$ $+ (C_{b1}K_{b1}K_w + C_{b2}K_{b2}K_w + K_w^2 - K_{b1}K_{b2}K_w)[\text{H}^+]^2 -$ $- (K_{b1}K_w^2 + K_{b2}K_w^2) - K_w^3 = 0 \quad (\text{D1})$

Отримане робоче рівняння четвертого порядку повністю співпадає з рівнянням (D1), що ще раз вказує на його незалежність від хімічної форми основи в хімічній моделі.

Як і у випадку суміші кислот, для суміші основ корисно використовувати скорочені робочі рівняння. Якщо в матеріальному балансі вважати, що  $C_{b1} = [A^-]$  і  $C_{b2} = [B^-]$ , а  $[OH^-] = [HA] + [HB] + [H^+]$ , то рівнянням балансу зарядів буде:

$$[H^+] + \frac{C_{b1}K_{b1}[H^+]}{K_w} + \frac{C_{b2}K_{b2}[H^+]}{K_w} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Скорочене робоче рівняння має вигляд:

<b>Робоче рівняння</b>	
$(C_{b1}K_{b1} + C_{b2}K_{b2} + K_w)[H^+]^2 - K_w^2 = 0$	(D2)
$[H^+]^2 = \frac{K_w^2}{K_w + C_{b2}K_{b2} + C_{b1}K_{b1}}$	

Якщо виражати через  $K_a$ , то скорочене рівняння таке:

<b>Робоче рівняння</b>	
$(K_{a1}K_{a2} + C_{b2}K_{a1} + C_{b1}K_{a2})[H^+]^2 - K_{a1}K_{a2}K_w = 0$	(D3)
$[H^+]^2 = \frac{K_w K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + C_{b2} K_{a1} + C_{b1} K_{a2}} = \frac{K_w}{1 + \frac{C_{b2}}{K_{a2}} + \frac{C_{b1}}{K_{a1}}}$	

Треба зазначити, що в розглянутих моделюваннях сумішей кислот або основ вони відносилися до слабких електролітів і виступали рівноправними партнерами в моделях. Якщо ж один із компонентів суміші відноситься до сильного, а другий до слабого електроліту, то рівноважна концентрація протонів, знання якої дає змогу знайти інші, визначається за такими скороченими робочими формулами:

<b>Робоче рівняння кислоти</b>	
$[H^+]^2 - C_{a1}[H^+] - C_{a2}K_{a2} - K_w = 0$	
<b>Робоче рівняння основи</b>	
$K_{a2} + C_{b2}K_{a1}[H^+]^2 + C_{b1}K_{a2}[H^+] - K_{a2}K_w = 0$	

## 2.5. Моделювання в розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних основ

У цьому підрозділі розглядається моделювання в розчинах **багатоосновних кислот** (кислот, що можуть віддавати основі більше одного протона) та **багатокислотних основ** (основ, що можуть приймати від кислоти два або більше протони).

Особливістю моделей, які описують поведінку багатоосновних кислот і багатокислотних основ, є те, що вони дисоціюють поетапно, а число рівнянь дисоціації відповідає основності кислоти або кислотності основи. Отже, в хімічній моделі будемо мати рівняння дисоціації як самої кислоти, так і її гідроаніонів, і як самої основи, так і її гідроксокатіонів. Відповідно збільшиться і число констант дисоціації в математичній моделі.

У процесі написання балансу зарядів не треба забувати, що до його складу входить не просто концентрація іонів, а їх добуток на заряд. Останнє важливо тому,

що до складу моделей входять не тільки однозарядні іони, а й багатозарядні, які утворюються під час дисоціації багатоосновних кислот та багатокислотних основ.

Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи – у більшості випадків слабкі електроліти, тому в моделях, крім дисоціації розчиненої речовини, наявна дисоціація розчинника – води. **Хімічну та математичну моделі для багатоосновної кислоти** наведено нижче в таблиці.

Хімічна модель	Математична модель
$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$	$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$
$\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

Під час моделювання використовують вирази рівноважних молярних концентрацій аніонів, що утворюються внаслідок ступінчастої дисоціації багатоосновної кислоти. Кількість таких виразів становить (основність кислоти + 1) і може бути значною, а їх виведення – трудомістким. Тому доцільно застосувати прийом, що заощаджує час і дає змогу отримати кінцеві формули значно швидше. Таким прийомом є використання **функцій утворення** – частки від загальної (аналітичної) концентрації речовини, що присутня в указаній формі при кожному конкретному значенні незалежної перемінної. Як було зазначено раніше, під час моделювання кислотно-основних рівноваг незалежною перемінною вважається рівноважна концентрація протонів. По суті, функцією утворення виступає молярна частка, тому **функція утворення** – це відношення рівноважної концентрації частинки до загальної концентрації розчиненої речовини, з якої ця частинка утворилася. Не треба плутати цю функцію утворення з функцією утворення Б'єрума.

Математичні вирази функцій утворення отримують із рівняння матеріального балансу, а рівноважні концентрації речовин, що входять до балансу, виражають через константи рівноваги. У процесі виконання цих операцій метою є отримання рівняння, в якому, крім незалежної змінної, буде рівноважна концентрація тільки однієї частинки розчиненої речовини. Виведення виразів для функцій утворення частинок кислоти  $\text{H}_2\text{A}$  ( $\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a}$ ,  $\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{C_a}$ ,  $\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_a}$ ), моделюванню рівноваг якої присвячено цей підрозділ, має такий вигляд.

У рівняння матеріального балансу  $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$  треба підставити вирази рівноважних концентрацій  $[\text{HA}^-]$  і  $[\text{A}^{2-}]$  через рівноважну концентрацію  $[\text{H}_2\text{A}]$ , отримані з констант дисоціації  $K_{a1}$  і  $K_{a2}$ .

3 константи дисоціації $K_{a1}$ виражаємо $[\text{HA}^-]$	$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$	$[\text{HA}^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]}$
3 константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо $[\text{A}^{2-}]$	$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$	$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]}$
Підставляємо $[\text{HA}^-]$ у вираз для $[\text{A}^{2-}]$	$[\text{HA}^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]}$	$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$
Підставляємо $[\text{HA}^-]$ і $[\text{A}^{2-}]$ у $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$	$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2}K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}$	
Отримуємо функцію утворення $\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a}$	$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \alpha_{\text{H}_2\text{A}}$	

Аналогічні операції дають змогу знайти вирази інших функцій утворення. Так, щоб знайти  $\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{C_a}$ , у рівняння матеріального балансу  $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$  треба підставити вирази рівноважних концентрацій  $[\text{H}_2\text{A}]$  і  $[\text{A}^{2-}]$  через рівноважну концентрацію  $[\text{HA}^-]$ , отримані з констант дисоціації  $K_{a1}$  і  $K_{a2}$ .

3 константи дисоціації $K_{a1}$ виражаємо $[\text{H}_2\text{A}]$	$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$	$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}}$
3 константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо $[\text{A}^{2-}]$	$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$	$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]}$
Підставляємо $[\text{H}_2\text{A}]$ і $[\text{A}^{2-}]$ у $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$	$C_a = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} + [\text{HA}^-] + \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]}$	
Отримуємо функцію утворення $\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{[\text{HA}^-]}{C_a}$	$\frac{[\text{HA}^-]}{C_a} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \alpha_{\text{HA}^-}$	

Щоб знайти  $\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C_a}$ , у рівняння матеріального балансу  $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$  треба підставити вирази рівноважних концентрацій  $[\text{H}_2\text{A}]$  і  $[\text{HA}^-]$  через рівноважну концентрацію  $[\text{A}^{2-}]$ , отримані з констант дисоціації  $K_{a1}$  і  $K_{a2}$ .

3 константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо $[\text{HA}^-]$	$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$	$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}}$
3 константи дисоціації $K_{a1}$ виражаємо $[\text{H}_2\text{A}]$	$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$	$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}}$
Підставляємо $[\text{HA}^-]$ у вираз для $[\text{H}_2\text{A}]$	$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}}$	$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a1}K_{a2}}$
Підставляємо $[\text{HA}^-]$ і $[\text{H}_2\text{A}]$ у $C_a = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$	$C_a = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}} + [\text{A}^{2-}]$	
Отримуємо функцію утворення $\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a}$	$\frac{[\text{A}^{2-}]}{C_a} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \alpha_{\text{A}^{2-}}$	

Якщо порівняти вирази отриманих функцій утворення, то можна побачити низку закономірностей, які дають змогу записувати ці вирази без деталізованого виведення, що суттєво зменшує витрати часу на математичну обробку моделей. До таких закономірностей належать:

1. Знаменник у всіх виразах функцій утворення однаковий.
2. Першим членом знаменника завжди буде рівноважна концентрація протонів у ступені, що дорівнює основності кислоти (число атомів Гідрогену, схильних до електролітичної дисоціації).
3. У кожному наступному члені знаменника один з протонів замінюється на константу дисоціації, які використовуються в порядку їх нумерації, водночас ступінь у рівноважній концентрації протонів зменшується на число, яке дорівнює числу констант дисоціації, які будуть у добутку з рівноважною концентрацією протонів.
4. Останній член знаменника включає добуток тільки констант дисоціації, число яких дорівнює основності кислоти.
5. У чисельнику буде той член знаменника, у якому ступінь у рівноважній концентрації протонів дорівнює числу гідрогенів у формулі частинки, для якої записується функція перетворення.

**Приклад 2.15.** Вкажіть знаменник і чисельники функцій утворення рівноважних частинок кислоти  $H_4A$ .

**Розв'язання.** Знаменник у всіх виразах функцій утворення однаковий, він починається з рівноважної концентрації протонів у ступеню, що дорівнює основності кислоти –  $K_{a1}$ . Якщо уявити, що  $[H^+]^4 = H \cdot H \cdot H \cdot H$ , то в наступному члені один  $H$  замінюємо на першу константу дисоціації і маємо –  $K_{a1} \cdot H \cdot H \cdot H = K_{a1}[H^+]^3$ , у наступному ще один  $H$  замінюємо на другу константу дисоціації і маємо –  $K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot H \cdot H = K_{a1}K_{a2}[H^+]^2$ , далі  $K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot H = K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]$ , нарешті міняємо останній  $H$  і маємо останній член  $K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} \cdot K_{a4} = K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}$ . Отже, знаменник:

$$[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}.$$

Чисельники включають той член знаменника, у якому ступінь у рівноважної концентрації протонів дорівнює числу гідрогенів у формулі частинки:

$$\alpha_{H_4A} - [H^+]^4; \alpha_{H_3A} - K_{a1}[H^+]^3; \alpha_{H_2A} - K_{a1}K_{a2}[H^+]^2; \\ \alpha_{HA^-} - K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]; \alpha_A - K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}.$$

Отже, в наступних моделюваннях можна не витрачати час на виведення виразів для розрахунку рівноважних концентрацій частинок, а одразу записувати їх із використанням функцій утворення:

$$[X_i] = \alpha_i \cdot C,$$

де  $[X_i]$  – рівноважна концентрація частинки;

$\alpha_i$  – функція утворення частинки;

$C$  – загальна (аналітична концентрація речовини).

Тепер можна повернутися до моделювання рівноваг у розчині  $H_2A$ . Зі іонного добутку води концентрація  $OH^-$  дорівнює:

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

і концентрації  $[OH^-]$ ,  $[HA^-]$  та  $[A^{2-}]$  можна підставити в рівняння електронейтральності  $[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$ .

$[H^+] = \frac{C_a K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} + \frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]}$
$[H^+] = \frac{(K_{a1} [H^+] + 2K_{a1} K_{a2}) C_a}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]}$

Після математичної обробки маємо рівняння, а після його скорочення отримуємо робоче рівняння:

$$[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 = C_a K_{a1} [H^+]^2 + 2C_a K_{a1} K_{a2} [H^+] + K_w [H^+]^2 + K_{a1} K_w [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_w = 0.$$

Робоче рівняння
$[H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + (K_{a1} K_{a2} - C_a K_{a1} - K_w) [H^+]^2 - (2C_a K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_w) [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0$

Концентрації частинок кислоти можна розрахувати за формулами:

$[H_2A]$	$[HA^-]$	$[A^{2-}]$
$\frac{C_a [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$	$\frac{C_a K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$	$\frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$

Якщо не враховувати дисоціацію води, то робоче рівняння:

Робоче рівняння
$[H^+]^3 + K_{a1} [H^+]^2 + (K_{a1} K_{a2} - C_a K_{a1}) [H^+] - 2C_a K_{a1} K_{a2} = 0$

Використовувати це рівняння треба, якщо  $K_{a1}$  і  $K_{a2}$  відрізняються трохи більше, ніж у  $10^3$  разів. Однак найчастіше з них найбільша  $K_{a1}$ , тому  $[H^+]$  можна розраховувати, як у розчині одноосновної кислоти:

Робоче рівняння
$[H^+]^2 - K_{a1} [H^+] + C_a K_{a1} = 0$

**Хімічна й математична моделі для багатокислотної основи** наведені нижче в таблиці. Вони включають до свого складу рівняння дисоціації основи за двома стадіями з константами дисоціації  $K_{b1}$  і  $K_{b2}$ , дисоціації води, матеріальний баланс і баланс зарядів, у якому враховано, що основа  $A^{2-}$  має однозарядний катіон.

Хімічна модель	Математична модель
$[A^{2-}] + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^-$	$K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$
$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	Рівняння матеріального балансу $C_b = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$
	Рівняння балансу зарядів $2C_b + [H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-]$

Аналогічно до випадку з кислотами, доцільно вивести рівняння функцій утворення форм, у яких основа існує в рівноважному розчині. Виведення рівняння для функцій утворення  $\alpha_{H_2A}$ :

З константи дисоціації $K_{b1}$ виражаємо $[HA^-]$	$K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$	$[A^{2-}] = \frac{[HA^-]K_w}{[H^+]K_{b1}}$
З константи дисоціації $K_{b2}$ виражаємо $[H_2A]$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}$	$[HA^-] = \frac{K_w[H_2A]}{K_{b2}[H^+]}$
Підставляємо $[HA^-]$ у вираз для $[A^{2-}]$	$[HA^-] = \frac{K_w[H_2A]}{K_{b2}[H^+]}$	$[A^{2-}] = \frac{K_w^2[H_2A]}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2}$
Підставляємо $[HA^-]$ і $[H_2A]$ в $C_b = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$	$C_b = [H_2A] + \frac{K_w[H_2A]}{K_{b2}[H^+]} + \frac{K_w^2[H_2A]}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2}$	
Отримуємо функцію утворення $\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C_a}$	$\frac{[H_2A]}{C_b} = \frac{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w^2} = \alpha_{H_2A}$	

Виведення рівняння для функції утворення  $\alpha_{HA^-}$ :

З константи дисоціації $K_{b1}$ виражаємо $[A^{2-}]$	$K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$	$[A^{2-}] = \frac{[HA^-]K_w}{[H^+]K_{b1}}$
З константи дисоціації $K_{b2}$ виражаємо $[H_2A]$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}$	$[H_2A] = \frac{K_{b2}[HA^-][H^+]}{K_w}$
Підставляємо $[A^{2-}]$ і $[H_2A]$ в $C_b = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$	$C_b = \frac{[HA^-]K_w}{[H^+]K_{b1}} + [HA^-] + \frac{K_{b2}[HA^-][H^+]}{K_w}$	
Отримуємо функцію утворення $\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C_b}$	$\frac{[HA^-]}{C_b} = \frac{K_{b1}[H^+]K_w}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w^2} = \alpha_{HA^-}$	

Виведення рівняння для функції утворення  $\alpha_{A^{2-}}$ :

З константи дисоціації $K_{b1}$ виражаємо $[HA^-]$	$K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]}$	$[HA^-] = \frac{K_{b1}[A^{2-}][H^+]}{K_w}$
З константи дисоціації $K_{a2}$ виражаємо $[H_2A]$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}$	$[H_2A] = \frac{K_{b2}[HA^-][H^+]}{K_w}$
Підставляємо $[HA^-]$ у вираз для $[H_2A]$	$[HA^-] = \frac{K_{b1}[A^{2-}][H^+]}{K_w}$	$[H_2A] = \frac{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2[A^{2-}]}{K_w^2}$
Підставляємо $[HA^-]$ і $[H_2A]$ в $C_b = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$	$C_b = [A^{2-}] + \frac{K_{b1}[H^+][A^{2-}]}{K_w} + \frac{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2[A^{2-}]}{K_w^2}$	
Отримуємо функцію утворення $\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C_a}$	$\frac{[A^{2-}]}{C_b} = \frac{K_w^2}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w^2} = \alpha_{A^{2-}}$	

З іонного добутку води концентрація  $OH^-$  дорівнює:  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ , і концентрації  $[OH^-]$ ,  $[HA^-]$  та  $[A^{2-}]$  можна підставити в рівняння електронейтральності:  $2C_b + [H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-]$ .

$$2C_b + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{2C_b K_w^2}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w^2} + \frac{C_b K_{a1}[H^+]K_w}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w^2}$$

Після математичних перетворень маємо робоче рівняння:

$$2C_b K_{b1}K_{b2} [H^+]^3 + 2C_b K_{b1}K_w [H^+]^2 + 2C_b K_w^2 [H^+] + K_{b1}K_{b2} [H^+]^4 + K_{b1}K_w [H^+]^3 + K_w^2 [H^+]^2 = K_{b1}K_{b2}K_w [H^+]^2 + K_{b1}K_w^2 [H^+] + K_w^3 + 2C_b K_w^2 [H^+] + C_b K_{b1}K_w [H^+]^2.$$

#### Робоче рівняння

$$K_{b1}K_{b2} [H^+]^4 + (2C_b K_{b1}K_{b2} + K_{b1}K_w)[H^+]^3 + (C_b K_{b1}K_w + K_w^2 - K_{b1}K_{b2} K_w) [H^+]^2 - K_{b1}K_w^2 [H^+] - K_w^3 = 0$$

Концентрації частинок кислоти можна розрахувати за формулами:

$[H_2A]$	$[HA^-]$	$[A^{2-}]$
$\frac{C_b K_{b1}[H^+]K_w}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w}$	$\frac{C_b K_{b1}[H^+]K_w}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w}$	$\frac{K_w^2}{K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + K_{b1}[H^+]K_w + K_w}$

Якщо не враховувати дисоціацію води, то робоче рівняння:

$$2C_b K_{b1}K_{b2} [H^+]^2 + 2C_b K_{b1}K_w [H^+] + 2C_b K_w^2 + K_{b1}K_{b2} [H^+]^3 + K_{b1}K_w [H^+]^2 + K_w^2 [H^+] = 2C_b K_w^2 + C_b K_{b1}K_w [H^+].$$

#### Робоче рівняння

$$K_{b1}K_{b2}[H^+]^2 + (2C_b K_{b1}K_{b2} + K_{b1}K_w)[H^+] + C_b K_{b1}K_w + K_w^2 = 0$$

Використовувати це робоче рівняння треба, якщо ступінчасті константи дисоціації  $K_{b1}$ ,  $K_{b2}$  відрізняються не дуже сильно. Якщо ж одна з них  $K_{b1}$  набагато більша за  $K_{b2}$ , то  $[H^+]$  можна розраховувати, як у розчині однокислотної основи:

Робоче рівняння
$C_b K_{b1} [H^+]^2 - K_w [H^+] - K_w^2 = 0$

## 2.6. Моделювання в розчинах амфолітів

Вже було ілюстровано той факт, що деякі речовини можуть виконувати як функцію кислоти, так і функцію основи, і є амфолітами. **Амфоліт Бренстеда** – речовина, молекула якої може виступати як донором, так і акцептором протонів.

**Приклад 2.16.** Напишіть іонні рівняння взаємодії гідрокарбонату натрію з хлоридною кислотою та гідроксидом натрію. Вкажіть кислотно-основну функцію гідрокарбонат-аніона.

**Розв'язання.** Від гідрокарбонату натрію в реакцію вступає гідрокарбонат-аніон, від кислоти – протон, від лугу – гідроксогрупа:

$HSO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$  – гідрокарбонат-аніон приймає протон від кислоти і виконує функцію основи Бренстеда;

$HSO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$  – гідрокарбонат-аніон віддає протон лугу і виконує функцію основи Бренстеда;

Отже,  $HSO_3^-$  і віддає, і приймає протон, і є амфолітом Бренстеда.

Розглянемо моделювання в розчині амфоліту на прикладі розчину аніона  $HA^-$  з концентрацією  $C_a$  моль/л, і константами  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ . Хімічна та математична моделі такої системи наведено в таблиці нижче.

Хімічна модель	Математична модель
$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$
$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$
$2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$	$K = \frac{[H_2A][A^{2-}]}{[HA^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_a + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

Треба вказати, що в такій системі  $HA^-$ , з одного боку, вступає в реакцію гідролізу (дисоціація як основи), яка має константу  $K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}}$ , а з іншого – дисоціює

як кислота з константою  $K_{a2}$ . Далі будуть використовуватися константи  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ . До того ж у модель включено реакцію нейтралізації:  $2\text{HA}^- = \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-}$  з константою  $K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$ . Безумовно, реакція нейтралізації не є незалежною, її можна дуже просто отримати, якщо відняти рівняння поетапної дисоціації кислоти  $\text{H}_2\text{A}$ . Водночас ця реакція буде корисною в процесі отримання скороченого робочого рівняння.

У процесі моделювання кислотно-основної рівноваги необов'язково робити виведення виразів рівноважних концентрацій частинок у розчині, які далі треба буде підставляти у рівняння матеріального балансу та електронейтральності, як це робилося в попередніх моделюваннях у розчинах кислот і основ. Можна скористатися функціями утворення, за допомогою яких ці вирази записуються одразу.

Для амфоліту  $\text{HA}^-$  потрібні для моделювання функції утворення, наведені нижче:

$\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$	$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$
$\alpha_{\text{HA}^-}$	$\frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$
$\alpha_{\text{A}^{2-}}$	$\frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$

Добуток загальної концентрації на функцію утворення задають такі рівноважні концентрації:

$[\text{H}_2\text{A}] = C_a \alpha_{\text{H}_2\text{A}}$	$\frac{C_a [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$
$[\text{HA}^-] = C_a \alpha_{\text{HA}^-}$	$\frac{C_a K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$
$[\text{A}^{2-}] = C_a \alpha_{\text{A}^{2-}}$	$\frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$

З іонного добутку води концентрація  $\text{OH}^-$  дорівнює:  $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  і концентрації  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{HA}^-]$  та  $[\text{A}^{2-}]$  можна підставити в рівняння електронейтральності  $C_a + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$  і отримати:

$$C_a + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{C_a K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} + \frac{2C_a K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}};$$

$$C_a + [\text{H}^+] = \frac{(K_{a1}[\text{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2})C_a}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Після математичних перетворень маємо робоче рівняння для рівноважного розчину амфоліту:

$$C_a [H^+]^3 + C_a K_{a1} [H^+]^2 + C_a K_{a1} K_{a2} [H^+] + [H^+]^4 + K_{a1} [H^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [H^+]^2 = \\ = C_a K_{a1} [H^+]^2 + 2C_a K_{a1} K_{a2} [H^+] + K_w [H^+]^2 + K_w K_{a1} [H^+] + K_w K_{a1} K_{a2} = 0.$$

<b>Робоче рівняння</b>
$[H^+]^4 + (K_{a1} + C_a)[H^+]^3 + (K_{a1} K_{a2} - K_w)[H^+]^2 - \\ - (C_a K_{a1} K_{a2} + K_w K_{a1})[H^+] - K_w K_{a1} K_{a2} = 0$

Це універсальне рівняння, що дає змогу точно розрахувати рН у розчині. Як і у попередніх моделюваннях, для згаданих потреб є смисл розглянути можливі наближення. Так, якщо кислота  $[H_2A]$  середньої сили ( $K, K_{b2}$  і  $K_{a2} \gg K_w$ ), то процесом автопротолізу води  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  можна знехтувати, а процеси гідролізу  $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$ , дисоціації  $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$  та нейтралізації  $2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$  залишити, і тоді модель, яка на практиці буває найчастіше, має вигляд, наведений у таблиці.

<b>Хімічна модель</b>	<b>Математична модель</b>
$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$
$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$
$2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$	$K = \frac{[H_2A][A^{2-}]}{[HA^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_a + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}]$

У процесі моделювання треба в баланс зарядів підставити рівноважні концентрації заряджених частинок кислоти  $[HA^-]$  і  $[A^{2-}]$ , і водночас не забувати про їх заряди й поставити коефіцієнт 2 біля апротонного аніона  $2[A^{2-}]$ . Концентрації частинок кислоти  $H_2A$  потрібні в балансі зарядів можна визначити як добуток функції утворення на загальну концентрацію:

$[H_2A] = C_a \alpha_{H_2A}$	$\frac{C_a [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$
$[HA^-] = C_a \alpha_{HA^-}$	$\frac{C_a K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$
$[A^{2-}] = C_a \alpha_{A^{2-}}$	$\frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$

Отже, вказані рівноважні концентрації  $[HA^-]$  і  $[A^{2-}]$  підставимо в баланс зарядів  $C_a + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}]$  і отримаємо рівняння:

$$C_a + [H^+] = \frac{C_a K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} + \frac{2C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}};$$

$$C_a + [H^+] = \frac{(K_{a1} [H^+] + 2K_{a1} K_{a2}) C_a}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}.$$

Після математичних трансформацій отримаємо робоче рівняння для рівноважного розчину амфоліту без урахування дисоціації води:

$$C_a [H^+]^2 + C_a K_{a1} [H^+] + C_a K_{a1} K_{a2} + [H^+]^3 + K_{a1} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H^+] =$$

$$= C_a K_{a1} [H^+] + 2C_a K_{a1} K_{a2} = 0.$$

<b>Робоче рівняння</b>
$[H^+]^3 + (C_a + K_{a1}) [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H^+] - C_a K_{a1} K_{a2} = 0$

Дуже часто в практичній хімії виникає ситуація, коли реакція нейтралізації  $2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$  буває найбільш ймовірною, і тоді реакціями дисоціації  $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ , нейтралізації  $2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$  і автопротолізу води  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  можна знехтувати. Така ситуація виникає, якщо виконується залежність ( $K \gg K_{b2}$  і  $K_{a2} K_w$ ), і модель виглядає як:

<b>Хімічна модель</b>	<b>Математична модель</b>
$2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$	$K = \frac{[H_2A][A^{2-}]}{[HA^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_a = [HA^-] + 2[A^{2-}]$

Для підстановки в рівняння балансу зарядів можна скористатися рівноважними концентраціями  $[HA^-]$  і  $[A^{2-}]$ :

$[HA^-] = C_a \alpha_{HA^-}$	$\frac{C_a K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$
$[A^{2-}] = C_a \alpha_{A^{2-}}$	$\frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}$

Після підстановки маємо рівняння:

$$C_a = \frac{(K_{a1} [H^+] + 2K_{a1} K_{a2}) C_a}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}}.$$

У матеріальному балансі враховано, що відбувається тільки одна реакція нейтралізації, і відповідно до її стехіометрії  $[H_2A] = [A^{2-}]$ . Якщо у вираз матеріального балансу  $C_a = [HA^-] + 2[A^{2-}]$  підставити рівноважні концентрації  $[HA^-]$  і  $[A^{2-}]$ , то маємо те саме рівняння:

$$C_a = \frac{(K_{a1}[\text{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2})C_a}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Після математичної обробки маємо дуже просте робоче рівняння:

$$C_a([\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}) = (K_{a1}[\text{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2})C_a.$$

<b>Робоче рівняння</b>	$[\text{H}^+]^2 - K_{a1}K_{a2} = 0$
------------------------	-------------------------------------

Але незважаючи на просту цього рівняння, бувають випадки, коли воно не працює. Можливі два випадки залежно від величин констант  $K$ ,  $K_{b2}$  і  $K_{a2}$ .

У першому випадку  $K_{a2} \gg K_{b2}$  і  $K$ , і переважно відбувається процес дисоціації  $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ , а реакціями гідролізу  $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$ , дисоціації та нейтралізації  $2\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-}$  можна в моделі знехтувати. Тоді модель включає такі рівняння:

<b>Хімічна модель</b>	<b>Математична модель</b>
$\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_a + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$

Для одноосновної кислоти рівноважні концентрації  $[\text{HA}^-]$  і  $[\text{A}^{2-}]$  можна виразити через функції утворення:

$[\text{HA}^-] = C_a \alpha_{\text{HA}^-}$	$\frac{C_a [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$
$[\text{A}^{2-}] = C_a \alpha_{\text{A}^{2-}}$	$\frac{C_a K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$

У баланс зарядів у  $C_a + [\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$  треба підставити рівноважні концентрації  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{HA}^-]$  і  $[\text{A}^{2-}]$ :

$$C_a + [\text{H}^+] = \frac{C_a [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}} + \frac{2C_a K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}} = \frac{C_a([\text{H}^+] + 2C_a K_{a2})}{[\text{H}^+] + K_{a2}};$$

$$C_a[\text{H}^+] + C_a K_{a2} + [\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] = C_a[\text{H}^+] + 2C_a K_{a2}.$$

<b>Робоче рівняння</b>
$[\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] - C_a K_{a2} = 0$

У вираз константи дисоціації  $K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$  можна підставити рівноважні концентрації та отримати  $K_{a2} = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]}$ , а далі отримати аналогічне попередньому робоче рівняння:

Робоче рівняння
$[H^+]^2 + K_{a2}[H^+] - C_a K_{a2} = 0$

У другому випадку  $K_{b2} \gg K_{a2}$  і  $K$ , і переважно відбувається процес гідролізу  $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$ , а реакціями дисоціації  $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$  та нейтралізації  $2HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$  в моделі можна знехтувати. Тоді модель включає такі рівняння:

Хімічна модель	Математична модель
$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$	$K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_a = [H_2A] + [HA^-] = [OH^-] + [HA^-]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_a = [HA^-] + [OH^-]$

У баланс зарядів у  $C_a = [HA^-] + [OH^-]$  треба підставити рівноважні концентрації  $[HA^-]$  і  $[OH^-]$ :

$$C_a = \frac{C_a [H^+]}{[H^+] + K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]};$$

$$C_a [H^+]^2 + C_a K_{a2} [H^+] = C_a K_{a2} [H^+] + K_w [H^+] + K_{a2} K_w.$$

Робоче рівняння
$C_a [H^+]^2 - K_w [H^+] - K_{a1} K_w = 0$

У вираз константи гідролізу  $K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$  можна підставити рівноважні концентрації та отримати  $K_{b2} = \frac{[OH^-]^2}{C_a - [OH^-]}$ , далі замінити  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ , отримати  $\frac{1}{K_{a1}} = \frac{K_w}{C_a [H^+] - K_w [H^+]}$ , і нарешті аналогічне попередньому робоче рівняння:

Робоче рівняння
$C_a [H^+]^2 - K_w [H^+] - K_{a1} K_w = 0$

За наявності визначеної за робочою формулою рівноважної концентрації  $[H^+]$  із використанням функцій утворення розраховують рівноважні концентрації інших частинок розчиненої речовини, на чому моделювання завершується.

## 2.7. Моделювання в розчинах суміші кислот і основ

Важко уявити собі хоча б один розділ експериментальної хімії, у якому не використовувалися б суміші кислот і основ. Такі суміші найбільш розповсюджені, тому проведення моделювання в їх розчинах важливе і суттєво сприяє їх оптимальному подальшому застосуванню. Розглянемо проведення моделювання в розчині суміші кислоти НА з концентрацією  $C_A$  і константою кислотної дисоціації  $K_{a1}$  та основи  $B^-$  з концентрацією  $C_B$  і константою основної дисоціації  $K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$  ( $K_{a1}$  – константа кислотної дисоціації, спряженої з основою кислоти НВ). Хімічну та математичну модель такої суміші наведено нижче:

Хімічна модель	Математична модель
$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	$K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$
$B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$	$K_{b1} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$
$HA + B^- \rightleftharpoons HB + A^-$	$K = \frac{[HB][A^-]}{[HA][B^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = [H^+][OH^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_A = [HA] + [A^-]$ $C_B = [B^-] + [HB]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $[H^+] + C_B = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$

Для виконання моделювання необхідно використовувати рівноважні концентрації форм кислоти, основи та води, що входять до виразів матеріального балансу та балансу зарядів. Ці концентрації треба визначити заздалегідь. З іонного добутку води концентрація протонів дорівнює:

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

Для одноосновної кислоти рівноважні концентрації  $[HA]$ , і  $[A^-]$  можна виразити через функції утворення:

$[HA] = C_A \alpha_{HA}$	$\frac{C_A [H^+]}{[H^+] + K_{a1}}$
$[A^-] = C_A \alpha_{A^-}$	$\frac{C_A K_{a2}}{[H^+] + K_{a1}}$

Для одноосновної кислоти рівноважні концентрації  $[\text{HB}]$  і  $[\text{B}^-]$ , як і для  $[\text{HA}]$ , можна виразити через функції утворення:

$[\text{HB}] = C_B \alpha_{\text{HB}}$	$\frac{C_B [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$
$[\text{B}^-] = C_B \alpha_{\text{B}^-}$	$\frac{C_B K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$

Наведені вирази для концентрації іонів  $[\text{A}^-]$ ,  $[\text{B}^-]$  і  $[\text{OH}^-]$  можна підставити в баланс зарядів  $[\text{H}^+] + C_B = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-]$  і отримати рівняння, в якому буде тільки одна невідома рівноважна концентрація  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+] + C_B = \frac{K_{a1} \cdot C_A}{[\text{H}^+] + K_{a1}} + \frac{K_{a2} \cdot C_B}{[\text{H}^+] + K_{a2}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Після математичної обробки маємо універсальне робоче рівняння:

$$[\text{H}^+]^4 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + K_{a2}[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + C_B[\text{H}^+]^3 + C_B K_{a1}[\text{H}^+]^2 + C_B K_{a2}[\text{H}^+]^2 + C_B K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] = C_A K_{a1}[\text{H}^+]^2 + C_A K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + C_B K_{a2}[\text{H}^+]^2 + C_B K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_w[\text{H}^+]^2 + K_w K_{a1}[\text{H}^+] + K_w K_{a2}[\text{H}^+] + K_w K_{a1}K_{a2}$$

Робоче рівняння
$[\text{H}^+]^4 + (K_{a1} + K_{a2} + C_B)[\text{H}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} + C_B K_{a1} - C_A K_{a1} - K_w)[\text{H}^+]^2 - (C_A K_{a1}K_{a2} + K_w K_{a1} + K_w K_{a2})[\text{H}^+] - K_w K_{a1}K_{a2} = 0$

У процесі виведення робочого рівняння були враховані всі три незалежні рівноваги та автопротоліз розчинника, які є в хімічній моделі. Водночас можлива ситуація, яка дає змогу не враховувати дисоціацію води. За такого наближення хімічна модель буде мати на одне рівняння менше, проте баланс зарядів не зміниться і не зміниться робоче рівняння.

Найбільш розповсюдженим для практики буде випадок, коли константа реакції нейтралізації  $K \gg$  інших констант, а  $C_A \neq C_B$ ,  $\frac{C_A}{K_{a1}}$  і  $\frac{C_B}{K_{a2}} > 10^3$ . Тоді хімічна модель буде включати тільки рівняння нейтралізації, а математична модель буде суттєво спрощена.

Хімічна модель	Математична модель
$\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{HB} + \text{A}^-$	$K = \frac{[\text{HB}][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$
	Рівняння матеріального балансу $C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx [\text{HA}]$ $C_B = [\text{B}^-] + [\text{HB}] \approx [\text{B}^-]$
	Рівняння балансу зарядів $C_B = [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$

Якщо прирівняти матеріальний баланс за основою  $C_B = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$  та баланс зарядів  $C_B = [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$ , то будемо мати:  $[\text{HB}] = [\text{A}^-]$ , що відповідає стехіометрії

реакції нейтралізації. З констант дисоціації  $K_{a1}$  і  $K_{a2}$  та матеріального балансу  $C_A = [\text{HA}]$  і  $C_B = [\text{B}^-]$  рівноважні концентрації будуть:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_A K_{a1}}{[\text{H}^+]} [\text{HB}] = \frac{C_B [\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

Підставляємо їх у  $[\text{HB}] = [\text{A}^-]$ , маємо рівняння з одним невідомим  $[\text{H}^+]$ :

$$\frac{C_A K_{a1}}{[\text{H}^+]} = \frac{C_B [\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

<b>Робоче рівняння</b>
$[\text{H}^+]^2 = \frac{C_A}{C_B} K_{a1} K_{a2}$

Якщо  $C_A = C_B$ , то:

<b>Робоче рівняння</b>
$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} K_{a2}$

Є сенс розглянути ще два варіанти скорочених робочих рівнянь, коли до хімічної моделі входять реакції нейтралізації і кислотної дисоціації або реакції нейтралізації і основної дисоціації (гідролізу). Ці два випадки дуже важливі. Їх необхідно розглядати в сукупності  $K_i$  і  $C$ . Річ у тім, що рівновага нейтралізації практично не залежить від  $C$ , тоді як реакції дисоціації залежать. Тому, навіть якщо  $K \gg K_{a1}$  і  $K_{a2}$  ( $K_{b1}$ ), у розведених розчинах необхідно врахувати по дві рівноваги.

Варіант скороченого робочого рівняння, коли до хімічної моделі входять реакції нейтралізації і кислотної дисоціації, можна отримати з наведеної нижче моделі:

Хімічна модель	Математична модель
$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
$\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{HB} + \text{A}^-$	$K = \frac{[\text{HB}][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$
	Рівняння матеріального балансу $C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ $C_B = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$
	Рівняння балансу зарядів $[\text{H}^+] + C_B = [\text{A}^-] + [\text{B}^-]$

Із рівняння балансу зарядів концентрація  $C_B = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{H}^+]$ , а з виразу матеріального балансу  $C_B = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$ . Якщо їх прирівняти, то отримаємо рівняння для концентрації протонів  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] - [\text{HB}]$ . Концентрації  $[\text{A}^-]$  і  $[\text{HB}]$ , що знайдені через функції утворення, дорівнюють:

$$[\text{A}^-] = \frac{K_{a1} C_A}{[\text{H}^+] + K_{a1}} [\text{HB}] = \frac{[\text{H}^+] C_B}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

Якщо рівноважні концентрації підставити у  $[H^+] = [A^-] - [HB]$ , то маємо рівняння, у складі якого невідома тільки концентрація  $[H^+]$ :

$$[H^+] = \frac{K_{a1}C_A}{[H^+] + K_{a1}} - \frac{[H^+]C_B}{[H^+] + K_{a2}}$$

Після проведення нескладних математичних перетворень отримаємо робоче рівняння для розглянутого наближення:

$$[H^+]^3 + K_{a1} [H^+]^2 + K_{a2} [H^+]^2 + K_{a1}K_{a2} [H^+] = K_{a1}C_A [H^+] + K_{a1}K_{a2} C_A + C_B [H^+]^2 + C_B K_{a1} [H^+].$$

Робоче рівняння
$[H^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2} + C_B)[H^+]^2(K_{a1}K_{a2} - K_{a1}C_B - K_{a1}C_A)[H^+] - K_{a2}K_{a1}C_A = 0$

Якщо  $\frac{C_A}{K_{a1}}$  і  $\frac{C_B}{K_{a2}} > 10^3$ , а  $C_A \approx [HA]$  і  $C_B \approx [B^-]$ , то рівноважні концентрації:

$$[A^-] = \frac{C_A K_{a1}}{[H^+]} \quad \text{і} \quad [HB] = \frac{C_B [H^+]}{K_{a2}}$$

Якщо рівноважні концентрації підставити у  $[H^+] = [A^-] - [HB]$ , то маємо:

$$[H^+] = \frac{C_A K_{a1}}{[H^+]} - \frac{C_B [H^+]}{K_{a2}};$$

$$K_{a2} [H^+]^2 = K_{a1} K_{a2} C_A - C_B [H^+]^2.$$

Робоче рівняння
$(C_B + K_{a2})[H^+]^2 - K_{a1} K_{a2} C_A = 0$

Варіант скороченого робочого рівняння, коли до хімічної моделі входять реакції нейтралізації і основної дисоціації (гідроліз), можна отримати з наведеної нижче моделі:

Хімічна модель	Математична модель
$B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$	$K_{b1} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$
$HA + B^- \rightleftharpoons HB + A^-$	$K = \frac{[HB][A^-]}{[HA][B^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C_A = [HA] + [A^-]$ $C_B = [B^-] + [HB]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $C_B = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$

Із рівняння балансу зарядів концентрація  $C_B = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$ , а з виразу матеріального балансу  $C_B = [B^-] + [HB]$ . Якщо їх прирівняти, то отримаємо рівняння для концентрації гідроксогруп  $[OH^-] = [HB] - [A^-]$ . Рівноважні концентрації  $[OH^-]$ ,  $[A^-]$  і  $[HB]$ , що знайдені через функції утворення, дорівнюють:

$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$	$[A^-] = \frac{C_A K_a}{[H^+] + K_{a1}}$	$[HB] = \frac{C_B [H^+]}{[H^+] + K_{a2}}$
------------------------------	--	---

Якщо рівноважні концентрації підставити у  $[\text{OH}^-] = [\text{HB}] - [\text{A}^-]$ , то маємо рівняння, у складі якого невідома тільки концентрація  $[\text{H}^+]$ :

$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} = [\text{HB}] - [\text{A}^-]$	$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{C_B[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{a2}} - \frac{C_A K_{a1}}{[\text{H}^+] + K_{a1}}$
---	---

Після проведення нескладних математичних перетворень отримаємо робоче рівняння для розглянутого наближення:

$$K_w [\text{H}^+]^2 + K_w K_{a1} [\text{H}^+] + K_w K_{a2} [\text{H}^+] + K_w K_{a1} K_{a2} = C_B [\text{H}^+]^3 + C_B K_{a1} [\text{H}^+]^2 + C_A K_{a1} [\text{H}^+]^2 + C_A K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+] = 0.$$

Робоче рівняння
$C_B [\text{H}^+]^3 + (C_B K_{a1} + C_A K_{a1} - K_w)[\text{H}^+]^2 + (C_A K_{a1} K_{a2} - K_w K_{a1} - K_w K_{a2}) [\text{H}^+] - K_w K_{a1} K_{a2} = 0$

Якщо  $\frac{C_A}{K_{a1}}$  і  $\frac{C_B}{K_{a2}} > 10^3$ , а  $C_A \approx [\text{HA}]$  і  $C_B \approx [\text{B}^-]$ , то рівноважні концентрації  $[\text{A}^-] = \frac{C_A K_{a1}}{[\text{H}^+]}$  і  $[\text{HB}] = \frac{C_B [\text{H}^+]}{K_{a2}}$ .

Якщо рівноважні концентрації підставити у  $[\text{OH}^-] = [\text{HB}] - [\text{A}^-]$ , то маємо:

$$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{C_B [\text{H}^+]}{K_{a2}} - \frac{C_A K_{a1}}{[\text{H}^+]}, \quad K_w K_{a2} = C_B [\text{H}^+]^2 - C_A K_{a1} K_{a2}.$$

Робоче рівняння
$C_B [\text{H}^+]^2 - (C_A K_{a1} + K_w) K_{a2} = 0$

## 2.8. Діаграми розподілу у кислотно-основних рівновагах

**Діаграми розподілу** – графічне представлення вмісту молекул та іонів у стані рівноваги залежно від кислотності середовища. Вміст молекул та іонів на таких діаграмах визначається функціями утворення, які, як було зазначено раніше, представляють молярні частки відповідних частинок. До них насамперед належать сполуки, що утворюються внаслідок дисоціації кислот та основ. За потреби до розгляду додають також частки протонів і гідроксогруп.

**Приклад 2.17.** Для розчинів багатоосновної кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  вивести формули для розрахунку рН, функцій утворення частинок у розчині ( $\alpha$ ) і побудувати діаграми розподілу. Розрахувати рН, за яких  $\alpha$  максимальне для проміжних форм іонів.

Кислота	C, моль/л	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	0,15	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$

**Розв'язання.** Розв'язання таких задач завжди треба починати зі створення хімічної та математичної моделей системи, якою є розчин багатоосновної арсенатної кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :

Хімічна модель	Математична модель
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}$
$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $C = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2[\text{HAsO}_4^{2-}] + 3[\text{AsO}_4^{3-}]$

Щоб для розчинів багатоосновної кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  вивести формули для розрахунку рН і функцій утворення частинок (молярні частки  $\alpha$ ) треба виконати такі операції:

1. Виражаємо  $C$  через  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$  і  $[\text{H}^+]$ :

$$C = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + \frac{K_1[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}^+]^3}.$$

2. Зводимо рівняння до спільного знаменника:

$$C = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+] + K_1K_2K_3[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}^+]^3}.$$

3. Виносимо  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$  за дужки:

$$C = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]( [\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3 )}{[\text{H}^+]^3}.$$

4. Отримуємо вираз для  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$ :

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \frac{C[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}.$$

5. Отримуємо вираз для функції утворення  $\alpha_{\text{H}_3\text{AsO}_4}$ :

$$\alpha_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{C} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}.$$

6. Повторюємо операції 1–5 для  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  і  $\text{AsO}_4^{3-}$  і отримуємо функції утворення  $\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}$ ,  $\alpha_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ ,  $\alpha_{\text{AsO}_4^{3-}}$ :

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = \frac{CK_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3};$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{C} = \frac{K_1[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3};$$

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = \frac{CK_1K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3};$$

$$\alpha_{\text{HAsO}_4^{2-}} = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{C} = \frac{K_1K_2[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3};$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{CK_1K_2K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3};$$

$$\alpha_{\text{AsO}_4^{3-}} = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{C} = \frac{K_1K_2K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}.$$

7. Із константи дисоціації води виражаємо  $[\text{OH}^-]$  через  $[\text{H}^+]$ :

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

8. Отримані вирази для  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$ ,  $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{AsO}_4^{3-}]$  і  $[\text{OH}^-]$  підставляємо у рівняння балансу зарядів:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{CK_1[\text{H}^+]^2 + 2CK_1K_2[\text{H}^+] + 3CK_1K_2K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}.$$

9. Зводимо до спільного знаменника, скористаємося властивостями пропорції і отримаємо рівняння для розрахунку  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+]^5 + K_1[\text{H}^+]^4 + K_1K_2[\text{H}^+]^3 + K_1K_2K_3[\text{H}^+]^2 = K_w[\text{H}^+]^3 + K_wK_1[\text{H}^+]^2 + K_wK_1K_2[\text{H}^+] + K_wK_1K_2K_3 + CK_1[\text{H}^+]^3 + 2CK_1K_2[\text{H}^+]^2 + 3CK_1K_2K_3[\text{H}^+].$$

10. Переносимо усі доданки вліво та зводимо подібні доданки:

$$[\text{H}^+]^5 + K_1[\text{H}^+]^4 + (K_1K_2 - K_w - CK_1)[\text{H}^+]^3 + (K_1K_2K_3 - K_wK_1 - 2CK_1K_2) \cdot [\text{H}^+]^2 - (K_wK_1K_2 + 3CK_1K_2K_3)[\text{H}^+] - K_wK_1K_2K_3 = 0.$$

11. Після підстановки констант утворення та загальної концентрації і проведення розрахунків маємо  $[\text{H}^+] = 2,33 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Для побудови діаграми розподілу частинок необхідно для кожної частинки розрахувати функції утворення  $\alpha$  за заданих рН та знайти значення рН, за якого вміст даної частинки максимальний ( $\alpha_{\max}$ ):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial [\text{H}^+]} = 0 \quad \frac{\partial \frac{1}{\alpha}}{\partial [\text{H}^+]} = 0.$$

12. Знаходимо вираз  $1/\alpha$  для  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ :

$$\frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}} = \frac{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3}{K_1[\text{H}^+]^2};$$

$$\frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1[\text{H}^+]^2}{K_1[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1K_2[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{K_1[\text{H}^+]^2};$$

$$\frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2K_3}{[\text{H}^+]^2}.$$

13. Підставляємо отриманий вираз для знаходження  $\alpha_{\text{max}}$ :

$$\frac{\partial}{\partial [\text{H}^+]} \frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}} = \frac{1}{K_1} + 0 - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} - \frac{2K_2K_3}{[\text{H}^+]^3};$$

$$\frac{\partial}{\partial [\text{H}^+]} \frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}} = \frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} - \frac{2K_2K_3}{[\text{H}^+]^3};$$

$$\frac{1}{K_1} - \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} - \frac{2K_2K_3}{[\text{H}^+]^3} = 0.$$

14. Зводимо вираз до спільного знаменника та використовуємо властивість пропорції:

$$\frac{[\text{H}^+]^3 - K_1K_2[\text{H}^+] - 2K_1K_2K_3}{K_1[\text{H}^+]^3} = 0;$$

$$[\text{H}^+]^3 - K_1K_2[\text{H}^+] - 2K_1K_2K_3 = 0.$$

15. Розраховуємо значення рН:

$$[\text{H}^+] = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{pH} = 4,3.$$

16. Повторюємо операції 12–15 для  $\text{HAsO}_4^{2-}$ :

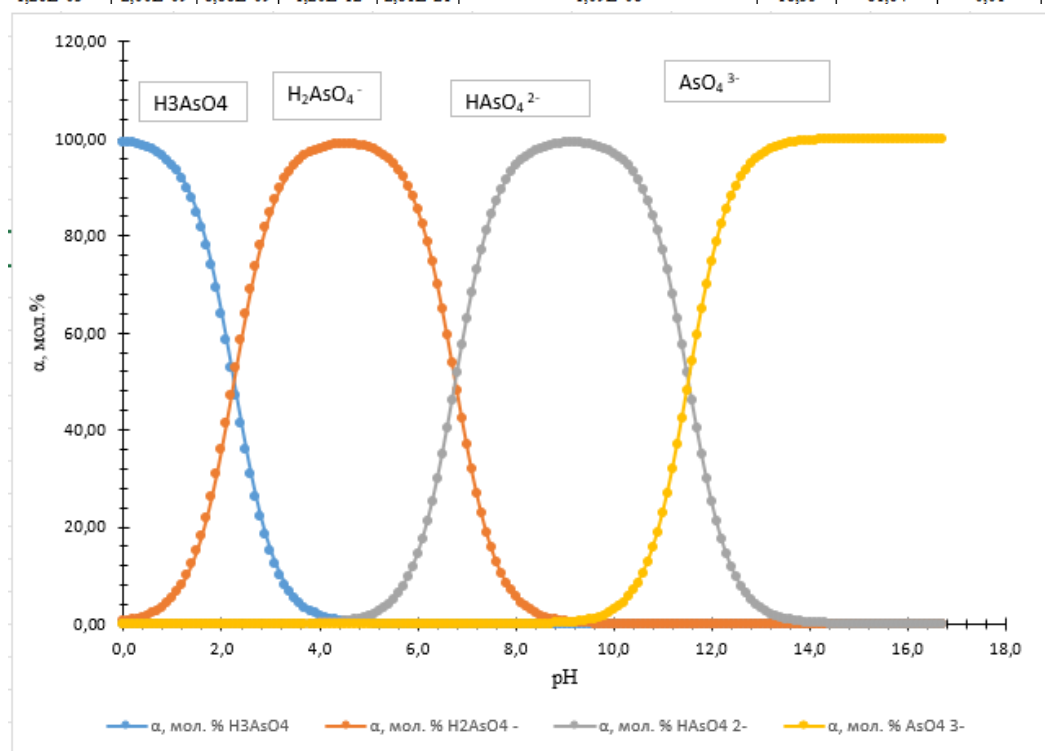
$$2[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 - K_1K_2K_3 = 0.$$

$$[\text{H}^+] = 3,8 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}.$$

$$\text{pH} = 9,4.$$

17. Розраховуємо  $\alpha$  кожної частинки для різних рН та побудуємо діаграму розподілу (приклад частини результатів наведено в таблиці).

pH	[H <sup>+</sup> ], моль/л	[H <sup>+</sup> ] <sup>3</sup>	K <sub>1</sub> [H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> [H <sup>+</sup> ]	K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> K <sub>3</sub>	[H <sup>+</sup> ] <sup>3</sup> +K <sub>1</sub> [H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> +K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> [H <sup>+</sup> ]+K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> K <sub>3</sub>	α, мол. %			
							H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
0,0	1,00E+00	1,00E+00	5,60E-03	9,52E-10	2,81E-21	1,01E+00	99,44	0,56	0,00	0,00
0,1	7,94E-01	5,01E-01	3,53E-03	7,56E-10	2,81E-21	5,05E-01	99,30	0,70	0,00	0,00
0,2	6,31E-01	2,51E-01	2,23E-03	6,01E-10	2,81E-21	2,53E-01	99,12	0,88	0,00	0,00
0,3	5,01E-01	1,26E-01	1,41E-03	4,77E-10	2,81E-21	1,27E-01	98,89	1,11	0,00	0,00
0,4	3,98E-01	6,31E-02	8,88E-04	3,79E-10	2,81E-21	6,40E-02	98,61	1,39	0,00	0,00
0,5	3,16E-01	3,16E-02	5,60E-04	3,01E-10	2,81E-21	3,22E-02	98,26	1,74	0,00	0,00
0,6	2,51E-01	1,58E-02	3,53E-04	2,39E-10	2,81E-21	1,62E-02	97,82	2,18	0,00	0,00
0,7	2,00E-01	7,94E-03	2,23E-04	1,90E-10	2,81E-21	8,17E-03	97,27	2,73	0,00	0,00
0,8	1,58E-01	3,98E-03	1,41E-04	1,51E-10	2,81E-21	4,12E-03	96,59	3,41	0,00	0,00
0,9	1,26E-01	2,00E-03	8,88E-05	1,20E-10	2,81E-21	2,08E-03	95,74	4,26	0,00	0,00
1,0	1,00E-01	1,00E-03	5,60E-05	9,52E-11	2,81E-21	1,06E-03	94,70	5,30	0,00	0,00
1,1	7,94E-02	5,01E-04	3,53E-05	7,56E-11	2,81E-21	5,37E-04	93,41	6,59	0,00	0,00
1,2	6,31E-02	2,51E-04	2,23E-05	6,01E-11	2,81E-21	2,73E-04	91,85	8,15	0,00	0,00
1,3	5,01E-02	1,26E-04	1,41E-05	4,77E-11	2,81E-21	1,40E-04	89,95	10,05	0,00	0,00
1,4	3,98E-02	6,31E-05	8,88E-06	3,79E-11	2,81E-21	7,20E-05	87,67	12,33	0,00	0,00
1,5	3,16E-02	3,16E-05	5,60E-06	3,01E-11	2,81E-21	3,72E-05	84,96	15,04	0,00	0,00
1,6	2,51E-02	1,58E-05	3,53E-06	2,39E-11	2,81E-21	1,94E-05	81,77	18,23	0,00	0,00
1,7	2,00E-02	7,94E-06	2,23E-06	1,90E-11	2,81E-21	1,02E-05	78,08	21,92	0,00	0,00
1,8	1,58E-02	3,98E-06	1,41E-06	1,51E-11	2,81E-21	5,39E-06	73,89	26,11	0,00	0,00
1,9	1,26E-02	2,00E-06	8,88E-07	1,20E-11	2,81E-21	2,88E-06	69,21	30,79	0,00	0,00
2,0	1,00E-02	1,00E-06	5,60E-07	9,52E-12	2,81E-21	1,56E-06	64,10	35,90	0,00	0,00
2,1	7,94E-03	5,01E-07	3,53E-07	7,56E-12	2,81E-21	8,55E-07	58,65	41,35	0,00	0,00
2,2	6,31E-03	2,51E-07	2,23E-07	6,01E-12	2,81E-21	4,74E-07	52,98	47,02	0,00	0,00
2,3	5,01E-03	1,26E-07	1,41E-07	4,77E-12	2,81E-21	2,67E-07	47,23	52,77	0,00	0,00
2,4	3,98E-03	6,31E-08	8,88E-08	3,79E-12	2,81E-21	1,52E-07	41,55	58,45	0,00	0,00
2,5	3,16E-03	3,16E-08	5,60E-08	3,01E-12	2,81E-21	8,76E-08	36,09	63,91	0,00	0,00
2,6	2,51E-03	1,58E-08	3,53E-08	2,39E-12	2,81E-21	5,12E-08	30,96	69,03	0,00	0,00
2,7	2,00E-03	7,94E-09	2,23E-08	1,90E-12	2,81E-21	3,02E-08	26,27	73,73	0,01	0,00
2,8	1,58E-03	3,98E-09	1,41E-08	1,51E-12	2,81E-21	1,80E-08	22,06	77,93	0,01	0,00
2,9	1,26E-03	2,00E-09	8,88E-09	1,20E-12	2,81E-21	1,09E-08	18,35	81,64	0,01	0,00



### 3. МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГИ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

#### 3.1. Електронна теорія кислот і основ

Розглянута в попередньому розділі теорія кислот і основ Бренстеда–Лоурі зосередила увагу на процесі переносу протона. Протонна теорія розширила поняття кислоти та основи, і на базі уявлень про кислотно-основну взаємодію пояснила механізм перебігу значно більшого числа реакцій, ніж теорії електролітичної дисоціації та іонотропії. Проте цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основної взаємодії за участю речовин, які не містять рухомих атомів Гідрогену [12, 15, 16]. Цей недолік був заповнений більш загальною електронною теорією кислот і основ, яку майже одночасно з протонною теорією Бренстеда запропонував у 1923 р. Гілберт Льюїс. Її називають **електронна теорія кислот і основ Льюїса**.

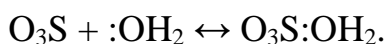
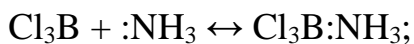


Гілберт Ньютон Льюїс (англ. *Gilbert Newton Lewis*, 1875–1946) – американський фізико-хімік. Запропонував електронну теорію кислот і основ, увів поняття ковалентного зв'язку та електронної пари.

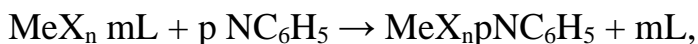
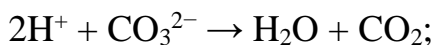
Рис. 3.1 – Гілберт Ньютон  
Льюїс (1875–1946)

У теорії Льюїса поняття кислот і основ розширено на основі електронних уявлень. В основу критерію кислот та основ покладено будову електронної оболонки, а кислотно-основна взаємодія пов'язана з узагальненням пари електронів, тому **теорію Льюїса** можна назвати «**електронною теорією кислот та основ**». Теоретично, за Льюїсом, кислотно-основні взаємодії можна охарактеризувати 4 критеріями:

– Реакція нейтралізації відбувається дуже швидко з утворенням координаційного ковалентного зв'язку, що найчастіше супроводжується іонізацією та дисоціацією:



– Сильніші кислоти (або основи) витісняють слабші з їх сполук:



де, наприклад:  $\text{MeX}_n = \text{SnCl}_4$ ,  $\text{L} = \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $m = p = 2$ .

– Кисотно-основне титрування проводиться з використанням кольорових індикаторів для визначення точки еквівалентності. Наприклад, піридин титрують у бензолі або чотирихлористому вуглеці кислотами Льюїса  $\text{BCl}_3$  або  $\text{SnCl}_4$  з відомим індикатором тимоловим синім.

– Кислоти та основи можуть виступати каталізаторами в багатьох хімічних процесах. Наприклад, апротонні кислоти Льюїса, як-от галогеніди алюмінію та олова, є ефективнішими каталізаторами багатьох органічних реакцій: галогенування бензолу, реакція Фріделя–Крафтса та ін.

Льюїс пов'язав ці характерні критерії кислот і основ з електронною структурою, особливо з парою неподілених електронів або вільною валентною орбіталлю, що може утворити координаційний ковалентний зв'язок, і запропонував таке визначення кислот і основ:

– **кислоти** – це речовини, які під час утворення ковалентного зв'язку приймають пару електронів (є акцептором пари електронів);

– **основи** – це речовини, які під час утворення ковалентного зв'язку віддають пару електронів (є донорами пари електронів).

Отже, кислота Льюїса є молекулою чи іоном, які для утворення ковалентного зв'язку мають вакантні електронні орбіталі і здатні приймати електронні від основ. До деяких із найважливіших типів кислот Льюїса відносяться наведені в таких прикладах [1]:

– Катіони, що є центральними атомами комплексних сполук ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) і можуть зв'язувати електронні пари. Так, катіон  $\text{Cr}^{3+}(3d^34s^04p^0)$  має вільні  $d$ -,  $s$ - і  $p$ -орбіталі, виступає кислотою і може прийняти на них 6 пар електронів від молекули води з утворенням  $[\text{Cr}(\text{:H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Цікавим є випадок, коли катіон  $\text{Ag}^+$  взаємодіє з  $\pi$ -електронами основи  $\text{C}_6\text{H}_6$  (рис. 3.2).

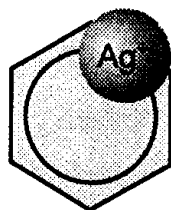


Рис. 3.2 – Комплекс  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  [1]

– Молекули або іони, що можуть збільшувати координаційну валентність і приєднувати додаткові іонні пари, наприклад, координаційно ненасичені галогеніди ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{SiF}_4$  та ін.) (рис. 3.3).

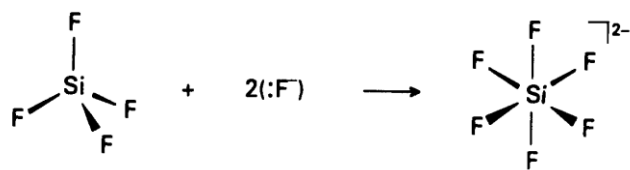


Рис. 3.3 – Збільшення координаційної валентності Si у  $\text{SiF}_4$

– Молекули або іони з поляризованими подвійними зв'язками, в яких можливе електронне перегрупування, таке, що позитивний атом може прийняти додаткову пару електронів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  та ін.) (рис. 3.4).

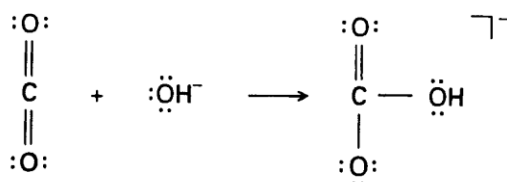


Рис. 3.4 – Ілюстрація  $\text{CO}_2$  як кислоти Льюїса

– Молекула з неповним октетом електронів, яка здатна завершити його внаслідок приєднання пари електронів ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  та ін.) (рис. 3.5).

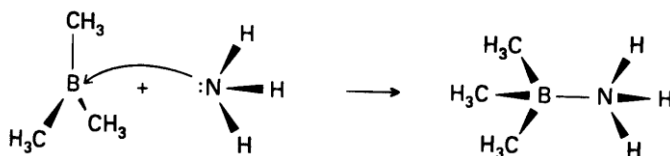


Рис. 3.5 – Утворення октету електронів навколо атома B

– Молекула, що має заповнені зв'язуючі орбіталі, проте може приймати на вільну  $\pi^*$ -антизв'язуючу орбіталь пару електронів (рис. 3.6).

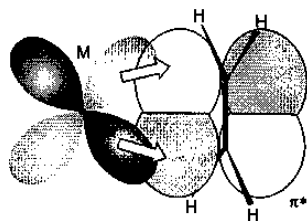


Рис. 3.6 – Передача електронів на вільну  $\pi^*$ -антизв'язуючу орбіталь [1]

До них також належать, наприклад, тетраціаноетен, тринітробензен та інші сполуки (рис. 3.7).



Рис. 3.7 – Сполуки, що містять  $\pi$ -зв'язки, спряжені із замісниками з великим  $-C$ -ефектом

Основа Льюїса є молекулою чи іоном, які для утворення ковалентного зв'язку здатні надавати неподілені пари електронів на вакантні електронні орбіталі кислот. Це сполуки, що містять атоми з неподіленими електронними парами або  $\pi$ -зв'язки (в тому числі ароматичні та гетероциклічні сполуки), донорна здатність яких підвищена замісниками, які проявляють  $+C$ -ефект.

До деяких з найважливіших типів основ Льюїса належать наведені в таких прикладах:

– Молекули з витягнутими, гібридними електронними орбіталями за наявності на них неподіленої пари електронів ( $:OH_2$ ,  $:NH_3$ ,  $:PR_3$  та ін.) (рис. 3.8).

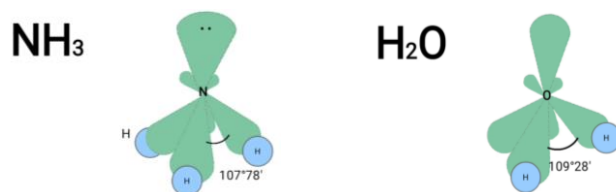


Рис. 3.8 – Молекули з витягнутими, гібридними електронними орбіталями

– Молекули або іони, що в координаційних сполуках виступають  $\sigma$ - або  $\pi$ -донорними лігандами (більшість лігандів:  $Hal^-$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CN^-$ ,  $NCO^-$ ,  $NCS^-$ ,  $N^3-$ ,  $OH^-$ ,  $OR$ , ацетилацетонат (асас) та ін.) (рис. 3.9).

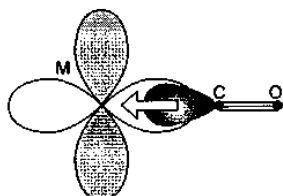


Рис. 3.9 –  $CO$  як  $\sigma$ -донорний ліганд.

### Взаємодія катіона металу з $\sigma$ - і $\pi$ -донорними лігандами [1]

– Молекули органічних сполук із подвійними та потрійними зв'язками (алкени, алкіни, алкадієни), олефіни та арени, що вступають у кислотно-основні реакції з кислотами Льюїса з утворенням L-комплексів (рис. 3.10).

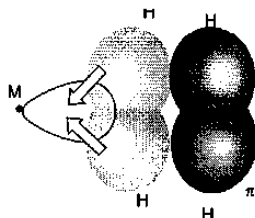


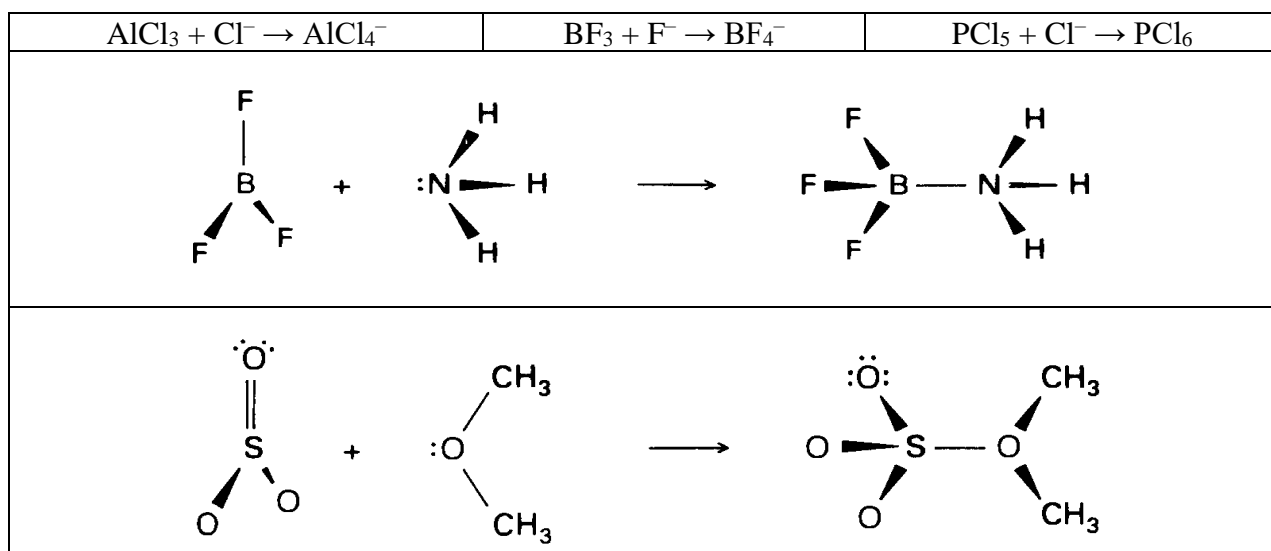
Рис. 3.10 –  $C_2H_4$  як  $\pi$ -донорний ліганд [1]

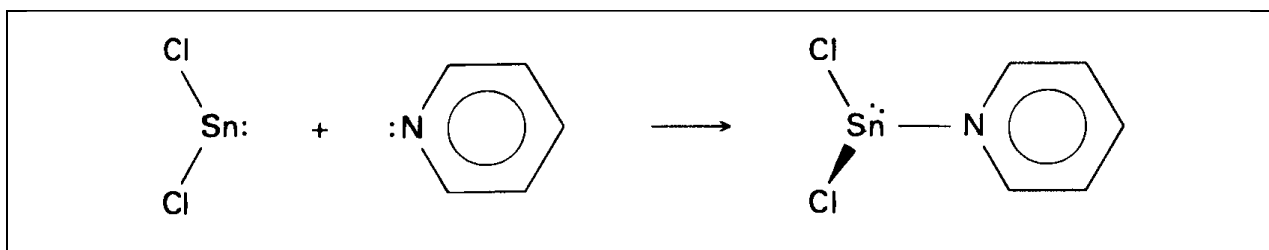
У загальному сенсі основою Льюїса є молекула, що надає для міжмолекулярної взаємодії високу за енергією заповнену молекулярну орбіталь (ВЗМО), яка виступає донором, а кислотою Льюїса є молекула з низькою за енергією вільною молекулярною орбітальною (НВМО), яка виступає акцептором під час утворення ковалентного зв'язку.

Внаслідок взаємодії кислоти і основи Льюїса на атомі-акцепторі електронів виникає негативний заряд, а на атомі-донорі електронів – позитивний заряд, і утворюються або сполуки, що містять координаційний зв'язок, або донорно-акцепторні комплекси.

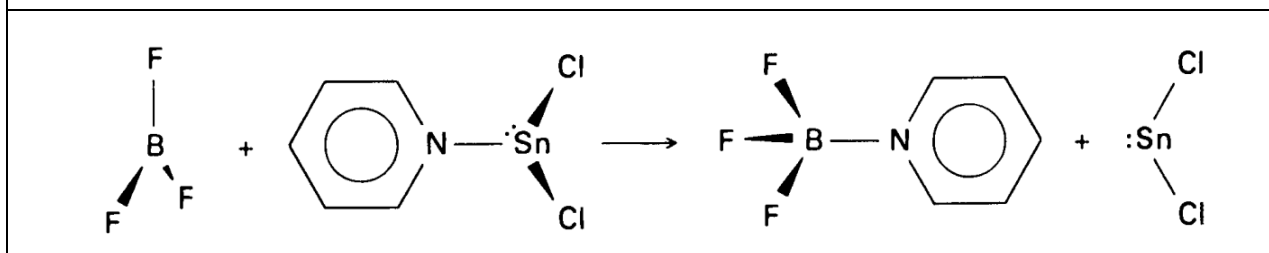
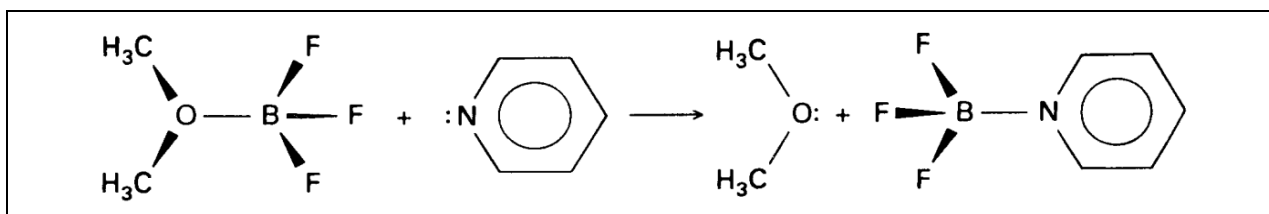
Між кислотами і основами Льюїса можуть відбуватися різні за типом реакції, проте формально всі вони відносяться до реакції нейтралізації. Прикладами хімічних реакцій між кислотами і основами Льюїса можуть бути реакції комплексоутворення, заміщення, обміну.

– Реакції комплексоутворення, які далі будуть предметом моделювання:

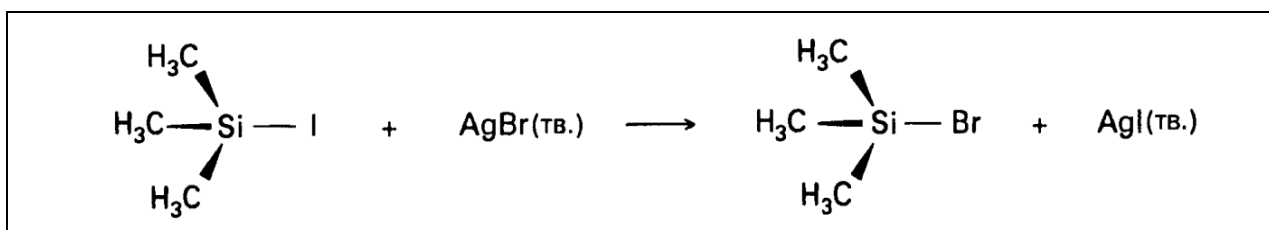




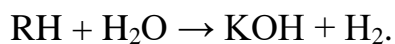
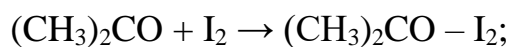
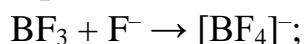
– Реакції заміщення одної кислоти або основи Льюїса на іншу:



– Реакції обміну:



**Приклад 3.1.** Вкажіть кислоти та основи Льюїса в реакціях:



**Розв'язання.** У  $\text{BF}_3$  є вільна орбіталь, і це кислота Льюїса. А у фторид-аніона є пара електронів – основа Льюїса.

Ацетон має пару електронів на атомі Оксигену і виконує роль основи Льюїса. А у молекули Йоду є вільна  $\sigma^*$ -орбіталь, на яку він приймає цю пару електронів, і він виступає кислотою Льюїса.

Іонний гідрид  $\text{RH}$  надає основу – гідрид-аніон  $\text{H}^-$ , а  $\text{H}_2\text{O}$  надає кислоту – протон  $\text{H}^+$ . Натомість слабка основа  $\text{OH}^-$  з'єднується зі слабкою основою  $\text{K}^+$ .

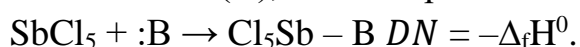
За Льюїсом, кислотність і основність у випадку органічних сполук оцінюються за допомогою дослідження енергії їх взаємодії зі стандартною сполукою за

однакових умов реакції (природа розчинника, температура, тиск, концентрація та ін.). Такою сполукою може бути відповідно основа або кислота Льюїса, а оцінка кислотності та основності відбувається лише відносно [13–16]. Ось чому ряд відносної сили кислот і основ Льюїса не є універсальним і залежить від того, яка кислота або основа прийнята за стандарт.

Для того, щоб визначити відносно, за Льюїсом, кислотність  $E_A$ , готують розчин досліджуваної сполуки у бензолі, додають кетон і визначають зсув смуги поглинання зв'язку C=O в ІЧ діапазоні. За стандарт беруть ацетофенон або камфору.

Для визначення відносної, за Льюїсом, основності  $E_B$ , за аналогічною методикою готують розчин сполуки в бензолі, додають  $\text{CH}_3\text{OD}$  і визначають зміщення характеристичної частоти смуги поглинання зв'язку O–D (метод Горді) [10, 13]. Замість ІЧ можна використати ПМР-спектроскопію, у якій спочатку вимірюється зсув сигналу протона  $\text{CHCl}_3$  під час додавання останнього до розчину досліджуваної сполуки, а потім порівнюється з положенням сигналу в циклогексані.

Для кількісної характеристики основ і кислот Льюїса, насамперед розчинників, було запропоновано використовувати значення донорних і акцепторних чисел ( $DN$  і  $AN$ ) [3]. **Донорне число** – це ентальпія утворення комплексу між основою Льюїса та хлоридом стибію (V), взята з протилежним знаком:

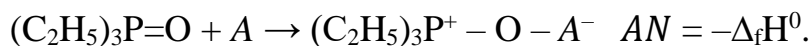


В. Гутман вибрав хлорид стибію (V) у ролі стандарту, а ентальпії утворення комплексів між основою Льюїса з іншими кислотами Льюїса можуть бути розраховані за таким рівнянням:

$$-\Delta H_{\text{д.А}} = aDN_{\text{д.СbCl}_3} + b,$$

де  $a$  і  $b$  – константи, що характеризують кислоту.

Аналогічно будується ряд акцепторних чисел для кислот Льюїса. **Акцепторне число** – це ентальпія утворення комплексу між кислотою Льюїса та триетилфосфіноксидом), взята з протилежним знаком. Як стандартна розглядається така реакція:



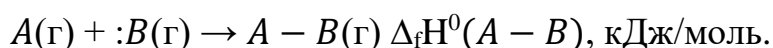
Про ступінь взаємодії з акцептором роблять висновок за зміною хімічного зсуву  $^{31}\text{P}$ .

Донорні та акцепторні числа використовують для характеристики сили основ і кислот. Чим вище донорне або акцепторне число, тим сильніша кислота або основа. Діелектрична проникливість, донорні та акцепторні числа деяких розчинників за 25 °С наведено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Діелектрична проникливість ( $\epsilon$ ), донорні ( $DN$ ) та акцепторні ( $AN$ ) числа деяких розчинників

Розчинник	$DN$	$AN$	$\epsilon$
оцтова кислота		52	6.2
ацетон	17.0	12.5	20.7
бензол	0.1	8.2	2.3
чотирихлористий карбон		8.6	2.2
діетиловий етер	19.2	3.9	4.3
диметилсульфоксид	29.8	19.3	45.0
етанол	19.0	37.1	24.3
піридин	33.1	14.2	12.3
тетрагідрофуран	20.0	8.0	7.3
вода	18.0	54.8	81.7

Альтернативою теорії жорстких і м'яких кислот та основ (ЖМКО), яку буде розглянуто далі, є рівняння Драго–Вейланда для передбачення ентальпій реакцій між кислотами і основами Льюїса в газовій фазі, неполярних і некоординуючих розчинниках [2, 3, 11]:



Рівняння має такий вигляд:

$$\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B.$$

Величини  $E$  і  $C$  підбираються емпірично з даних з ентальпій утворення комплексів;  $E$  характеризує здатність молекул взаємодіяти за рахунок електростатичного притягіння, а  $C$  – за рахунок ковалентного зв'язування. Насправді вони мають включати й інші фактори, як-от різні перегрупування замісників кислот і основ, стеричне відштовхування між замісниками в кислотах і основах, і не мають включати сольватацію. Значення  $E$  і  $C$  визначені більш ніж для ста нейтральних молекул, для деяких з них вони наведені в табл. 3.2.

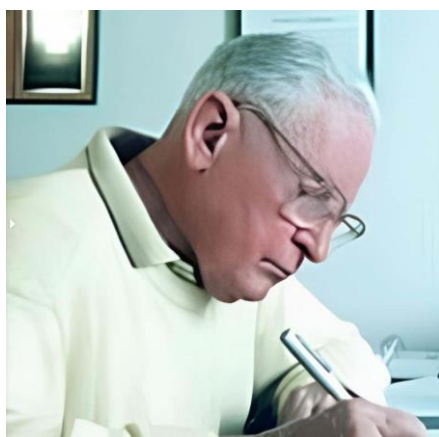
Таблиця 3.2 – Параметри Драго–Вейланда для деяких кислот і основ Льюїса

Кислота	$E$	$C$	Основа	$E$	$C$
пентахлорид стібю	15.1	10.5	ацетон	2.02	4.67
трифторид бору	20.2	3.31	аміак	2.78	7.08
йод	2.05	2.05	бензол	0.57	1.21
монохлорид йоду	10.4	1.70	триметилфосфін	17.2	13.40
фенол	8.86	0.90	диметилсульфоксид	2.76	5.83
діоксид сульфуру	1.88	1.65	метиламін	2.66	12.00
трихлорметан	6.18	0.32	1,4-діоксан	2.23	4.87
триметилбор	12.6	3.48	піридин	2.39	13.10

Рівняння Драго–Вейланда успішно використовується на практиці, воно дало змогу визначити ентальпії утворення більше ніж для півтори тисячі молекул.

Найбільшим недоліком електронної теорії кислот і основ Льюїса є те, що вона добре описує кислоти й основи, схильні утворювати ковалентні зв'язки, але погано, а іноді й зовсім не описує утворення іонного зв'язку. Водночас існує дуже багато координаційних сполук іонного характеру, моделювання комплексоутворення яких неможливе на основі теорії кислот і основ Льюїса.

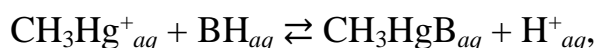
У 1962 р. Пірсон розробив і запропонував **концепцію жорстких і м'яких кислот та основ (ЖМКО)**, яка нівелювала недолік теорії Льюїса. Згідно з Пірсоном, кислоти й основи Льюїса можуть бути поділені на два типи: жорсткі і м'які. Жорсткі кислоти більш енергійно і з утворенням більш міцних сполук реагують із жорсткими основами, а м'які кислоти – з м'якими (принцип ЖМКО) [1, 10].



Ральф Готтфрід Пірсон (англ. *Ralph Gottfried Pearson*, 1919–2022) – американський фізико-неорганічний хімік. Автор концепції жорстких і м'яких кислот і основ (HSAB-теорії), яка широко застосовується для пояснення хімічної реакційної здатності.

Рис. 3.11 – Ральф Готтфрід Пірсон (1919–2022)

Це правило було встановлене під час вимірювання відносної стійкості комплексних сполук. Утворення стійких комплексів під час взаємодії кислот і основ однакового характеру було назване «симбіозом». Для встановлення ступеня жорсткості або, відповідно, м'якості органічних сполук визначають стан рівноваги у водних розчинах системи:



де  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  є м'якою кислотою, а  $\text{H}^+$  – жорсткою кислотою.

Якщо константа рівноваги більше за 1, то основа В м'яка, якщо менше за 1, то жорстка.

Донорні атоми жорстких основ характеризуються високою електронегативністю, низькою поляризованістю, вони важко втрачають свої електрони, і тому важко окислюються; їх зайняті граничні орбіталі мають низьку енергію [1, 13].

Донорні атоми м'яких основ мають малу електронегативність, велику поляризованість, легко окислюються, їх зайняті граничні орбіталі мають більш високу енергію [1]. Жорсткі основи легко утворюють водневі зв'язки.

Приклади жорстких, пограничних та м'яких основ наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Розподіл основ згідно з концепцією ЖМКО

Жорсткі	Пограничні	М'які
H <sub>2</sub> O, HO <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, ROH, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , Py, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , CO, H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Аналогічно кислоти Льюїса можуть бути поділені на жорсткі і м'які. Акцепторні атоми жорстких кислот володіють великим позитивним зарядом, мають малий об'єм, низьку поляризованість, високу електронегативність, їх вакантна гранична орбіталь характеризується низькою енергією [4]. М'які кислоти мають акцепторний атом великого об'єму з малою електронегативністю, високою поляризованістю, їх незаповнена гранична орбіталь має високу енергію [9].

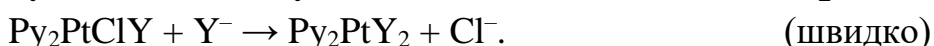
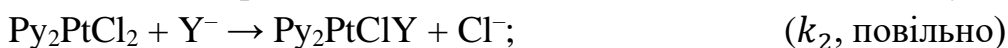
Приклади жорстких, пограничних та м'яких кислот наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Розподіл кислот згідно з концепцією ЖМКО

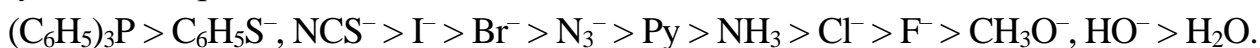
Жорсткі	Пограничні	М'які
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , R-C <sup>+</sup> =O	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , SO <sub>2</sub> , BBr <sup>3</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , BH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN, карбени, тринітробензол, хінони

Найжорсткішою кислотою є протон, найм'якіші кислоти – катіони перехідних металів, що містять *d*-орбіталі, заповнені або майже заповнені електронами і здатні утворювати зв'язки за дативним механізмом (<sup>+</sup>HgBr).

Відносна м'якість основ може бути також визначена шляхом зіставлення констант швидкості реакції заміщення лігандів в комплексних сполуках, наприклад:



На основі зіставлення констант швидкостей цієї реакції *k*<sub>2</sub> Пірсон запропонував такий ряд основ за зменшенням м'якості [6]:



Для визначення характеру основи Яцимірський запропонував використовувати графічний метод (рис. 3.12). За віссю абсцис відкладають *pK* реакції основи з найжорсткішою кислотою H<sup>+</sup>, за віссю ординат – *pK* реакції основи з м'яким катіоном CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>. За положенням відповідної точки можна робити висновок про характер основи і ступеня її жорсткості або м'якості. Якщо основа є однаковою мірою жорсткою і м'якою, відповідна їй точка лягає на пряму tgα = 1 [5]. Праворуч від цієї лінії розташовуються точки жорстких основ, ліворуч і вгору – м'яких основ.

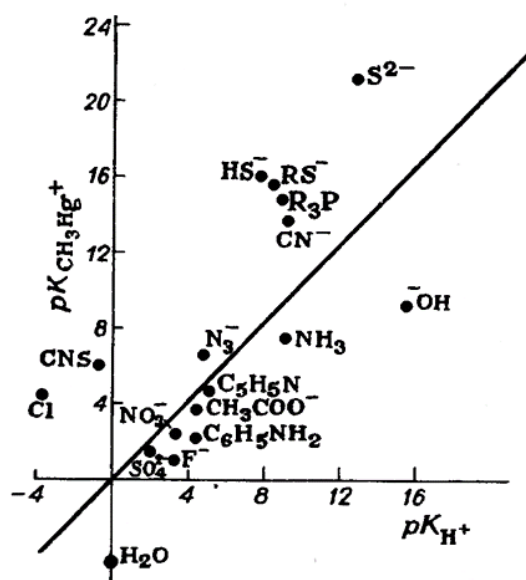


Рис. 3.12 – Діаграма співвідношення жорсткості та м'якості основ

Як міру жорсткості можна вибрати величину  $\Delta pK_b$ , тобто відстань до цієї лінії за віссю ординат:

$$\Delta pK_b = pK_{H^+} - pK_{CH_3Hg^+}.$$

Якщо  $\Delta pK_b > 1$ , основа жорстка; якщо  $\Delta pK_b < 1$  – м'яка. Розташовуючи відповідно до значень  $\Delta pK_b$  жорсткі і м'які основи, отримуємо такі ряди:

За зменшенням жорсткості:



За зменшенням м'якості:



Відносна м'якість або жорсткість кислот і основ залежить від розчинника. Розчинники, що добре сольватують жорсткі аніони, тобто аніони малого розміру, зменшують їх активність і роблять їх менш жорсткими. М'які основи сольватуються тими ж розчинниками значно менше і внаслідок цього відмінності в жорсткості і м'якості розчинників такого типу стають менш вираженими [2, 10].

Викладені уявлення широко використовуються в неорганічній хімії, а також під час розгляду процесів сольватації, обмежено – для інтерпретації даних із рівноважних органічних процесів [8].

Варто мати на увазі такі моменти:

– Сильна взаємодія між жорсткими кислотами та жорсткими основами здійснюється через зовнішні орбіталі, енергії яких сильно відрізняються. Вона має переважно електростатичний характер, що призводить до утворення **іонного зв'язку**, який міцнішає зі зменшенням радіуса іонів та підвищенням їх заряду.

Взаємодія між м'якою кислотою та основою відбувається через зовнішні орбіталі, енергії яких мало відрізняються, що створює можливість електронного обміну і сприяє утворенню переважно **ковалентних зв'язків**.

– Комбінації між жорсткими та м'якими сполуками **нестійкі**, оскільки вони мають тенденцію утворювати зв'язки різного типу.

Часто утворення міцного зв'язку під час взаємодії м'яких кислот і основ пояснюється утворенням дативного зв'язку. Останній реалізується через пару електронів L-кислоти, які заповнюють вільні орбіталі основи. Така поведінка найбільш характерна для типових м'яких кислот і основ. Інша можливість стабілізації м'яких кислот-учасників реакції реалізується через дисперсійну взаємодію, яка пропорційна добутку поляризованості учасників реакції.

Варто звернути увагу на ряди зміни стійкості комплексів, які ілюструють основну концепцію теорії ЖМКО Пірсона про переваги взаємодії між однаковими за жорсткістю кислотами або основами. Перші такі ряди були створені на базі констант утворення галогенідних комплексів:

- порядок зміни стійкості комплексів жорстких кислот:  $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ ;
- порядок зміни стійкості комплексів м'яких кислот:  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ .

Для комплексів з іншими частинками можна навести приклади рядів.

Стійкість комплексів жорстких кислот:  $R_3P \ll R_3N, R_2S \ll R_2O$ .

Стійкість комплексів м'яких кислот:  $R_3P \gg R_3N, R_2S \gg R_2O$ .

**Приклад 3.2.** Поясніть, чому фенол утворює стійкий комплекс з  $(C_2H_5)_2O$ , а йод з  $(C_2H_5)_2S$ .

**Розв'язання.** Відповідно до положення ЖМКО, жорсткі кислоти схильні утворювати зв'язки з жорсткими основами, а м'які кислоти схильні утворювати зв'язки з м'якими основами.

Стійкість комплексів для м'яких кислот:  $R_2S \gg R_2O$ , а значить,  $R_2S$  – м'яка кислота.

Стійкість комплексів для жорстких кислот:  $R_2S \ll R_2O$ , а значить, фенол – жорстка кислота.

Багатоатомні ліганди можуть мати донорні атоми з різною жорсткістю і за принципом «жорстке з жорстким, а м'яке з м'яким» реагувати з різними за жорсткістю кислотами. Наприклад:  $SCN^-$  містить як жорсткий атом N, так і м'який атом S, і можливості його координації з різними за жорсткістю центральними атомами слід обов'язково враховувати під час моделювання.

**Деякі задачі для самостійної роботи здобувачів.  
Повний комплект задач розміщений у Додатку А**

1. Добуток розчинності йодиду меркурію (I)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  у воді за 298 К  $\text{Hg}_2\text{I}_{2(\text{ТВ})} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-$  дорівнює  $4,5 \cdot 10^{-29}$  моль<sup>3</sup>/дм<sup>9</sup>. Яка концентрація  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  іонів у насиченому водному розчині йодиду меркурію (I) за 298 К?

2. Утворення незникаючого осаду було видно після додавання 36 см<sup>3</sup> 0,01 М нітрату стронцію до 100 см<sup>3</sup> 0,01 М йодату калію. Визначити добуток розчинності йодату стронцію.

3. Добуток розчинності фториду кальцію  $\text{CaF}_2$  у воді за 298 К дорівнює  $4,9 \cdot 10^{-11}$  моль<sup>3</sup>/дм<sup>9</sup>. Розрахувати розчинність фториду кальцію.

4. Розчинність 3-метилбензойної кислоти  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOH}$  у воді за 298 К дорівнює 0,855 г/дм<sup>3</sup>. Молярна (молярна) маса кислоти дорівнює 136,14 г/моль, а її загальна константа дисоціації дорівнює  $5,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Визначити добуток розчинності  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOH}$  у воді.

5. Для приготування розчину оцтової кислоти до 0,01 моль оцтової кислоти додавали воду до загального об'єму 1 000 см<sup>3</sup>. Рівноважна концентрація ацетат-іона в розчині дорівнює  $1,33 \cdot 10^{-3}$  М. Визначити загальну константу кислотної дисоціації  $K_a$  оцтової кислоти.

6. рН у 0,01 моль трибромоцтової кислоти  $\text{Br}_3\text{CCOOH}$  у 1 000 см<sup>3</sup> розчину становить 2,02. Визначити загальну константу кислотної дисоціації кислоти.

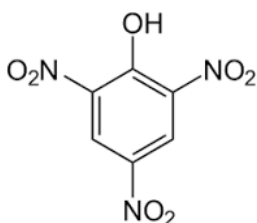
7. Перевести кожен з наведених нижче концентрацій іона Гідрогену у величину рН: а) 0,106 М; б)  $5,00 \cdot 10^{-6}$  М; в)  $12,5 \cdot 10^{-9}$  М.

8. Зобразити кожен зі вказаних нижче величин в експоненціальній формі: а) рН = 5,50; б) рН = -0,63; в) рН = 5,90; г)  $\text{p}K_a = 10,60$ .

9. За 298 К величина  $K_a$  для бензойної кислоти дорівнює  $6,14 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Визначити рН водного розчину бензойної кислоти із загальною концентрацією 0,02 М.

10. Визначити рН розчину, який містить соляну і йодну кислоту із загальною концентрацією 0,001 і 0,090 М відповідно. Величина  $K_a$  для йодної кислоти дорівнює 0,166 моль/дм<sup>3</sup>.

11. Визначити рН розчину, в якому загальна концентрація трихлороцтової кислоти ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ;  $K_a = 0,10$  моль/дм<sup>3</sup>) дорівнює 0,50 М, а загальна концентрація пікринової кислоти ( $K_a = 0,42$  моль/дм<sup>3</sup>) дорівнює 0,10 М.



12. Визначити концентрацією іонів гідроксонію, гідроксалат-іонів  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  і оксалат-іонів  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  за 298 К у водному розчині з загальною концентрацією щавлевої кислоти 0,01 М. Загальні константи кислотної дисоціації щавлевої кислоти за даної температури дорівнює  $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> і  $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

13. Розрахувати рН буферного розчину (298 К), в якому загальна концентрація оцтової кислоти вдвічі більша за концентрацію ацетату натрію. Загальна константа кислотної дисоціації оцтової кислоти у воді за 298 К дорівнює  $1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

14. Якщо добуток розчинності сульфиду купрум(II) дорівнює  $6 \cdot 10^{-36}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>, а константи кислотної дисоціації сірководневої кислоти  $K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup> і  $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$  моль/дм<sup>3</sup>, то яка розчинність  $\text{CuS}$  у чистій воді? Можливим утворенням іонної пари  $\text{Cu}^{2+}\text{S}^{2-}$  знехтуйте.

### 3.2. Принципи моделювання реакцій комплексоутворення

Крім розглянутих у попередніх розділах кислотно-основних реакцій, у практичній хімії широко застосовуються реакції комплексоутворення, в яких утворюються комплексні, або координаційні, сполуки. Останні знаходять використання практично в усіх галузях науки й техніки, в медицині та ін. Їх роль для науки, важкої та легкої промисловості, живої природи важко переоцінити. Неможливо уявити собі дослідження якісного та кількісного складу речовини в аналітичній хімії, проведення найважливіших процесів в електрохімії та мікроелектроніці, добування металів високого ступеня чистоти, виділення та очищення речовин, сучасних селективних каталізаторів процесу синтезу речовин у хімії та мікробіології, терапію в медицині, джерела мікроелементів у тваринництві та сільському господарстві, антикорозійні покриття, антидетонатори бензинів та інше без застосування координаційних сполук.

Комплексні сполуки відіграють важливу роль у фотосинтезі рослин, засвоєнні Азоту мікроорганізмами, в окисно-відновних процесах у живій клітині. У живих організмах вони входять у склад вітамінів, комплексів деяких металів (Fe, Cu, Mg, Mn, Mo, Co) з білками та іншими речовинами, гемоглобіну крові, хлорофілу зеленого листя, засобів захисту рослин та водного середовища річок, озер, морів та океанів.

**Комплексні, або координаційні, сполуки** – складні сполуки, до складу яких входять центральний атом (іон) та зв'язані з ним ліганди, якими можуть бути молекули або іони. Зв'язок між центральним атомом і лігандами зазвичай реалізується за донорно-акцепторним механізмом. Роль донора виконує ліганд, а акцептора – центральний атом. Центральний атом – це у більшості випадків катіон багатьох металів, який надає під час утворення зв'язку вільну орбіталь, а ліганди – це молекули або аніони, які надають під час утворення зв'язку пару

електронів. Отже, центральний атом, з погляду електронної теорії, буде кислотою Льюїса, а ліганди будуть основами Льюїса, тому розглянута в попередньому розділі теорія кислот і основ Льюїса буде корисною під час виконання моделювання процесів комплексоутворення, про яке йтиметься далі.

Центральний атом зазвичай утворює декілька зв'язків з лігандами (найчастіше це два, чотири або шість координаційних зв'язків), причому його координаційне число приймається рівним числу  $\sigma$ -зв'язків, хоча існують винятки з такої закономірності. Утворення лігандами з іоном металу простих стійких комплексів через низку рівноважних стадій, супроводжуване утворенням проміжних сполук, називається **ступінчастим комплексоутворенням**. Як і будь-який рівноважний стан, рівноважні реакції комплексоутворення характеризуються константами рівноваги. Константи ступінчастого комплексоутворення або комплексів із проміжних речовин називають **константами утворення**, або **константами стійкості**  $K_{Ci}$ .

Розглянемо, наприклад, такі ступінчасті рівноваги між іоном металу  $M$  з координаційним числом 4, і монодентатним лігандом  $L$ . Якщо координаційне число – 4, то таких ступінчастих реакцій між центральним атомом  $M$  і лігандами  $L$  також буде 4, і вони будуть характеризуватися чотирма константами утворення (стійкості) (табл. 3.5).

Кожній з реакцій, наведених у табл. 3.5, відповідає своя комплексна сполука, а кожна наступна утворюється внаслідок взаємодії одного моля попереднього комплексу з одним молем ліганду. Число ступінчастих констант утворення (ступінчасті константи стійкості) дорівнює координаційному числу центрального атома. Величини, зворотні константам стійкості, відповідають константам дисоціації проміжних комплексів і називаються константами нестійкості  $K_{Ni}$ . **Константа нестійкості**  $K_{Ni}$  – це константа, що відповідає дисоціації проміжних комплексів.

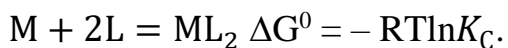
Сьогодні з цих констант на практиці використовують так звані загальні константи стійкості, а частіше – нестійкості. Загальні константи дорівнюють добутку ступінчастих:  $K_C = K_{C1} \cdot K_{C2} \cdot K_{C3} \cdot K_{C4}$  та  $K_N = K_{N1} \cdot K_{N2} \cdot K_{N3} \cdot K_{N4}$ , як це буде для максимального комплексу  $ML_4$  з табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Реакції та константи стійкості комплексів  $ML_i$

Реакція комплексоутворення	Константа утворення(стійкості)
$M + L = ML$	$K_{C1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$
$ML + L = ML_2$	$K_{C2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
$ML_2 + L = ML_3$	$K_{C3} = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$
$ML_3 + L = ML_4$	$K_{C4} = \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]}$

**Приклад 3.3.** Доведіть, що константа нестійкості комплексу  $ML_2$  дорівнює добутку ступінчастих констант  $K_{C1} \cdot K_{C2}$ .

**Розв'язання.** Треба використати термодинамічні дані для ступінчастих реакцій утворення комплексів:



Нижнє рівняння можна отримати, якщо скласти два верхні, і тому, згідно з законом Гесса,  $\Delta G^0 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$ .

$$RT \ln K_C = -RT \ln K_{C1} - RT \ln K_{C2}; \quad RT \ln K_C = RT \ln (K_{C1} \cdot K_{C2});$$

$$\text{потім } \ln K_C = \ln (K_{C1} \cdot K_{C2}); \text{ нарешті } K_C = K_{C1} \cdot K_{C2}.$$

Водночас найзручнішими для моделювання виявилися константи утворення, якщо вони як загальні для всього комплексу, так і загальні за стадіями його утворення. Константи утворення комплексів за реакцією між центральним атомом і певним числом лігандів називають **загальними константами утворення  $\beta_i$** . Саме ці константи рекомендовані IUPAC для використання в процесі дослідження комплексоутворення, на відміну від констант дисоціації, що рекомендовані для дослідження кислотно-основних рівноваг. Константи утворення комплексів, наведених у табл. 3.5, проілюстровано в табл. 3.6.

Далі будемо використовувати такі назви констант: константа стійкості  $K_C$ , константа нестійкості  $K_H$ , константа утворення  $\beta$ . Між константами утворення та стійкості існує проста залежність. Рівняння, що відповідає константі утворення, можна отримати з рівнянь, що відповідають константам стійкості, склавши останні. У такому випадку енергія Гіббса реакції, що відповідає константі утворення, буде дорівнювати сумі енергій Гіббса реакцій, що відповідають константам стійкості. З огляду на положення термодинаміки сумі енергій Гіббса відповідає добуток констант рівноваги. Отже, зв'язок між константами утворення та стійкості:  $\beta_i = K_{C1} \cdot K_{C2} \dots K_{Ci}$ .

Таблиця 3.6 – Реакції та константи утворення комплексів  $ML_i$

Реакція комплексоутворення	Константа утворення
$M + L = ML$	$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
$M + 2L = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$
$M + 3L = ML_3$	$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$
$M + 4L = ML_4$	$\beta_4 = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$

Як уже згадувалося раніше, під час створення хімічної та математичної моделей будуть використовуватися реакції, яким відповідають рекомендовані IUPAC константи утворення  $\beta_i$ . Окрім цього, ніяких нових положень у процесі моделювання комплексоутворення застосовуватися не буде, і воно буде включати ті самі етапи, що і у випадку кислотно-основних рівноваг.

У процесі моделювання хімічних рівноваг до складу **хімічної моделі** включають рівняння реакцій у стані рівноваги, які становлять основу для виразів закону діючих мас. У випадку комплексоутворення такими рівняннями будуть рівняння утворення комплексів. Включення до складу **хімічної моделі** рівняння дисоціації розчинника не є обов'язковим, проте можливе у разі необхідності. Останнє залежить від схильності центрального атома та лігандів і кислотності середовища, в якому проводиться реакція комплексоутворення.

Основним завданням **математичної моделі** є підбір такого числа математичних рівнянь, яке б дорівнювало числу невідомих концентрацій речовин, що наявні в хімічній моделі. Базою **математичної моделі** є закон діючих мас, представлений у вигляді констант утворення. Одним із рівнянь у математичній моделі є **рівняння матеріального балансу** – загальна (аналітична, вихідна) концентрація речовини дорівнює сумі концентрацій її частинок у рівноважному розчині. За наявності в розчині центрального атома та лігандів до математичної моделі будуть входити два рівняння матеріального балансу: матеріальний баланс за центральним атомом; матеріальний баланс за лігандом. Якщо є ліганди різної природи, то і рівнянь матеріального балансу за лігандом може бути декілька.

За потреби до складу **математичної моделі** доволі часто додають рівняння балансу зарядів або принцип електронейтральності – у розчині сума концентрацій додатних і від'ємних зарядів однакова:

$$\sum |z_+| \cdot c_+ = \sum |z_-| \cdot c_-.$$

Треба враховувати не тільки іони центрального атома та лігандів, а й протиіони, з якими вони були внесені в розчин. Отже, рівнянь у математичній моделі повинно бути достатньо для вирішення отриманої системи лінійних і нелінійних рівнянь та визначення всіх невідомих рівноважних концентрацій комплексів, наявних у розчині.

Приклад хімічної та математичної моделей систем, що включає однозарядні центральний атом і однозарядний ліганд за умови утворення комплексу з максимальним координаційним числом 2, наведено нижче. Йдеться про те, що концентрації протиіонів, внесених з однозарядними центральним атомом і лігандом, однакові і компенсують одна одну. У моделях одиничні заряди для простоти не наведені.

Хімічна модель	Математична модель
$M + L = ML$	$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
$M + 2L = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$
	Рівняння матеріального балансу $C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$ $C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2]$
	Рівняння балансу зарядів $[M] = [L] + [ML_2]$

Отже, у хімічній моделі маємо чотири невідомі рівноважні концентрації комплексів  $[ML]$  і  $[ML_2]$ , рівноважну концентрацію центрального атома  $[M]$  і рівноважну концентрацію ліганду  $[L]$ . У математичній моделі є п'ять рівнянь, тоді як для визначення концентрацій достатньо чотирьох. Одне з рівнянь матеріального балансу можна не використовувати, і частіше за все цим зайвим рівнянням буває рівняння матеріального балансу за лігандом.

У процесі моделювання, як і у випадку кислотно-основної рівноваги, зручно використовувати функції утворення  $\beta_i$  [8, 18], число яких дорівнює числу комплексних частинок. **Функція утворення** – частка комплексу від загальної (аналітичної) концентрації центрального атома, що наявна у вказаній формі за кожного конкретного значення незалежної змінної. Як уже вказувалося раніше, під час моделювання кислотно-основних рівноваг незалежною змінною вважається рівноважна концентрація протонів, тоді як у випадку моделювання комплексоутворення такою незалежною змінною буде концентрація ліганду. Як уже відомо, функцією утворення виступає молярна частка, тому **функція утворення** – це відношення рівноважної концентрації комплексу до загальної концентрації центрального атома, з якого ця частинка утворилася. Не треба плутати цю функцію утворення з функцією утворення Б'єрума.

Математичні вирази функцій утворення отримують із рівняння матеріального балансу, а рівноважні концентрації речовин, що входять до балансу, виражають із констант утворення. У процесі виконання цих операцій метою є отримання рівняння, в якому, крім незалежної змінної, буде рівноважна концентрація тільки одного комплексу. Виведення виразів для функцій утворення комплексів  $\alpha_{ML^+} = \frac{[ML^+]}{C_M}$ ,  $\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{C_M}$ ,  $\alpha_{ML_3^-} = \frac{[ML_3^-]}{C_M}$ ,  $\alpha_{ML_4^{2-}} = \frac{[ML_4^{2-}]}{C_M}$  буде показано під час наступного моделювання рівноваг комплексоутворення.

### 3.3. Моделювання утворення моноядерних комплексів

Моделювання реакцій комплексоутворення аналогічне моделюванню кислотно-основних рівноваг, особливо у випадку моноядерних комплексів. Просто замість констант ступінчастої дисоціації використовуються константи утворення. Останнє

впливає, як це буде показано нижче, на вирази функцій утворення, а через них – і на рівноважні концентрації комплексів, на можливість використання не одного, як це було у випадку кислотно-основної рівноваги, а двох рівнянь матеріального балансу за центральним атомом та за лігандом. Безумовно, в процесі моделювання використовується тільки одне з них – те, яке в конкретному випадку буде зручнішим у застосуванні. Рівняння балансу зарядів будується за звичайним принципом, який не залежить від типу процесу або реакції: сума концентрацій додатно та від’ємно заряджених частинок однакова і розчин електронейтральний.

У випадку поліядерних комплексів (які детально розглядатися не будуть) суттєвих змін у моделюванні не буде, поправки будуть тільки у випадку матеріального балансу.

**Приклад 3.4.** Наведіть рівняння матеріальних балансів під час моделювання рівноваг у розчині  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , у якому, крім моноядерних, є біядерний комплекс  $[\text{Zn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ .

**Розв’язання.** Під час моделювання рівноваг у розчині треба враховувати дисоціацію комплексу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  з утворенням  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ ,  $[\text{Zn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ , які і входять до виразу матеріального балансу, та наявність двох Zn у біядерному комплексі  $[\text{Zn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ :

$$C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + [\text{Zn}(\text{OH})_3]^- + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})]^+ + 2[\text{Zn}_2(\text{OH})_2]^{2+} + \text{Zn}^{2+}.$$

Є смисл у процесі моделювання комплексоутворення між центральним атомом і лігандом обмежитися моноядерними комплексами з максимальним координаційним числом 4 і мати такі хімічну та математичну моделі:

Хімічна модель	Математична модель
$\text{M}^{2+} + \text{L}^- = \text{ML}^+$	$\beta_1 = \frac{[\text{ML}^+]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]}$
$\text{M}^{2+} + 2\text{L}^- = \text{ML}_2$	$\beta_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]^2}$
$\text{M}^{2+} + 3\text{L}^- = \text{ML}_3^-$	$\beta_3 = \frac{[\text{ML}_3^-]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]^3}$
$\text{M}^{2+} + 4\text{L}^- = \text{ML}_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{ML}_4^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{L}^-]^4}$
	<p><i>Рівняння матеріального балансу</i></p> $C_M = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^+] + [\text{ML}_2] + [\text{ML}_3^-] + [\text{ML}_4^{2-}]$ $C_L = [\text{L}^-] + [\text{ML}^+] + 2[\text{ML}_2] + 3[\text{ML}_3^-] + 4[\text{ML}_4^{2-}]$
	<p><i>Рівняння балансу зарядів</i></p> $2[\text{M}^{2+}] + C_L + [\text{ML}^+] = [\text{L}^-] + [\text{ML}_3^-] + 2[\text{ML}_4^{2-}] + 2C_M$

Перед початком моделювання, як і було зазначено вище, бажано зробити виведення рівнянь функцій утворення комплексів цієї системи для  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{ML}^+$ ,  $\text{ML}_2$ ,  $\text{ML}_3^-$  і  $\text{ML}_4^{2-}$ .

Краще починати з функцій утворення  $M^{2+}$ , і спочатку виразити концентрації інших комплексів через концентрації  $[M^{2+}]$  і  $[L^-]$  з огляду на вирази констант утворення:

$M^{2+} + L^- = ML^+$	$\beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$	$[ML^+] = \beta_1[M^{2+}][L^-]$
$M^{2+} + 2L^- = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$	$[ML_2] = \beta_2[M^{2+}][L^-]^2$
$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-$	$\beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$	$[ML_3^-] = \beta_3[M^{2+}][L^-]^3$
$M^{2+} + 4L^- = ML_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$	$[ML_4^{2-}] = \beta_4[M^{2+}][L^-]^4$

Далі вирази цих рівноважних концентрацій комплексів треба підставити у рівняння матеріального балансу:

$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$
$C_M = [M^{2+}] + \beta_1[M^{2+}][L^-] + \beta_2[M^{2+}][L^-]^2 + \beta_3[M^{2+}][L^-]^3 + \beta_4[M^{2+}][L^-]^4$
$C_M = [M^{2+}](1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4)$

У дужках наведено загальний знаменник, який буде у виразах усіх функцій утворення. Для центрального атома  $M^{2+}$  вираз функції утворення має такий вигляд:

$\alpha_{M^{2+}} = \frac{[M^{2+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$
--

Щоб вивести вираз для функції утворення  $ML^+$ , спочатку треба виразити концентрації інших комплексів через концентрації  $[ML^+]$  і  $[L^-]$  з огляду на вирази констант утворення, і вираз для рівноважної концентрації  $[ML^+] = \beta_1[M^{2+}][L^-]$ :

$M^{2+} + L^- = ML^+$	$\beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$	$[M^{2+}] = \frac{[ML^+]}{\beta_1[L^-]}$	
$M^{2+} + 2L^- = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$	$[ML_2] = \beta_2[M^{2+}][L^-]^2 = \frac{\beta_2[ML^+][L^-]}{\beta_1}$	
$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-$	$\beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$	$[ML_3^-] = \beta_3[M^{2+}][L^-]^3 = \frac{\beta_3[ML^+][L^-]^2}{\beta_1}$	
$M^{2+} + 4L^- = ML_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$	$[ML_4^{2-}] = \beta_4[M^{2+}][L^-]^4 = \frac{\beta_4[ML^+][L^-]^3}{\beta_1}$	

Вирази рівноважних концентрацій комплексів треба підставити у рівняння матеріального балансу:

$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$
$C_M = \frac{[ML^+]}{\beta_1[L^-]} + [ML^+] + \frac{\beta_2[ML^+][L^-]}{\beta_1} + \frac{\beta_3[ML^+][L^-]^2}{\beta_1} + \frac{\beta_4[ML^+][L^-]^3}{\beta_1}$
$C_M = \frac{[ML^+]}{\beta_1[L^-]} (1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4)$

Для комплексу  $ML^+$  вираз функції утворення має такий вигляд:

$$\alpha_{ML^+} = \frac{[ML^+]}{C_M} = \frac{\beta_1[L^-]}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

Щоб вивести вираз для функції утворення  $ML_2$ , спочатку виразити концентрації інших комплексів через концентрації  $[ML_2]$  і  $[L^-]$  з огляду на вирази констант утворення і вираз для рівноважної концентрації  $[ML_2] = \beta_2[M^{2+}][L^-]^2$ :

$M^{2+} + L^- = ML^+$	$\beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$	$[ML^+] = \beta_1[M^{2+}][L^-] = \frac{\beta_1[ML_2]}{\beta_2[L^-]}$
$M^{2+} + 2L^- = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$	$[ML_2] = \beta_2[M^{2+}][L^-]^2$ $[M^{2+}] = \frac{[ML_2]}{\beta_2[L^-]^2}$
$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-$	$\beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$	$[ML_3^-] = \beta_3[M^{2+}][L^-]^3 = \frac{\beta_3[ML_2][L^-]^2}{\beta_2}$
$M^{2+} + 4L^- = ML_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$	$[ML_4^{2-}] = \beta_4[M^{2+}][L^-]^4 = \frac{\beta_4[ML_2][L^-]^3}{\beta_2}$

У процесі подальшого виводу отримані вирази рівноважних концентрацій комплексів треба підставити у рівняння матеріального балансу:

$$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$$

$$C_M = \frac{[ML_2]}{\beta_2[L^-]^2} + \frac{\beta_1[ML_2]}{\beta_2[L^-]} + [ML_2] + \frac{\beta_3[ML_2][L^-]^2}{\beta_2} + \frac{\beta_4[ML_2][L^-]^3}{\beta_2}$$

$$C_M = \frac{[ML_2]}{\beta_2[L^-]^2} (1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4)$$

Для комплексу  $ML_2$  вираз функції утворення має такий вигляд:

$$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{\beta_2[L^-]^2}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

Як і у попередніх випадках, під час виводу виразів для функцій утворення спочатку треба виразити концентрації інших комплексів через концентрації  $[ML_3^-]$  і  $[L^-]$  з огляду на вирази констант утворення і вираз для рівноважної концентрації  $[ML_3^-] = \beta_3[M^{2+}][L^-]^3$ :

$M^{2+} + L^- = ML^+$	$\beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$	$[ML^+] = \beta_1[M^{2+}][L^-] = \frac{\beta_1[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]^2}$
$M^{2+} + 2L^- = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$	$[ML_2] = \beta_2[M^{2+}][L^-]^2 = \frac{\beta_2[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]}$
$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-$	$\beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$	$[ML_3^-] = \beta_3[M^{2+}][L^-]^3[M^{2+}] = \frac{[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]^3}$
$M^{2+} + 4L^- = ML_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$	$[ML_4^{2-}] = \beta_4[M^{2+}][L^-]^4 = \frac{\beta_4[ML_3^-][L^-]}{\beta_3}$

На наступному кроці отримані вирази рівноважних концентрацій комплексів треба підставити у рівняння матеріального балансу:

$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$
$C_M = \frac{[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]^3} + \frac{\beta_1[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]^2} + \frac{\beta_2[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]} + [ML_3^-] + \frac{\beta_4[ML_3^-][L^-]}{\beta_3}$
$C_M = \frac{[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]^3} (1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4)$

Для комплексу  $ML_3^-$  вираз функції утворення має такий вигляд:

$$\alpha_{ML_3^-} = \frac{[ML_3^-]}{C_M} = \frac{\beta_3[L^-]^3}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

Щоб вивести вираз для функції утворення  $ML_4^{2-}$ , спочатку треба виразити концентрації інших комплексів через концентрації  $[ML_4^{2-}]$  і  $[L^-]$  з огляду на вирази констант утворення і вираз для рівноважної концентрації  $[ML_4^{2-}] = \beta_4[M^{2+}][L^-]^4$ :

$M^{2+} + L^- = ML^+$	$\beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$	$[ML^+] = \beta_1[M^{2+}][L^-] = \frac{\beta_1[ML_4^-]}{\beta_4[L^-]^3}$
$M^{2+} + 2L^- = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$	$[ML_2] = \beta_2[M^{2+}][L^-]^2 = \frac{\beta_2[ML_4^-]}{\beta_4[L^-]^2}$
$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-$	$\beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$	$[ML_3^-] = \beta_3[M^{2+}][L^-]^3 = \frac{\beta_3[ML_4^-]}{\beta_4[L^-]}$
$M^{2+} + 4L^- = ML_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$	$[ML_4^{2-}] = \beta_4[M^{2+}][L^-]^4[M^{2+}] = \frac{[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]^4}$

Вирази рівноважних концентрацій комплексів треба підставити у рівняння матеріального балансу:

$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$
$C_M = \frac{[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]^4} + \frac{\beta_1[ML_4^-]}{\beta_4[L^-]^3} + \frac{\beta_2[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]} + \frac{\beta_3[ML_4^-]}{\beta_4[L^-]} + [ML_4^{2-}]$
$C_M = \frac{[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]^4} (1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4)$

Для комплексу  $ML_4^{2-}$  вираз функції утворення має такий вигляд:

$$\alpha_{ML_4^{2-}} = \frac{[ML_4^{2-}]}{C_M} = \frac{\beta_4[L^-]^4}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

Отримані функції утворення мають **спільний знаменник**, який можна відразу записати без проведення кропіткого виводу. Якщо у разі констант рівноваги використано константи утворення, він завжди починається з одиниці; далі в сумі йдуть члени, що включають добуток константи утворення на рівноважну концентрацію ліганду в ступені, рівному його числу в комплексі або номеру константи.

Знання функцій утворення дає змогу знайти вирази рівноважних концентрацій комплексів і центрального атома за такими формулами:

$C_M \alpha_{M^{2+}} = [M^{2+}] = \frac{C_M}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$
$C_M \alpha_{ML^+} = [ML^+] = \frac{C_M \beta_1 [L^-]}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$
$C_M \alpha_{ML_2} = [ML_2] = \frac{C_M \beta_2 [L^-]^2}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$
$C_M \alpha_{ML_3^-} = [ML_3^-] = \frac{C_M \beta_3 [L^-]^3}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$
$C_M \alpha_{ML_4^{2-}} = [ML_4^{2-}] = \frac{C_M \beta_4 [L^-]^4}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$

За цими формулами можна розрахувати концентрації комплексів і центрального атома в рівноважному розчині, якщо буде відома рівноважна концентрація ліганду. Досі у процесі моделювання ще не було використано рівняння балансу зарядів. Варто зазначити, що введення до нього рівноважних концентрацій комплексів дає змогу отримати степеневе рівняння, в якому невідомою буде лише одна концентрація, а саме концентрація ліганду.

$2[M^{2+}] + C_L + [ML^+] = [L^-] + [ML_3^-] + 2[ML_4^{2-}] + 2C_M$
$\frac{2C_M + C_M \beta_1 [L^-]}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \beta_3 [L^-]^3 + \beta_4 [L^-]^4} + C_L =$
$= [L^-] + \frac{C_M \beta_3 [L^-]^3 + 2C_M \beta_4 [L^-]^4}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \beta_3 [L^-]^3 + \beta_4 [L^-]^4} + 2C_M$
$\frac{C_M(2 + \beta_1 [L^-] - \beta_3 [L^-]^3 - 2\beta_4 [L^-]^4)}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \beta_3 [L^-]^3 + \beta_4 [L^-]^4} + C_L = [L^-] + 2C_M$

Після нескладних математичних перетворень маємо степеневе рівняння:

$(2C_M + C_M \beta_1 [L^-] - C_M \beta_3 [L^-]^3 - 2C_M \beta_4 [L^-]^4) + C_L + C_L \beta_1 [L^-] +$
$+ C_L \beta_2 [L^-]^2 + C_L \beta_3 [L^-]^3 + C_L \beta_4 [L^-]^4 = [L^-] + \beta_1 [L^-]^2 + \beta_2 [L^-]^3 + \beta_3 [L^-]^4 +$
$+ \beta_4 [L^-]^5 + 2C_M + 2C_M \beta_1 [L^-] + 2C_M \beta_2 [L^-]^2 + 2C_M \beta_3 [L^-]^3 + 2C_M \beta_4 [L^-]^4$
$\beta_4 [L^-]^5 + (\beta_3 + 4C_M \beta_4 - C_L \beta_4) [L^-]^4 + (\beta_2 + 3C_M \beta_3 - C_L \beta_3) [L^-]^3 +$
$+ (\beta_1 + 2C_M \beta_2 - C_L \beta_2) [L^-]^2 + (1 + C_M \beta_1 - C_L \beta_1) [L^-] - C_L = 0$

Аналогічне рівняння можна отримати, якщо підставляти вирази рівноважних концентрацій комплексів до рівняння матеріального балансу за лігандом:

$C_L = [L^-] + \frac{C_M \beta_1 [L^-] + 2C_M \beta_2 [L^-]^2 + 3C_M \beta_3 [L^-]^3 + 4C_M \beta_4 [L^-]^4}{1 + \beta_1 [L^-] + \beta_2 [L^-]^2 + \beta_3 [L^-]^3 + \beta_4 [L^-]^4}$
$\beta_4 [L^-]^5 + (\beta_3 + 4C_M \beta_4 - C_L \beta_4) [L^-]^4 + (\beta_2 + 3C_M \beta_3 - C_L \beta_3) [L^-]^3 +$
$+ (\beta_1 + 2C_M \beta_2 - C_L \beta_2) [L^-]^2 + (1 + C_M \beta_1 - C_L \beta_1) [L^-] - C_L = 0$

### 3.4. Алгоритм розрахунку констант утворення

Було розглянуто пряме завдання моделювання, яке полягає у визначенні рівноважних концентрацій комплексів, що утворилися внаслідок реакцій комплексоутворення. Під час проведення такого моделювання активна роль належить

константам комплексоутворення, як довідковому матеріалу. Водночас існує й інше, зворотне завдання, метою якого якраз і є визначення констант комплексоутворення на базі відомої концентрації частіше за все ліганду [8, 11, 14, 18]. Одним із можливих прийомів моделювання в такому випадку є побудова **кривих утворення** – залежність середнього числа комплексів ліганду  $\bar{n}$  від логарифму концентрації вільного ліганду.

Найпростіша крива утворення може бути побудована в системі, яка включає тільки **один комплекс** і якій відповідає така модель:

Хімічна модель	Математична модель
$M + L = ML$	$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
	Рівняння матеріального балансу $C_M = [M] + [ML]$ $C_L = [L] + [ML]$

Із практичного погляду, йдеться про те, що величини  $C_M$  і  $C_L$  відомі під час приготування вихідних розчинів, а величини інших концентрацій у стані рівноваги можуть бути знайдені хімічними, але частіше за все, фізико-хімічними методами такими, як електронна спектроскопія, потенціометрія та ін. Якщо буде відома одна люба рівноважна концентрація або комплексу, або ліганду, або центрального атома, то всі інші можна знайти за рівняннями матеріального балансу  $C_M = [M] + [ML]$  і  $C_L = [L] + [ML]$ .

**Середнє лігандне число** виражається рівнянням, що являє собою молярну частку або функцію утворення єдиного комплексу системи:

$$\bar{n} = \frac{[ML]}{C_M} = \alpha_{ML} \text{ (якщо } \bar{n} = 0, \text{ то } [ML] = 0, \text{ якщо } \bar{n} = 1, \text{ то } [ML] = C_M).$$

Визначивши  $\bar{n}$  різних сумішей  $M + L$ , можна зобразити графік залежності  $\bar{n} = f(\lg[L])$  і отримати криву утворення, на якій  $\bar{n}$  наближається до нуля за дуже низької концентрації ліганду  $[L]$  і до одиниці за високої  $[L]$ . Варто зазначити, що криві для різних констант утворення схожі за формою, але з ростом константи зміщуються у бік меншої концентрації ліганду. Цю ситуацію добре пояснюють рівняння, що можна отримати в процесі моделювання з рівнянь математичної моделі:

– спочатку треба з константи утворення виразити концентрацію комплексу та підставити її в рівняння матеріального балансу:

$M + L = ML$	$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$	$C_M = [M] + [ML] = [M] + \beta_1[M][L]$
--------------	---------------------------------	--

– отримані концентрації підставити в вираз середнього лігандного числа:

$\bar{n} = \frac{[ML]}{C_M}$	$\bar{n} = \frac{[ML]}{[M] + [L]}$	$\bar{n} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L]}$
------------------------------	------------------------------------	---

– якщо в рівнянні  $\bar{n} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L]}$  задати  $\bar{n} = \frac{1}{2}$ , константа утворення буде дорівнювати  $\beta_1 = \frac{1}{[L]}$ , або  $\lg\beta_1 = pC_L$ , на графіку  $\bar{n} = f(\lg[L])$ , і можна легко знайти рівноважну концентрацію ліганду L за умови  $\bar{n} = \frac{1}{2}$ , а потім її зворотна величина буде константою утворення.

Більш ефективним і надійним способом визначення константи утворення буде графічний:

– із рівняння середнього лігандного числа можна отримати вираз для константи утворення та прологарифмувати його:

$\bar{n} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L]}$	$\beta_1[L] = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})}$	$\lg \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})} = \lg[L] + \lg\beta_1$
---	--	---

– графік залежності  $\lg \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})}$  від  $\lg[L]$  і буде прямою лінією, а відрізок на осі ординат буде дорівнювати  $\lg\beta_1$  (за  $\lg \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})} = 0$ ;  $\lg\beta_1 = -\lg[L]$ ).

Безумовно, в науковому дослідженні перевагу треба надати графічному методу як більш надійному та ефективному. За наявності достатнього масиву експериментальних даних його можна використовувати в комплексі з сучасними програмами з обробки даних методом найменшого квадрата, які мають цілком надійний статистичний апарат.

Для ступінчастого комплексоутворення використовується хоча і схожий, проте трошки інший підхід, який можна розглянути на прикладі системи з **утворенням двох комплексів**. Хімічна та математична моделі у такому випадку будуть мати наведений нижче вигляд.

Хімічна модель	Математична модель
$M + L = ML$	$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
$M + 2L = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$
	Рівняння матеріального балансу $C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$ $C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2]$

Якщо в системі утворюється два комплекси, то вираз для середнього лігандного числа буде дорівнювати сумі функцій утворення цих комплексів  $\alpha_{ML} + \alpha_{ML_2} = \bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2]}{C_M}$ .

– спочатку треба з константи утворення виразити концентрацію комплексу та підставити її в рівняння матеріального балансу:

$M + L = ML$	$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$	$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] =$ $= [M] + \beta_1[M][L] + [ML_2]$
$M + 2L = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$	$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + [ML_2] =$ $= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2$

– отримані концентрації підставити у вираз середнього лігандного числа:

$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2]}{C_M}$	$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2]}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2}$	$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$
--	--	--

– з останнім рівнянням можна зробити нескладні перетворення та отримати для визначення констант комплексоутворення  $\beta_1$  і  $\beta_2$ :

$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$	$\bar{n} = (1 - \bar{n})\beta_1[L] + (2 - \bar{n})\beta_2[L]^2$
$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L]} = \beta_1 \frac{(2 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} \beta_2[L]$	

Аналіз останнього рівняння свідчить про те, що графік залежності, побудований в координатах  $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L]}$  від  $\frac{(2 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [L]$ , є прямою лінією, характеристики якої дають змогу визначити константи комплексоутворення. На цій лінії відрізок на осі ординат дорівнює константі утворення  $\beta_1$ , а тангенс кута нахилу цієї лінії з віссю абсцис дорівнює добутку  $\beta_1\beta_2$ . Отже, обидві константи можна визначити. Майте на увазі, що абсолютно надійні результати бувають, якщо константи відрізняються хоча б на три порядки.

У випадку, коли **комплексів більше за два**, рівняння середнього лігандного числа стає складним. Наприклад, для наведеної нижче хімічної та математичної моделей (рівняння балансу зарядів не потрібне) вираз середнього лігандного числа включає константи утворення чотирьох комплексів і має такий вигляд:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + 3\beta_3[L^-]^3 + 4\beta_4[L^-]^4}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

Хімічна модель	Математична модель
$M^{2+} + L^- = ML^+$	$\beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$
$M^{2+} + 2L^- = ML_2$	$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$
$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-$	$\beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$
$M^{2+} + 4L^- = ML_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$
	Рівняння матеріального балансу $C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$ $C_L = [L^-] + [ML^+] + 2[ML_2] + 3[ML_3^-] + 4[ML_4^{2-}]$

Побудована за цим рівнянням крива утворення, в ідеальному випадку, буде мати 4 плато та 4 стрибки. Її можна розбити на дві ділянки, що будуть включати по два плато, і визначати по дві константи утворення, як це детально описано для системи з двома комплексами. Такий підхід цілком слушний, якщо сусідні константи утворення відрізняються помітно і на кривій утворення є відповідне число плат (константи відрізняються хоча б на три порядки). Якщо ж константи утворення відрізняються мало, то крива утворення не містить плат і має тільки один стрибок. Таку криву обробляти графічно неможливо і доведеться скористатися сучасними комп'ютерними програмами, а роботу з однією з них буде розібрано у наступних розділах.

### 3.5. Гетерогенні рівноваги

**Завдання 3.4.** Вивести рівняння, що показує вплив комплексоутворення на розчинність AgI у розчині KI. Розрахувати криву залежності розчинності від концентрації осаджувача. Визначити мінімальну розчинність AgI у розчині KI.

Розчин	ДР	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
AgI у KI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	6,58	11,74	13,68	13,10

**Розв'язання.** Розв'язання таких задач завжди треба починати зі створення хімічної та математичної моделей гетерогенної системи, якою є розчин важко-розчинного AgI у розчині KI. Наявність йодиду калію, з одного боку, може зменшувати розчинність через вплив на рівновагу однойменного йодид-аніона, а з іншого боку, – збільшувати розчинність через комплексоутворення. Останнє вимагає наявності у моделях реакцій і констант утворення комплексних йодидів срібла з координаційними числами від 1 до 4. Отже, хімічна та математична моделі даної системи мають такий вигляд:

Хімічна модель	Математична модель
$\text{AgI}_{(т)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$\text{ДР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}$	$\beta_1 = \frac{[\text{AgI}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]}$
$\text{Ag}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}_2^-$	$\beta_2 = \frac{[\text{AgI}_2^-]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]^2}$
$\text{Ag}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}_2^-$	$\beta_3 = \frac{[\text{AgI}_3^{2-}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]^3}$
$\text{Ag}^+ + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}_4^{3-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{AgI}_4^{3-}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]^4}$
	<i>Рівняння матеріального балансу</i> $S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgI}] + [\text{AgI}_2^-] + [\text{AgI}_3^{2-}] + [\text{AgI}_4^{3-}]$
	<i>Рівняння балансу зарядів</i> $[\text{Ag}^+] + C_{\text{K}^+} = [\text{I}^-] + [\text{AgI}_2^-] + 2[\text{AgI}_3^{2-}] + 3[\text{AgI}_4^{3-}] + C_{\text{I}^-}$

У процесі моделювання треба провести такі кроки:

– виражаємо концентрації комплексів через  $[I^-]$  та  $[Ag^+]$  за допомогою констант утворення та добутку розчинності:

$\beta_1 = \frac{[AgI]}{[Ag^+] \cdot [I^-]}$	$[AgI] = \beta_1 [Ag^+] [I^-]$
$\beta_2 = \frac{[AgI_2^-]}{[Ag^+] \cdot [I^-]^2}$	$[AgI_2^-] = \beta_2 [Ag^+] [I^-]^2$
$\beta_3 = \frac{[AgI_3^{2-}]}{[Ag^+] \cdot [I^-]^3}$	$[AgI_3^{2-}] = \beta_3 [Ag^+] [I^-]^3$
$\beta_4 = \frac{[AgI_4^{3-}]}{[Ag^+] \cdot [I^-]^4}$	$[AgI_4^{3-}] = \beta_4 [Ag^+] [I^-]^4$
$DP = [Ag^+] \cdot [I^-]$	$[Ag^+] = \frac{DP}{[I^-]}$

– підставляємо концентрації в рівняння матеріального балансу  $S = [Ag^+] + [AgI] + [AgI_2^-] + [AgI_3^{2-}] + [AgI_4^{3-}]$  і маємо рівняння для розрахунку  $S$ :

$$S = [Ag^+] + \beta_1 [Ag^+] [I^-] + \beta_2 [Ag^+] [I^-]^2 + \beta_3 [Ag^+] [I^-]^3 + \beta_4 [Ag^+] [I^-]^4;$$

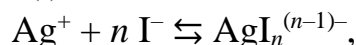
$$S = \frac{DP}{[I^-]} + \beta_1 \frac{DP}{[I^-]} [I^-] + \beta_2 \frac{DP}{[I^-]} [I^-]^2 + \beta_3 \frac{DP}{[I^-]} [I^-]^3 + \beta_4 \frac{DP}{[I^-]} [I^-]^4.$$

Робоче рівняння
$S = \frac{DP}{[I^-]} + \beta_1 DP + \beta_2 DP [I^-] + \beta_3 DP [I^-]^2 + \beta_4 DP [I^-]^3$

Отримане рівняння дає змогу визначати розчинність йодиду срібла у широкому інтервалі концентрацій йодиду калію:

– будуємо графік залежності логарифму розчинності ( $\lg S$ ) від логарифму концентрації осаджувача ( $\lg [I^-]$ ).

Логарифмічна крива залежності розчинності  $S$  від концентрації осаджувача  $[I^-]$  має складний характер. За низької концентрації  $I^-$  діє як однойменний іон і знижує розчинність внаслідок зміщення рівноваги  $AgI_{(т)} \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$  вліво. За високої концентрації осад  $AgI_{(т)}$  розчиняється внаслідок утворення комплексів:



де  $n$  – цілі числа від 1 до 4.

На кривій залежності розчинності від концентрації осаджувача точка мінімуму відповідає найменшій розчинності осаду. В цій точці:

$$\frac{\partial S}{\partial [I^-]} = 0;$$

$$\frac{\partial S}{\partial [I^-]} = -\frac{DP}{[I^-]^2} + 0 + \beta_2 DP + 2\beta_3 DP [I^-] + 3\beta_4 DP [I^-]^2;$$

$$\frac{\partial S}{\partial [I^-]} = \text{ДР} \left( -\frac{1}{[I^-]^2} + \beta_2 + 2\beta_3[I^-] + 3\beta_4[I^-]^2 \right);$$

$$\text{ДР} \left( -\frac{1}{[I^-]^2} + \beta_2 + 2\beta_3[I^-] + 3\beta_4[I^-]^2 \right) = 0;$$

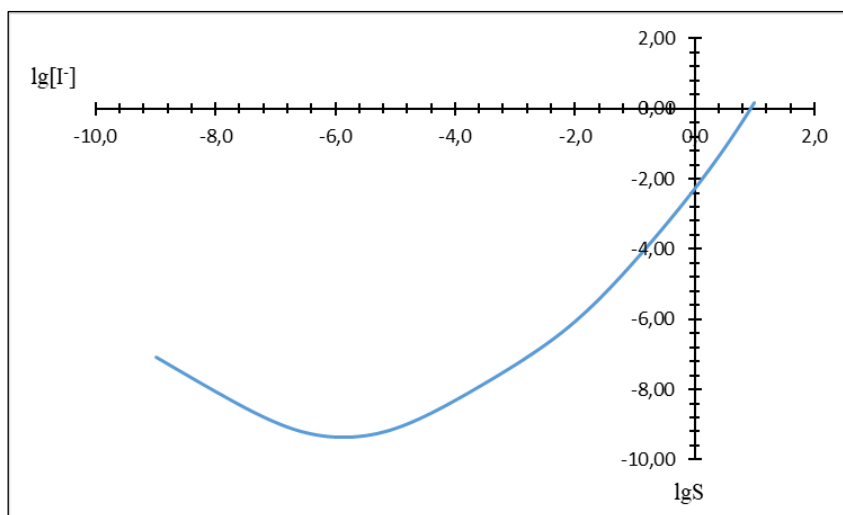
$$-\frac{1}{[I^-]^2} + \beta_2 + 2\beta_3[I^-] + 3\beta_4[I^-]^2 = 0;$$

$$\frac{-1 + \beta_2[I^-]^2 + 2\beta_3[I^-]^3 + 3\beta_4[I^-]^4}{[I^-]^2} = 0;$$

$$-1 + \beta_2[I^-]^2 + 2\beta_3[I^-]^3 + 3\beta_4[I^-]^4 = 0;$$

$$3\beta_4[I^-]^4 + 2\beta_3[I^-]^3 + \beta_2[I^-]^2 - 1 = 0.$$

lg[I]	[I], моль/л	ДР/[I]	$\beta_1 \text{ДР}$	$\beta_2 \text{ДР}[I]$	$\beta_3 \text{ДР}[I]^2$	$\beta_4 \text{ДР}[I]^3$	S, моль/л	lgS
-9,0	1,00E-09	8,30E-08	3,16E-10	4,56E-14	3,97E-21	1,04E-30	8,33E-08	-7,08
-8,9	1,26E-09	6,59E-08	3,16E-10	5,74E-14	6,30E-21	2,08E-30	6,62E-08	-7,18
-8,8	1,58E-09	5,24E-08	3,16E-10	7,23E-14	9,98E-21	4,16E-30	5,27E-08	-7,28
-8,7	2,00E-09	4,16E-08	3,16E-10	9,10E-14	1,58E-20	8,30E-30	4,19E-08	-7,38
-8,6	2,51E-09	3,30E-08	3,16E-10	1,15E-13	2,51E-20	1,66E-29	3,34E-08	-7,48
-8,5	3,16E-09	2,62E-08	3,16E-10	1,44E-13	3,97E-20	3,30E-29	2,66E-08	-7,58
-8,4	3,98E-09	2,08E-08	3,16E-10	1,82E-13	6,30E-20	6,59E-29	2,12E-08	-7,67
-8,3	5,01E-09	1,66E-08	3,16E-10	2,29E-13	9,98E-20	1,32E-28	1,69E-08	-7,77
-8,2	6,31E-09	1,32E-08	3,16E-10	2,88E-13	1,58E-19	2,62E-28	1,35E-08	-7,87
-8,1	7,94E-09	1,04E-08	3,16E-10	3,62E-13	2,51E-19	5,24E-28	1,08E-08	-7,97
-8,0	1,00E-08	8,30E-09	3,16E-10	4,56E-13	3,97E-19	1,04E-27	8,62E-09	-8,06
-7,9	1,26E-08	6,59E-09	3,16E-10	5,74E-13	6,30E-19	2,08E-27	6,91E-09	-8,16
-7,8	1,58E-08	5,24E-09	3,16E-10	7,23E-13	9,98E-19	4,16E-27	5,55E-09	-8,26
-7,7	2,00E-08	4,16E-09	3,16E-10	9,10E-13	1,58E-18	8,30E-27	4,48E-09	-8,35
-7,6	2,51E-08	3,30E-09	3,16E-10	1,15E-12	2,51E-18	1,66E-26	3,62E-09	-8,44
-7,5	3,16E-08	2,62E-09	3,16E-10	1,44E-12	3,97E-18	3,30E-26	2,94E-09	-8,53
-7,4	3,98E-08	2,08E-09	3,16E-10	1,82E-12	6,30E-18	6,59E-26	2,40E-09	-8,62
-7,3	5,01E-08	1,66E-09	3,16E-10	2,29E-12	9,98E-18	1,32E-25	1,97E-09	-8,70
-7,2	6,31E-08	1,32E-09	3,16E-10	2,88E-12	1,58E-17	2,62E-25	1,63E-09	-8,79
-7,1	7,94E-08	1,04E-09	3,16E-10	3,62E-12	2,51E-17	5,24E-25	1,36E-09	-8,87
-7,0	1,00E-07	8,30E-10	3,16E-10	4,56E-12	3,97E-17	1,04E-24	1,15E-09	-8,94
-6,9	1,26E-07	6,59E-10	3,16E-10	5,74E-12	6,30E-17	2,08E-24	9,81E-10	-9,01
-6,8	1,58E-07	5,24E-10	3,16E-10	7,23E-12	9,98E-17	4,16E-24	8,46E-10	-9,07
-6,7	2,00E-07	4,16E-10	3,16E-10	9,10E-12	1,58E-16	8,30E-24	7,41E-10	-9,13
-6,6	2,51E-07	3,30E-10	3,16E-10	1,15E-11	2,51E-16	1,66E-23	6,57E-10	-9,18
-6,5	3,16E-07	2,62E-10	3,16E-10	1,44E-11	3,97E-16	3,30E-23	5,92E-10	-9,23
-6,4	3,98E-07	2,08E-10	3,16E-10	1,82E-11	6,30E-16	6,59E-23	5,42E-10	-9,27
-6,3	5,01E-07	1,66E-10	3,16E-10	2,29E-11	9,98E-16	1,32E-22	5,04E-10	-9,30



– виконуємо розрахунки за отриманим рівнянням і визначаємо концентрацію йодид-аніона, за якої розчинність мінімальна:

$$[I^-] = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л);}$$

$$\lg[I^-] = -5,51.$$

#### 4. МОДЕЛЮВАННЯ СТАНУ ІОНІВ НА БАЗІ рН-ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ДАНИХ

Розглянемо процес моделювання рівноваг у системі:



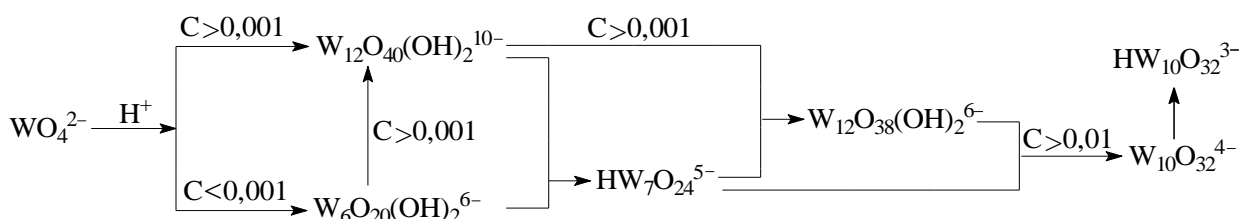
Перед початком роботи вихідні дані отримували методом рН-потенціометричного титрування системи  $\text{Ca}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , де вихідні концентрації становили:  $C(\text{Ca}^{2+}) = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C(\text{WO}_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $C(\text{H}^+) = 5.98 \cdot 10^{-3}$ , відповідно вихідна кислотність  $Z$ , що розраховується як відношення концентрації (кількості речовини) кислоти до концентрації (кількості речовини) натрій орто-

вольфрамату: 
$$Z = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{WO}_4^{2-})} = \frac{\nu(\text{H}^+)}{\nu(\text{WO}_4^{2-})}, \text{ — дорівнюватиме } \frac{0.00598}{0,01} \approx 0.60.$$

Величина кислотності далі використовується для того, щоб не тільки описати співвідношення кислоти до  $\text{WO}_4^{2-}$ , а й для того, щоб слідкувати за утворенням та переходами ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) між собою в міру додавання кислоти. У системі також створювалася іонна сила, яка має бути хоча б на порядок більша, ніж іонна сила, що уже створена вихідними реагентами. Іонну силу створювали додаванням необхідної кількості натрій нітрату.

Відповідно вихідна система титрується кислотою (у цьому випадку  $\text{HNO}_3$ ) відомої концентрації, внаслідок чого перебігають процеси утворення та переходів між ІПВА, які й досліджуються методом математичного моделювання із застосуванням надбудови CLINP 2.1 для Microsoft Excel [17].

Використання CLINP 2.1 уже відоме та апробоване у численних роботах із дослідження рівноваг утворення ІПВА у підкислених розчинах ортовольфрамату натрію. Так, наприклад, у роботі Г. М. Розанцева та О. І. Сазонової для обробки даних рН-потенціометричного титрування також було застосовано математичне моделювання. Було розраховано логарифми концентраційних констант реакцій утворення ІПВА:  $\lg K(\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}) = 50.8$ ,  $\lg K(\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}) = 116.3$ ,  $\lg K(\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}) = 71.2$ ,  $\lg K(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}) = 135.6$ ,  $\lg K(\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}) = 120.3$ , наведено діаграму розподілу аніонів залежно від  $Z$ , тобто запропоновано принципово нову схему стану іонів Вольфраму (VI) у розчині:



Така схема характерна для розчинів із  $C_W \approx 0.1$  моль/л, тоді як за  $C_W \leq 0.01$  моль/л дека-форми ( $H_nW_{10}O_{32}^{(n-4)}$ , де  $n = 0 \div 4$ ) повністю зникають, а за 0.001 моль/л зникає також аніон  $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$ .

В основі математичної моделі покладені закон діючих мас та рівняння матеріального балансу, а вимірюваною та контрольованою властивістю була величина рН, що входить у вираз балансу зарядів. Отримана система нелінійних рівнянь вирішувалася методом Ньютона (quasi-Newton) у програмі CLINP 2.1. Для кожної точки титрування визначалася величина  $\Delta pH_i = \Delta pH_i^{\text{розрах.}} - \Delta pH_i^{\text{експ.}}$  ( $pH_i$  – значення рН системи в точці  $i$ ), яка не повинна була перевищувати значення 0,15 (потроєна помилка експерименту).

Під час математичного моделювання з довірчою ймовірністю 95 % розраховуються логарифми концентраційних констант рівноваги утворення  $\lg K_{m|n}$  індивідуальних ізополівольфрамат-аніонів, які складають хімічну модель:



$$K_{m|n} = \frac{[H_{m-2k}W_nO_{4n-k}]^{(2n-m)-}}{[WO_4^{2-}]^n \cdot [H^+]^m}.$$

Відповідно до умов експерименту, найбільш імовірним є утворення в розчині частинок за рівняннями, наведеними у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Імовірні реакції утворення ПВА у водних розчинах з  $C_W \leq 0.1$  моль/л\*

$M^{2+} + 6 WO_4^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons [M(OH)_2W_6O_{18}]^{4-} + 2H_2O$
$MOH^+ + 12 WO_4^{2-} + 13H^+ \rightleftharpoons MOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$
$M^{2+} + 7 WO_4^{2-} + 8 H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [W_7O_{24}]^{6-} + 4 H_2O$
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 15H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + 6H_2O$
$M^{2+} + 7 WO_4^{2-} + 9 H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, H[W_7O_{24}]^{5-} + 4 H_2O$
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 17H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$
$12 WO_4^{2-} + 18H^+ \rightleftharpoons [W_{12}O_{38} (OH)_2]^{6-} + 6H_2O$
$12 WO_4^{2-} + 19H^+ \rightleftharpoons H[W_{12}O_{38} (OH)_2]^{5-} + 6H_2O$

\* У системах, що містять катіони металів, імовірне утворення іонних асоціатів, яке також варто брати до уваги під час моделювання.

Отже, можна виділити такі кроки:

1. Внесення необхідних даних у шаблон файла для подальшого моделювання.
2. Добір частинок та відповідних логарифмів констант.
3. Узгодження оформлення аркушів моделі зі введеними даними.

4. Оформлення графіків, що описують реальну і теоретичну залежності  $pH = f(Z)$  та розподіл іонів від кислотності.

5. Добір ще декількох моделей (3–4) з метою покращення статистичних параметрів, шляхом варіювання частинок та логарифмів констант, що вводяться в модель, та оформлення аналогічним способом результатів цих моделювань.

Розглянемо порядок заповнення та оформлення аркушів у надбудові CLINP 2.1 для Microsoft Excel.

### Аркуш «Parameters»

Цей аркуш має такий вигляд:

	A	B	C	D	E
1	200	The maximum number of iterations			
2	0	Percent of outliers (0 - Euklid metrics, 99 - metrics of absolute values)			
3	0	Method of calculation (0-quasi-Newton, 1-Gauss-Newton)			
4	1,00E-06	Minimum relative value of gradient			
5	1,00E-06	Minimum step			
6	0,5	Maximum step			
7	3	The typical value of parameters to be found			
8	35	The typical value of criterion function			
9	1,00E-06	Minimum relative value of step			
10	0,0001	The parameter of Armijo rule			
11	0	Cross-validation(1 - execution, 0 - without cross-validation. See help)			
12	0	Transposition of inputmatrixes (0 - without transposition, 1 - transposition. See help)			
13	0	Information about calculation process			

Клітинка A1 відповідає максимальному числу ітерацій під час розрахунку програмою логарифмів концентраційних констант утворення ПВА. Варто згадати, що ітерації відбуваються відразу для всіх введених у подальших аркушах передбачуваних логарифмів констант для підібраних частинок. Стандартною кількістю ітерацій вважатимемо 200, але у деяких випадках кількість ітерацій можна збільшувати (найчастіше достатньою кількістю є 200 : 1 000 ітерацій).

Для розрахунків застосовується квазіньютонівський метод (клітинка A3 = 0) – метод оптимізації, заснований на накопиченні інформації, щодо кривизни цільової функції, з використанням спостереження за зміною градієнта, тобто різниці значень критеріальної функції для попередньої та наступної ітерацій. Це відповідає тому, наскільки теоретично отримана крива (цільова функція) відрізняється для кожної точки від експериментальної (інтегральної) кривої титрування. Поняття критеріальної функції CF буде розглянуто пізніше (аркуш «Results»).

Отже, у клітинці A4 наведене мінімальне значення різниці критеріальних функцій для попередньої та наступної ітерації ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), за якого модель досягає мінімальних статистичних параметрів, тобто підібрані моделлю логарифми кон-

центраційних констант і подальший розрахунок концентрацій усіх наявних форм ПВА для кожної точки якнайкраще описують експериментальні дані.

У клітинках А5 та А6 наведені мінімальний ( $1 \cdot 10^{-6}$ ) та максимальний (0.5) кроки, в межах яких модель проводить ітерацію для логарифмів концентраційних констант: від приблизного значення логарифму константи, введеного користувачем, через результати проміжних ітерацій, до остаточного задовільного результату.

На поданому вище зображенні вказані оптимальні значення інших параметрів (клітинки А2, А7–А13).

### Аркуш «Stoichiometry»

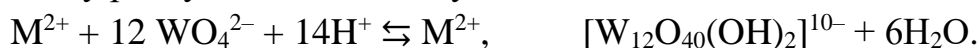
Робота в аркуші «Stoichiometry» передбачує підбір найбільш імовірних частинок, що дасть змогу описати експериментальні дані. Підбір можна проводити, підставляючи такі частинки, які зустрічаються у моделях для схожих систем. Цей крок у моделюванні вимагає аналітичного підходу, тобто потрібно підібрати такі частинки, які не тільки покращуватимуть статистичні параметри моделі, а й керуватися «хімічною логікою». Наприклад, для систем, у яких вихідна концентрація натрію ортовольфрамату менша ніж 0.1 моль/л, не варто додавати до моделі декавольфрамат-аніон  $W_{10}O_{32}^{4-}$ , а присутність протонованих форм паравольфрамат-В-аніона  $H_nW_{12}O_{40}(OH)_2^{(n-10)}$ , де  $n = 1 : 3$ , можлива за наявності його апроtonованої форми  $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$ . Аналогічною логікою можна керуватися у випадку метавольфрамат-аніона  $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$  та його протонованої форми  $H[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{5-}$ .

Введені дані мають такий вигляд:

	А	В	С
1	0	0	1
2	0	0	-1
3	1	0	0
4	0	1	0
5	1	6	6
6	1	12	14
7	1	12	16
8	1	12	17
9	0	12	18
10	0	12	19

Для того, щоб долучити частинку до моделі, потрібно внести стехіометричні коефіцієнти в рівняннях утворення цих частинок із мономерного  $WO_4^{2-}$ , як наведено на зображенні.

Стовпець А відповідає наявності або відсутності катіона металу у складі підбраної частинки. Якщо катіони металу утворюють асоціати з ПВА, то у відповідному рядку стовпця А вказується «1»:



А за відсутності такого асоціату – «0»:



Стовпець В відповідає стехіометричному коефіцієнту перед вихідним  $WO_4^{2-}$  у реакції утворення ПВА (це значення також чисельно рівне кількості атомів W у ПВА).

Стовпець С відповідає стехіометричному коефіцієнту в рівнянні реакції утворення ПВА перед частинками  $H^+$ .

Варто зазначити, що перші 4 рядки відповідають частинкам  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Me^{2+}$  й  $WO_4^{2-}$  відповідно. Ці рядки залишаються без змін. Наступні ж рядки відповідають частинкам, які ми вводимо в модель. Їх кількість не є строго обмеженою.

Отже, введення частинок до моделі можна означити як:

Реакція	Вносити в аркуш «Stoichiometry»
$M^{2+} + 6 WO_4^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons [M(OH)_2W_6O_{18}]^{4-} + 2H_2O$	1 6 6
$MOH^+ + 12 WO_4^{2-} + 13H^+ \rightleftharpoons MOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$	1 12 13
$M^{2+} + 7 WO_4^{2-} + 8 H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [W_7O_{24}]^{6-} + 4 H_2O$	1 7 8
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$	1 12 14
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 15H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + 6H_2O$	1 12 15
$M^{2+} + 7 WO_4^{2-} + 9 H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, H[W_7O_{24}]^{5-} + 4 H_2O$	1 7 9
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$	1 12 16
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 17H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$	1 12 17
$12 WO_4^{2-} + 18H^+ \rightleftharpoons [W_{12}O_{38} (OH)_2]^{6-} + 6H_2O$	0 12 18
$12 WO_4^{2-} + 19H^+ \rightleftharpoons H, [W_{12}O_{38} (OH)_2]^{5-} + 6H_2O$	0 12 19

### Аркуш «Logarithms of Constants»

Цей аркуш передбачає введення приблизних значень логарифмів концентраційних констант утворення ПВА. Саме від цих значень модель буде виконувати ітерації.

Можна помітити, що значення у клітинці A2 відповідає константі дисоціації води за даної іонної сили. Перерахунок константи  $K_w$  проводиться за рівнянням Дебая–Гюкеля. Починаючи з клітинки A5, вводяться приблизні значення логарифмів констант. Відповідно значення  $lgK_c$  вводяться у тому ж рядку, що й частинка, додана до моделі, в аркуші «Stoichiometry», наприклад: на зображенні вище 2 рядку 6 відповідає частинка  $Ca^{2+}$ ,  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ , а в аркуші «Logarithms of Constants» у цьому ж рядку вказане приблизне значення  $lgK_c$  для цієї частинки.

Цей аркуш має такий вигляд:

	A
1	0
2	-13,9159
3	0
4	0
5	53
6	117,8512
7	125,9466
8	130,9884
9	130
10	132,6

Звернемо увагу на колір логарифмів констант: чорним кольором позначені ті константи, розрахунок яких не проводиться, а червоним – тих, які розраховуються. Також, змінивши колір логарифма константи, що відповідає ПІВА, можна закріпити це значення за обраною частинкою. Таким способом можна користуватися, якщо частинка, що за «хімічною логікою» очікується в моделі, з цієї моделі «випадає», тобто модель за кінцевими розрахунками видає концентрації цієї частинки, які набувають значень не більше ніж  $1 \cdot 10^{-5}$ . Якщо внаслідок таких маніпуляцій отримуємо задовільні статистичні параметри, варто спробувати змінити вибірку частинок, включивши ту частинку, яка у попередніх версіях моделі «випадала», але не закріплювати її. Тобто: закріпили константу для незадовільної частинки → провели моделювання → отримали статистичні параметри такої моделі → у разі задовільних статистичних параметрів змінили набір частинок і відкріпили незадовільну для попередньої моделі частинку → дібрали адекватну модель, що містить попередню незадовільну частинку.

Сукупність таких кроків не є обов'язковою для кожного етапу моделювання, але часто стає у нагоді в разі уточнення моделей.

Приблизне значення логарифмів констант можна знайти в наявних роботах із моделювання рівноваг у підкислених розчинах натрію ортовольфрамату. Варто зазначити, що у літературних джерелах найчастіше вказані логарифми термодинамічних констант утворення ПІВА, концентраційні константи (що відповідають системам із ненульовою іонною силою) набувають менших значень.

Приблизні значення логарифмів концентраційних констант можна представити так:

Реакція	Приблизні значення $\lg K_c$
$M^{2+} + 6 WO_4^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons [M(OH)_2W_6O_{18}]^{4-} + 2H_2O$	55
$MOH^+ + 12 WO_4^{2-} + 13H^+ \rightleftharpoons MOH^+, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 5H_2O$	115
$M^{2+} + 7 WO_4^{2-} + 8 H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [W_7O_{24}]^{6-} + 4 H_2O$	65
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-} + 6H_2O$	125

Реакція	Приблизні значення $\lg K_c$
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 15H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [HW_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-} + 6H_2O$	130
$M^{2+} + 7 WO_4^{2-} + 9 H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, H[W_7O_{24}]^{5-} + 4 H_2O$	75
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [H_2W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-} + 6H_2O$	133
$M^{2+} + 12 WO_4^{2-} + 17H^+ \rightleftharpoons M^{2+}, [H_3W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-} + 6H_2O$	135
$12 WO_4^{2-} + 18H^+ \rightleftharpoons [W_{12}O_{38} (OH)_2]^{6-} + 6H_2O$	140
$12 WO_4^{2-} + 19H^+ \rightleftharpoons H, [W_{12}O_{38} (OH)_2]^{5-} + 6H_2O$	142

### Аркуш «Transformation»

У цьому аркуші представлена матриця трансформації – діагональна матриця, значення на діагоналі якої набувають «1». Кількість рядків і стовпців відповідає кількості частинок, логарифми констант яких не закріплені. Отже, якщо маємо 6 частинок, то потрібно побудувати діагональну матрицю  $6 \times 6$ .

	A	B	C	D	E	F	G
1	1	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0	0
4	0	0	0	1	0	0	0
5	0	0	0	0	1	0	0
6	0	0	0	0	0	0	1
7							

### Аркуш «Intensity Factors»

Для проведення моделювання потрібно заповнити стовпець А, отже, щоб у клітинці А1 було значення «1», а інші клітинки були заповнені нулями. Кількість заповнених клітинок загалом має збігатися з загальною кількістю частинок. Наприклад, якщо додати до моделі 6 частинок, додати до них уже введені  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Me^{2+}$  й  $WO_4^{2-}$ , отримаємо 10 клітинок, які потрібно заповнити; перша клітинка = 1, інші 9 = 0.

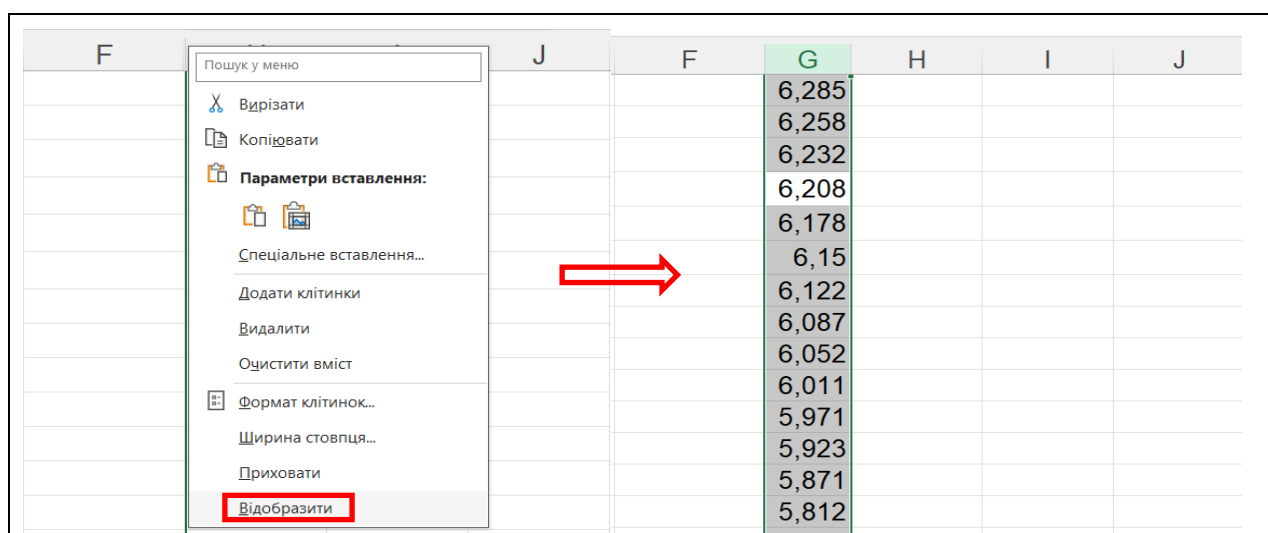
	A
1	1
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0

## Аркуш «Measured Properties»

Починаючи з цього аркуша, проводиться внесення до файла MS Excel експериментальних даних. Почати треба з узагальнення даних щодо проведеного експерименту. Для системи  $\text{Ca}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{NaNO}_3$  проведено рН-потенціометричне титрування в інтервалі кислотностей  $Z = 0.60 - 2.00$  та іонної сили  $I = 0.25$ . Внаслідок цього були отримані такі дані:

V	pH
0	6,446
0,201	6,424
0,401	6,402
0,601	6,39
0,801	6,368
1,001	6,348
1,201	6,33
1,401	6,31
1,601	6,285
1,801	6,258
2,001	6,232
2,201	6,208
2,401	6,178
...	...
14,001	2,431

Отже, для внесення в аркуш «Measured Properties» нам знадобляться значення рН у кожній точці. Для цього потрібно знайти прихований стовпець G, розкрити його та вставити числові значення рН, отримані під час титрування.



Натомість стовпець A відповідає рівноважній концентрації іонів  $\text{H}^+$ , отже, відбувається перерахунок рН на  $[\text{H}^+]$  за формулою:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

A1		=10^(-G1)					
	A	B	C	D	E	F	G
1	3,58096E-07						6,446

Кількість клітинок із розрахованими значеннями має відповідати кількості клітинок, що заповнені значеннями рН.

	A	B	C	D	E	F	G
67	0,003184198						2,497
68	0,003311311						2,48
69	0,003443499						2,463
70	0,003572728						2,447
71	0,003706807						2,431
72							

Перед початком моделювання потрібно ОБОВ'ЯЗКОВО приховати стовпець G.

### Аркуш «Total Concentrations»

У цьому аркуші насамперед відбувається розрахунок концентрацій кожного з компонентів для кожної точки зі врахуванням розбавлення титрантом вихідної системи:

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

Для заповнення аркуша потрібно знати концентрації та об'єми розчинів, використані для приготування системи. Наприклад, для цього були використані розчини  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $C(\text{Ca}^{2+}) = 0.3217$  моль/л;  $V = 0.259$  мл) –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $C(\text{WO}_4^{2-}) = 0.2933$  моль/л;  $V = 1.705$  мл) –  $\text{HNO}_3$  ( $C(\text{H}^+) = 0.7383$  моль/л  $V = 0.405$  мл) –  $\text{H}_2\text{O}$  ( $V = 41.38$  мл) –  $\text{NaNO}_3$  ( $C(\text{NaNO}_3) = 2$  моль/л;  $V = 6.25$  мл). Титрант –  $\text{HNO}_3$  ( $C = 0.05$  моль/л) додавали до системи порціями 0.2 мл кожні 2 хв. Об'єм системи – 50 мл.

У стовпець E вносяться об'єми титранту, що були сумарно додані до системи під час титрування.

У стовпці A розраховуються концентрації катіона для кожної точки:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{C_{\text{вихідна}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+})}{V_{\text{системи}} + V_{\text{титранту}}};$$

$$A_n = \frac{C_{\text{вихідна}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+})}{50 + E_n};$$

$$A1 \quad \downarrow \quad \vdots \quad \times \quad \checkmark \quad fx \quad \downarrow \quad = (0,259 * 0,32166666667) / (50 + E1)$$

У стовпці В розраховуються концентрації  $WO_4^{2-}$  для кожної точки:

$$C(WO_4^{2-}) = \frac{C_{\text{вихідна}}(WO_4^{2-}) \cdot V(WO_4^{2-})}{V_{\text{системи}} + V_{\text{титранту}}};$$

$$B_n = \frac{C_{\text{вихідна}}(WO_4^{2-}) \cdot V(WO_4^{2-})}{50 + E_n};$$

$$B1 \quad \downarrow \quad \vdots \quad \times \quad \checkmark \quad fx \quad \downarrow \quad = (0,29325 * 1,705) / (50 + E1)$$

У стовпці С розраховується концентрація  $H^+$  для кожної точки. Варто зазначити, що потрібно обов'язково брати до уваги те, що під час титрування, окрім розбавлення, до системи додаються іони  $H^+$ :

$$C(H^+) = \frac{C_{\text{вихідна}}(HNO_3) \cdot V(HNO_3) + C_{\text{титранту}} \cdot V_{\text{титранту}}}{V_{\text{системи}} + V_{\text{титранту}}};$$

$$C_n = \frac{C_{\text{вихідна}}(HNO_3) \cdot V(HNO_3) + C_{\text{титранту}} \cdot E_n}{50 + E_n};$$

$$C1 \quad \downarrow \quad \vdots \quad \times \quad \checkmark \quad fx \quad \downarrow \quad = (0,405 * 0,738295964 + E1 * 0,05) / (50 + E1)$$

У стовпці Н розраховується кислотність, тобто відношення концентрації кислоти до концентрації натрій ортовольфрату:

$$Z = \frac{C(H^+)}{C(WO_4^{2-})};$$

$$H_n = \frac{C_n}{B_n}.$$

$$H1 \quad \downarrow \quad \vdots \quad \times \quad \checkmark \quad fx \quad \downarrow \quad = C1 / B1$$

Варто зазначити, що кількість клітинок кожного стовпця повинна бути однаковою й відповідати кількості значень рН та об'ємів прилитого титранту.

Після внесення даних та обрахунків аркуш набуває такого вигляду:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	0,001666	0,009999825	0,00598		0,0			0,60
2	0,00166	0,009959787	0,006156		0,2			0,62
3	0,001653	0,009920264	0,00633		0,4			0,64
4	0,001646	0,009881055	0,006503		0,6			0,66
5	0,00164	0,009842154	0,006674		0,8			0,68
6	0,001634	0,009803558	0,006844		1,0			0,70
7	0,001627	0,009765263	0,007013		1,2			0,72
8	0,001621	0,009727267	0,00718		1,4			0,74
9	0,001615	0,009689565	0,007346		1,6			0,76
10	0,001608	0,009652154	0,007511		1,8			0,78
11	0,001602	0,009615031	0,007674		2,0			0,80
12	0,001596	0,009578193	0,007836		2,2			0,82
13	0,00159	0,009541636	0,007997		2,4			0,84
14	0,001584	0,009505356	0,008157		2,6			0,86

### Аркуш «Weights»

Відповідно до назви, у цьому аркуші ведеться розрахунок статистичної ваги  $n$ -го вимірювання:

$$\omega_n = \frac{1}{\left([H^+]_n^{(e)}\right)^2} \cdot \frac{1}{S_r^2},$$

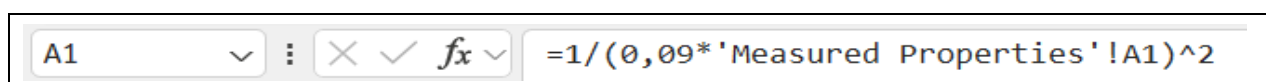
де  $\omega_n$  – статистична вага  $k$ -го вимірювання;

$[H^+]_n^{(e)}$  – концентрація іонів  $H^+$  одержана експериментально для  $n$ -го вимірювання;

$S_r^2$  – квадрат відносної похибки  $S_r$ , значення якої приймаємо за похибку вимірювання рН-метра (наприклад,  $S_r = 0.03$ ).

Отже, формула для розрахунку статистичної ваги у стовпці A матиме вигляд:

$$A_n = \frac{1}{(0.09 \cdot 'Measured Properties'!A_n)^2}$$



Синтаксичний вираз «'Measured Properties'!A<sub>n</sub>» є посиланням на клітинку A<sub>n</sub>, що розташована в аркуші «Measured Properties», тобто на значення концентрації  $H^+$  одержаної експериментально для  $n$ -го вимірювання.

Кількість клітинок із розрахованими значеннями має відповідати кількості експериментальних точок. Після розрахунку статистичної ваги для усіх точок аркуш набуває такого вигляду:

	A	B
1	9,63E+14	
2	8,70E+14	
3	7,86E+14	
4	7,44E+14	
5	6,72E+14	
6	6,13E+14	
7	5,64E+14	
8	5,15E+14	
9	4,59E+14	
10	4,05E+14	
11	3,59E+14	
12	3,22E+14	
13	2,80E+14	
14	2,46E+14	
15	2,17E+14	
16	1,84E+14	
17	1,57E+14	
18	1,30E+14	
19	...	

	A	B
53	7,47E+07	
54	6,10E+07	
55	5,08E+07	
56	4,30E+07	
57	3,68E+07	
58	3,19E+07	
59	2,79E+07	
60	2,45E+07	
61	2,19E+07	
62	1,96E+07	
63	1,76E+07	
64	1,60E+07	
65	1,46E+07	
66	1,33E+07	
67	1,22E+07	
68	1,13E+07	
69	1,04E+07	
70	9,67E+06	
71	8,98E+06	

### Аркуш «Results»

Після того, як усі аркуші заповнені в належний спосіб (звірена кількість точок у кожному аркуші, прихований стовпець G в аркуші «Measured Properties», правильно заповнені діагональна матриця в аркуші «Transformation» та стовпець A в аркуші «Intensity Factors»), можна запускати моделювання комбінацією клавіш «Control + R» (обов'язково натискати клавіші, попередньо змінивши розкладку клавіатури на англійську). Спершу з'явиться діалогове вікно, слідкуючи за яким, можна спостерігати за зміною параметрів, що вже були зазначені під час розгляду аркуша «Parameters», та за зміною критеріальної функції в процесі ітерацій.

Status:	Running
Method:	Newton
Percent of outliers:	0
Iteration on scale:	
Criterion Function:	
Relative Gradient:	
Scale's parameter:	
Iteration:	11
Criterion Function:	3296.19
Relative Gradient:	69.3952

Status:	Success
Method:	Newton
Percent of outliers:	0
Iteration on scale:	2
Criterion Function:	18.336724
Relative Gradient:	2.12493e-010
Scale's parameter:	0.188069
Iteration:	111
Criterion Function:	18.3367
Relative Gradient:	2.12493e-010

Після зміни статусу в діалоговому вікні з «Running» на «Success», автоматично відкривається аркуш «Results» з усіма результатами математичного моделювання.

У клітинці A1 наведений результат моделювання з поясненням. Він може бути як позитивним, так і негативним, у разі чого потрібно змінити параметри моделі і спробувати промоделювати ще раз.

У клітинці A3 наводиться значення критеріальної функції. Критерій – це значуща характеристика результату прийнятого рішення. У випадку моделювання таким рішенням є кожна наступна ітерація. Нехай існує якась функція  $F$  – залежність від численної кількості факторів, що описується певними критеріями, тоді така функція може називатися критеріальною (CF). Отже, математичне моделювання полягає в явному чи неявному пошуку компромісу між якістю апроксимації вимірних величин і «гладкістю» отримуваних рішень. Якість апроксимації описують величиною критеріальної функції:

$$CF = \sum_{n=1}^N F(\omega_n \Delta_n^2),$$

де  $\omega_n$  – статистична вага  $k$ -го вимірювання, що пов'язана з оцінкою дисперсії  $S^2(\Delta_n)$ ;

$F$  – деяка функція;

$N$  – кількість точок досліджуваної серії;

$\Delta_n = [H^+]^{(розрах.)} - [H^+]^{(експ.)}$ ;  $\Delta_n = 1, 2, \dots N$ .

У процесі моделювання потрібно прагнути до зниження значення критеріальної функції. Загалом адекватною можна вважати модель, у якій критеріальна функція не перевищує значення 20 (для 70 точок і більше).

	A	B
	The norm of scaled gradient is less than minimum relative value of gradient. The solution seems to be a point of local minimum of criterion if minimum relative value of gradient is not too large.	
1		
2	<b>Criterion function</b>	
3		18,3367239

Наступною точкою відліку є клітинка A9, з якої починається перелік розрахованих логарифмів концентраційних констант (незакріплені позначені червоним кольором, закріплені – чорним). У випадку моделі, яку було обрано для прикладу, запропоновано 6 частинок, приблизні логарифми концентраційних констант яких не були закріплені.

4	<b>Logarithms of constants</b>		
5	0		
6	-13,9159		
7	0		
8	0		
9	53,01344		
10	118,0616		
11	126,9043		
12	130,8579		
13	131,1919		
14	133,3417		

Наступною важливою клітинкою є та, що розташована у стовпці A під надписом «Weighted Discrepancies». Вона знадобиться далі для забезпечення графічного представлення даних. У випадку моделі-прикладу це буде клітинка A34.

33	<b>Weighted Discrepancies</b>		
34	-0,41357		
35	-0,41702		
36	-0,41686		
37	-0,15998		
38	-0,1432		
39	-0,06506		
40	0,077544		
41	0,184619		
42	0,179168		
43	...		

Одним із найважливіших статистичних параметрів моделі, окрім критеріальної функції CF, є теоретичне й практичне значення функції  $\chi^2$ . Для того, щоб оцінити можливість перебігу змодельованих процесів і загалом оцінити адекватність моделі, має справджуватися таке співвідношення:

$$\chi_{\text{експ.}}^2 \ll \chi_{\text{теор.}}^2$$

Robust Person's Chi-square **observed**  $\ll$  Robust Person's Chi-square **theoretical**.

114	<b>Robust Person's Chi-square observed</b>		
115	2,29905		
116	<b>Robust Person's Chi-square theoretical</b>		
117	84,8171		

Як видно на зображенні, для моделі, обраної як приклад, експериментальне (практичне) значення функції  $\chi^2$  є меншим за теоретичне.

Варто звернути увагу також на кореляційні коефіцієнти, що описують, наскільки обрана частинка підходить у даній моделі. Кожне значення кореляційних коефіцієнтів відповідає кожній частинці, для якої ведеться розрахунок.

120	<b>Multiple Correlation Coefficients</b>					
121	0,94692					
122		0,983768649				
123			0,97627			
124				0,95413		
125					0,95781	
126						0,8109

Що ближче значення кореляційного коефіцієнта до одиниці, то краще ця частинка «вписується» у дану модель. Так, спираючись на незадовільне значення кореляційного коефіцієнта, можна виключити частинку або модифікувати модель для збереження обраної частинки й отримання для неї задовільного значення кореляційного коефіцієнта шляхом зміни набору частинок чи значень приблизних логарифмів концентраційних констант.

Важливими результатами для репрезентації конкретної моделі є значення матриці Якобі:

141	<b>Singular values of Jacoby matrix</b>					
142	240,577					
143		126,8361587				
144			73,2415			
145				35,9864		
146					0,96071	
147						5,50285

Для побудови діаграми розподілу ПВА потрібно звернути увагу на такі значення:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
155	<b>Equilibrium concentrations, mol/l</b>									
156	3,4E-07	3,52025E-08	0,0008	0,00421	0,00077	9,6E-05	8E-09	2,5E-11	2,3E-14	1,1E-1
157	3,6E-07	3,34745E-08	0,00078	0,00402	0,00077	0,00011	1E-08	3,2E-11	3,3E-14	1,7E-1
158	3,8E-07	3,18205E-08	0,00076	0,00384	0,00077	0,00012	1,2E-08	4,3E-11	4,6E-14	2,5E-1
159	4E-07	3,02272E-08	0,00075	0,00365	0,00076	0,00014	1,5E-08	5,5E-11	6,4E-14	3,7E-1
160	4,2E-07	2,86902E-08	0,00073	...	...	...	...	...	...	...
222	0,0032	3,78852E-12	0,00124	3,4E-08	2E-10	3,5E-10	2,5E-06	7,2E-05	0,0004	0,0001
223	0,00334	3,63286E-12	0,00124	3,1E-08	1,7E-10	2,9E-10	2,3E-06	6,9E-05	0,0004	0,0001
224	0,00348	3,48988E-12	0,00124	3E-08	1,5E-10	2,5E-10	2,1E-06	6,5E-05	0,00039	0,0001
225	0,00361	3,35811E-12	0,00124	2,8E-08	1,4E-10	2,1E-10	1,9E-06	6,2E-05	0,00039	0,0001
226	0,00375	3,23631E-12	0,00124	2,6E-08	1,2E-10	1,8E-10	1,8E-06	5,9E-05	0,00039	0,0001

У цьому масиві даних представлені рівноважні концентрації усіх частинок, що включені в модель, для кожної експериментальної точки. Для побудови діаграми розподілу потрібно запам'ятати наступні клітинки, для моделі, що обрана як приклад, – D156, J156 (тобто перша клітинка масиву рівноважних клітинок стовпця D і перша клітинка масиву в останньому заповненому стовпці). Відповідно стовпець D відповідає рівноважним концентраціям аніона  $\text{WO}_4^{2-}$ , а наступні стовпці – введеним частинкам у тому ж порядку, в якому були введені частинки в аркуші «Stoichiometry».

### Аркуш «Graf»

Цей аркуш призначений насамперед для того, щоб представити результати моделювання у графічному вигляді.

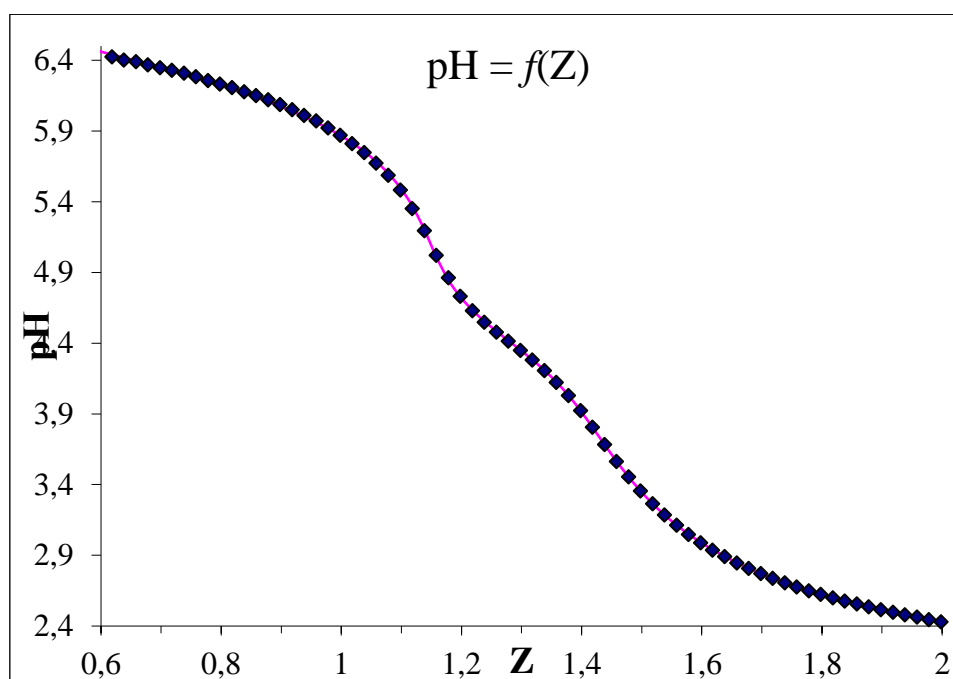
Стовпці A та J можемо заповнити, копіюючи стовпець H з аркуша «Total Concentrations» і вставляючи його у перший рядок зазначених вище стовпців. Аналогічним способом можна заповнити стовпець B, копіюючи і вставляючи стовпець G з аркуша «Total Concentrations».

Щоб заповнити стовпець C на аркуші «Graf», потрібно в уже наявну формулу в клітинці C1 підставити замість синтаксичної помилки «#ПОСИЛАННЯ!» номер клітинки, що розташована у стовпці A під надписом «Weighted Discrepancies» в аркуші «Results» (у випадку моделі-прикладу це клітинка A34), й протягнути клітинку з формулою на кількість клітинок, що дорівнює кількості експериментальних точок. Після описаних вище дій стовпець D автоматично заповнюється й відображає різницю між теоретично розрахованим значенням рН і експериментально вимірним. Якщо таке відхилення виходить за межі похибки, то числове значення забарвлюється у синій чи рожевий колір. Отже, можна ідентифікувати точки, що випадають, або області кислотності, у межах яких модель не описує експериментальні результати.

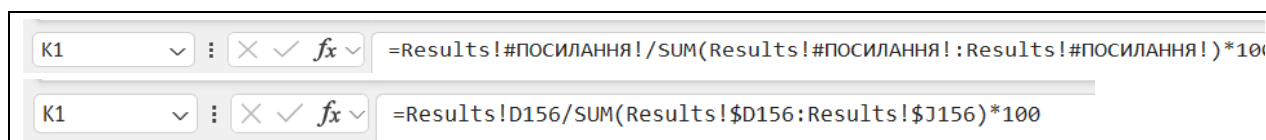
	A	B	C	D
1	0,59803	6,446	6,46	0,02
2	0,618131	6,424	6,44	0,02
3	0,638131	6,402	6,42	0,02
4	0,658131	6,39	6,40	0,01
5	0,678132	6,368	6,37	0,01
6	0,698132	6,348	6,35	0,00
7	0,718132	6,33	6,33	0,00
8	0,738133	6,31	6,30	-0,01

Обираючи значення стовпця A за абсцису, а значення стовпця B й C за ординати, можемо побудувати графік – експериментальні точки, що складають

інтегральну криву титрування, і криву, що описується теоретичними розрахунками, для наочного порівняння моделі з експериментом.

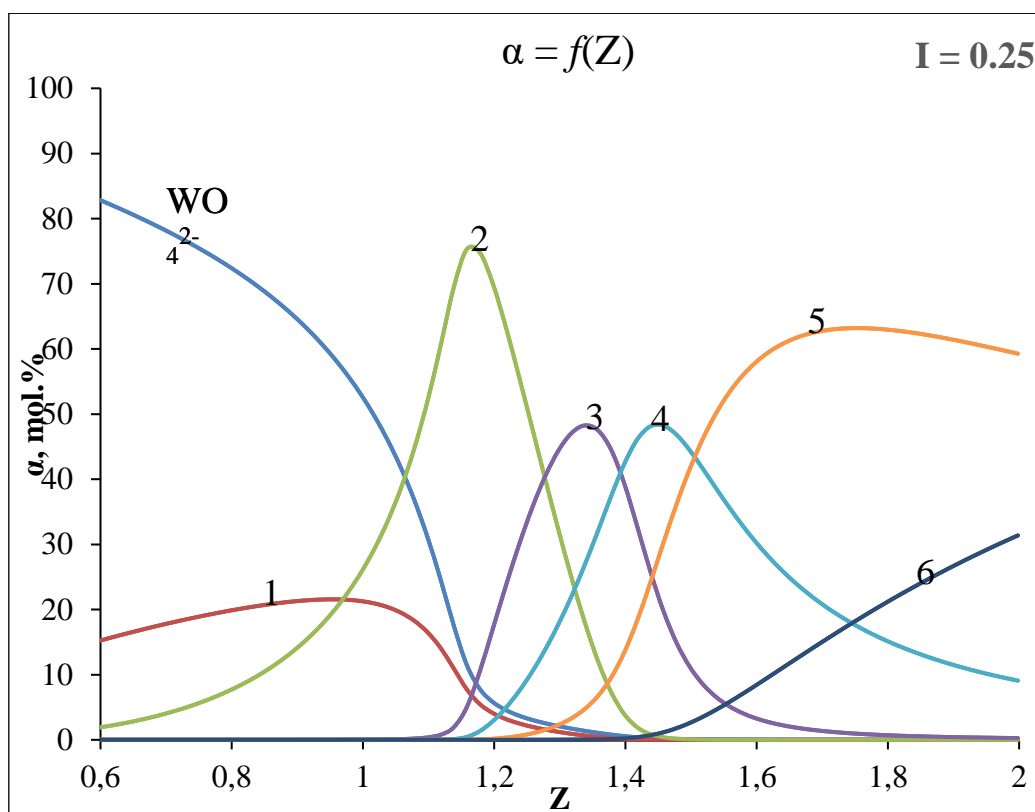


Для побудови діаграми розподілу ПВА від кислотності потрібно заповнити кількість стовпців, що дорівнює кількості введених до моделі частинок + 1, починаючи зі стовпця К. Формула, яка використовується для розрахунків у цих клітинках, є розрахунком мольної частки, тому клітинку К1 потрібно заповнити так:



Згадаймо клітинки, які потрібно запам'ятати в аркуші «Results» у масиві значень рівноважних концентрацій частинок. Для моделі-прикладу такими значеннями є D156, J156. Замість першої синтаксичної помилки «#ПОСИЛАННЯ!» потрібно у клітинці К1 ввести значення Dx, замість другої – \$Dx, замість третьої – \$Yx; де x – значення першого рядка після надпису «Equilibrium concentrations, mol/l», а Y – останній заповнений стовпець у масиві значень рівноважних концентрацій (для моделі-прикладу маємо D156\_\$D156\_\$J156).

Наступним кроком буде протягування клітинки з формулою на потрібну кількість рядків (кількість експериментальних точок) і на потрібну кількість стовпців (кількість частинок +1). Після цього, обравши значення стовпця J за абсцису, а значення стовпців К–... за ординати, отримаємо графічне представлення, що ілюструє зони існування ПВА у різних областях кислотності.



Підписи кривих, що відповідають молярним часткам певних частинок, проводяться відповідно до порядку стовпців К – ... та частинок на аркуші «Stoichiometry». Стовпцю К відповідає частинка  $\text{WO}_4^{2-}$ , стовпцю L – перша частинка, для якої ведеться розрахунок з аркуша «Stoichiometry» (приблизне значення логарифма концентраційної константи якої на аркуші «Logarithms of Constants» виділене червоним кольором), тощо.

Отже, для моделі-прикладу ми отримали такі результати:

№	Реакція	Значення $\lg K_c$
1	$\text{Ca}^{2+} + 6 \text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{M}(\text{OH})_2\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	53.01
2	$\text{Ca}^{2+} + 12 \text{WO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+}, [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-} + 6\text{H}_2\text{O}$	118.06
3	$\text{Ca}^{2+} + 12 \text{WO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+}, [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{8-} + 6\text{H}_2\text{O}$	126.90
4	$\text{Ca}^{2+} + 12 \text{WO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+}, [\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{7-} + 6\text{H}_2\text{O}$	130.86
5	$12 \text{WO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-} + 6\text{H}_2\text{O}$	131.19
6	$12 \text{WO}_4^{2-} + 19\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}, [\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{5-} + 6\text{H}_2\text{O}$	133.34

Отримана модель є адекватною та ненадлишковою:

$$\text{CF} = 18.34, \chi_{\text{експ.}}^2 = 2.3 \ll \chi_{\text{теор.}}^2 = 84.8.$$

## Задачі для самостійного розв'язання

В наведених завданнях запропонуйте хімічну та математичну моделі, виведіть робоче рівняння для визначення кислотності і функцій утворення частинок розчину. Проведіть розрахунки і намалюйте діаграми розподілу в інтервалі  $\text{pH} = 0:13$  (через 0,5 од.  $\text{pH}$ ):

№ завдання	Кислота / основа	Концентрація, моль/л	Константа дисоціації
1	$\text{HOCN}$	0,1	$2,7 \cdot 10^{-4}$
2	$\text{HNO}_2$	0.05	$6,9 \cdot 10^{-4}$
3	$\text{HF}$	0.01	$6,7 \cdot 10^{-4}$
4	$\text{HBrO}$	0.05	$2,2 \cdot 10^{-9}$
5	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01	$1,8 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.02	$9,3 \cdot 10^{-7}$

№ завдання	Суміш кислот / основ	Концентрація, моль/л	Константа дисоціації
7	$\text{HOCN}$	0,1	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HNO}_2$	0.05	$6,9 \cdot 10^{-4}$
8	$\text{HNO}_2$	0.05	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HF}$	0.01	$6,7 \cdot 10^{-4}$
9	$\text{HClO}$	0.01	$3 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HBrO}$	0.05	$2,2 \cdot 10^{-9}$
10	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.02	$9,3 \cdot 10^{-7}$

№ завдання	Суміш кислота + основа	Концентрація, моль/л	Константа дисоціації
11	$\text{HOCN}$	0,1	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.02	$1,8 \cdot 10^{-5}$
12	$\text{HNO}_2$	0.05	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.01	$1,8 \cdot 10^{-5}$
13	$\text{HClO}$	0.01	$3 \cdot 10^{-8}$
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.05	$9,3 \cdot 10^{-7}$
14	$\text{HF}$	0.01	$6,7 \cdot 10^{-4}$
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.02	$9,3 \cdot 10^{-7}$

№ завдання	Амфоліт	Концентрація, моль/л	Константа дисоціації
15	$\text{NaHSO}_3$	0,1	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}; K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
16	$\text{NaHTe}$	0.05	$K_1 = 2,3 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,9 \cdot 10^{-13}$
17	$\text{NaHSeO}_3$	0.01	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}; K_2 = 3,2 \cdot 10^{-9}$
18	$\text{NaHCO}_3$	0.05	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}; K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$

У наведених задачах запропонуйте хімічну та математичну моделі, робоче рівняння для визначення кислотності, розчинності, функцій утворення частинок розчину, підберіть потрібну скорочену формулу і виконайте розрахунки. Скористайтеся у разі потреби константами утворення з довідників.

1. Концентрація іона Талію (I) ( $Tl^+$ ) у насиченому водному розчині хлориду талію (I) за 298 К дорівнює 0,013 М. Знайдіть добуток розчинності хлориду талію (I) у воді за 298 К.

2. У насиченому водному розчині оксиду аргентуму  $Ag_2O$  за 298 К міститься  $1,6 \cdot 10^{-4}$  М гідроксид-іонів. Який добуток розчинності оксиду аргентуму у воді за 298 К? Під час розчинення оксиду аргентуму у воді перебігає реакція:  $0,5 Ag_2O_{(тв)} + 0,5 H_2O_{(р)} = Ag^+ + OH^-$ .

3. До  $1,00 \cdot 10^{-4}$  М водного розчину гідроксиду натрію за 298 К додали надлишок твердого оксиду аргентуму. Яка концентрація гідроксид-іона в розчині за умови рівноваги?

4. Добуток розчинності йодиду меркурію (I)  $Hg_2I_2$  у воді за 298 К дорівнює  $4,5 \cdot 10^{-29}$  моль<sup>3</sup>/дм<sup>9</sup>. Яка концентрація іона Меркурію (I)  $Hg_2^{2+}$  в насиченому водному розчині йодиду меркурію (I) за 298 К? Йодид меркурію (I) розчиняється у воді за рівнянням:  $Hg_2I_{2(тв)} = Hg_2^{2+} + 2I^-$ .

5. До 100 см<sup>3</sup> 0,01 М йодату натрію додали по краплях 0,1 М нітрату стронцію  $Sr(NO_3)_2$ . Утворення незникаючого осаду було видно після додавання 3,6 см<sup>3</sup> нітрату стронцію. Який добуток розчинності йодату стронцію в умовах експерименту?

6. До  $1,00 \cdot 10^{-3}$  М розчину йодату калію додали надлишок твердого фториду плумбуму. Добуток розчинності фториду плумбуму і йодиду плумбуму за даних умов дорівнює:  $DP_{PbF_2} = 2,7 \cdot 10^{-8}$  моль<sup>3</sup>/дм<sup>9</sup> і  $DP_{PbI_2} = 7,1 \cdot 10^{-9}$  моль<sup>3</sup>/дм<sup>9</sup> відповідно. Яка концентрація йодид-іона у розчині після встановлення рівноваги?

7. Добуток розчинності бромату аргентуму  $AgBrO_3$  у воді за 298 К дорівнює  $5,2 \cdot 10^{-5}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>. Розрахуйте розчинність бромату аргентуму за 298 К: а) у чистій воді; б) у 0,1 М водному розчині бромату натрію; в) у  $1,00 \cdot 10^{-3}$  М водному розчині бромату натрію; г) у  $1,00 \cdot 10^{-2}$  М водному розчині бромату натрію.

8. Добуток розчинності фториду кальцію  $CaF_2$  у воді за 298 К дорівнює  $4,9 \cdot 10^{-11}$  моль<sup>3</sup>/дм<sup>9</sup>. Розрахуйте розчинність фториду кальцію за умови 298 К: а) у чистій воді; б) у 0,01 М водного розчину фториду натрію; в) у  $1,00 \cdot 10^{-4}$  М водного розчину фториду натрію; г) у  $1,00 \cdot 10^{-4}$  М водного розчину перхлорату кальцію.

9. Розчинність сульфату барію у воді за 298 К дорівнює 2,46 мг/дм<sup>3</sup>, а формульна (молярна) маса  $BaSO_4$  дорівнює 233,40 г/моль. Розрахуйте добуток розчинності сульфату барію у воді за 298 К.

10. Добуток розчинності бромату талію (I)  $TlBrO_3$  у воді за 298 К дорівнює  $8,5 \cdot 10^{-5}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>, тоді як добуток розчинності бромату аргентуму у воді дорівнює  $5,2 \cdot 10^{-5}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>. Розрахуйте розчинність кожної з цих сполук у водному розчині, насиченому відносно обох сполук, за 298 К.

11. Розчинність 3-метилбензойної кислоти  $C_6H_4CH_3COOH$  у воді за 298 К дорівнює 0,855 г/дм<sup>3</sup>. Формульна (молярна) маса кислоти дорівнює 136,14 г/моль,

а її загальна константа дисоціації дорівнює  $5,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Яка розчинність кислоти в 0,01 М водного розчину соляної кислоти за 298 К?

12. Добуток розчинності оксалату купруму (II)  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  у воді за 298 К дорівнює  $2,3 \cdot 10^{-8}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>, а константа дисоціації іонної пари  $\text{Cu}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  дорівнює  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>: а) яка розчинність оксалату купруму (II) у воді за 298 К? б) яка його розчинність у розчині оксалату натрію, що містить 0,01 М оксалат-іонів?

13. Скільки моль оксалату натрію ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) необхідно розчинити у воді за 298 К, щоб отримати 1 дм<sup>3</sup> 0,1 М розчину оксалат-іонів? Оцініть  $K_a$  (константу дисоціації) іонної пари  $\text{Na}^+\text{C}_2\text{O}_4^-$ .

14. Концентрація іонів Гідрогену в розчині, що містить 0,01 моль/дм<sup>3</sup> аміаку і 1,90 моль/дм<sup>3</sup> хлориду амонію, дорівнює  $1,00 \cdot 10^{-7}$  М. Визначте загальну константу кислотної дисоціації  $K_a$  іона амонію.

15. Для приготування розчину оцтової кислоти до 0,01 моль оцтової кислоти додавали воду до загального об'єму 1 000 см<sup>3</sup>. Рівноважна концентрація ацетат-іона в розчині дорівнює  $1,33 \cdot 10^{-3}$  М. Визначте загальну константу кислотної дисоціації  $K_a$  оцтової кислоти.

16. 0,01 моль трибромоцтової кислоти  $\text{Br}_3\text{CCOOH}$  розчинили в такій кількості води, щоб кінцевий об'єм становив 1 000 см<sup>3</sup>. Концентрація іонів Гідрогену в розчині  $9,5 \cdot 10^{-3}$  М. Визначте загальну константу кислотної дисоціації кислоти.

17. Концентрація іонів Гідрогену у чистій воді за 373 К дорівнює  $7,25 \cdot 10^{-7}$  М. Визначте константу автопротолізу води за даної температури.

18. Константа автопротолізу рідкого аміаку за 223 К дорівнює  $1 \cdot 10^{-33}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>. Визначте концентрацію амід-іона  $\text{NH}_2^-$  в чистому рідкому аміаку за даної температури.

19. Перевести кожну з наведених нижче концентрацій іона Гідрогену у величину рН: а) 0,206 М; б)  $3,00 \cdot 10^{-6}$  М; в)  $4,5 \cdot 10^{-9}$  М.

20. Зобразіть кожну зі вказаних нижче величин в експоненціальній формі: а) рН = 3,50; б) рН = -0,40; в) рН = 5,10; г)  $\text{p}K_a = 9,60$ ; д)  $\text{p}K_a = 14,47$ ; е) рН = 6,70.

21. Хлорна кислота  $\text{HClO}_4$  у водних розчинах повністю іонізована і дисоційована. Знайдіть рН водного розчину, якщо загальна концентрація хлорної кислоти у ньому: а)  $2,00 \cdot 10^{-3}$  М; б)  $2,00 \cdot 10^{-8}$  М.

22. Визначте рН водного розчину йодної кислоти  $\text{HIO}_3$  із загальною концентрацією 0,100 моль/дм<sup>3</sup>. Загальна константа дисоціації йодної кислоти дорівнює 0,166 моль/дм<sup>3</sup>.

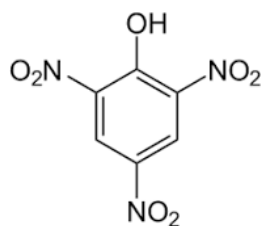
23. За 298 К величина  $K_a$  для бензойної кислоти дорівнює  $6,14 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Визначте рН водних розчинів бензойної кислоти із загальною концентрацією: а) 0,04 М; б)  $1,00 \cdot 10^{-4}$  М; в)  $2,00 \cdot 10^{-7}$  М.

24. Іон триметиламонію  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  є спряженою кислотою триметиламіну  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . У воді за 298 К загальна константа кислотної дисоціації іона триметиламонію дорівнює  $1,60 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>. Визначте рН розчину зі вказаною нижче

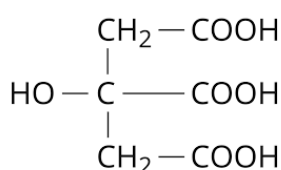
загальною концентрацією розчиненої речовини: а) 0,1 моль/дм<sup>3</sup> хлориду триметиламонію; б) 0,1 моль/дм<sup>3</sup> триметиламіну; в) 5,00·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> хлориду триметиламонію.

25. Визначте рН розчину, який містить соляну і йодну кислоту із загальною концентрацією 0,01 і 0,10 М відповідно. Величина  $K_a$  для йодної кислоти дорівнює 0,166 моль/дм<sup>3</sup>.

26. Визначте рН розчину, в якому загальна концентрація трихлороцтової кислоти (Cl<sub>3</sub>CCOOH;  $K_a = 0,20$  моль/дм<sup>3</sup>) дорівнює 0,50 М, а загальна концентрація пікринової кислоти ( $K_a = 0,42$  моль/дм<sup>3</sup>) – 0,10 М.



27. У воді за 298 К загальні константи кислотної дисоціації лимонної кислоти дорівнюють:



$$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

$$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3, \quad K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

Вважаючи, що в лимонному соку наявна лимонна кислота, розрахуйте її загальну концентрацію.

28. Визначте концентрацією іонів гідроксонію, гідроксалат-іонів HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> і оксалат-іонів C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> за 298 К у водному розчині з загальною концентрацією щавлевої кислоти 0,1 М. Загальні константи кислотної дисоціації щавлевої кислоти за даної температури дорівнюють:  $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> і  $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

29. Загальні константи дисоціації ортофосфорної кислоти H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> за 298 К у водних розчинах такі:  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$  моль/дм<sup>3</sup>. Визначте рН розчину із загальною концентрацією розчиненої речовини: а) 0,01 моль/дм<sup>3</sup> тринатрійфосфату; б) 0,01 моль/дм<sup>3</sup> гідрофосфату натрію; в) 0,01 моль/дм<sup>3</sup> дигідрофосфату натрію; г) 0,01 моль/дм<sup>3</sup> ортофосфорної кислоти.

30. Іон піридинію C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH<sup>+</sup> є спряженою кислотою піридину C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Загальна константа кислотної дисоціації іона піридинію у воді за 298 К і відповідає  $pK_{a,pyH^+} = 5,22$ . Для оцтової кислоти у воді за даної температури  $pK_{a,HOAc} = 4,76$ . Розрахуйте рН розчину, який містить: а) 0,1 моль/дм<sup>3</sup> ацетату піридину; б) 0,01 моль/дм<sup>3</sup> хлориду піридину і 0,1 моль/дм<sup>3</sup> ацетату натрію.

31. Розрахуйте рН водного розчину (298 К), в якому загальна концентрація оцтової кислоти й ацетату натрію рівні. Загальна константа кислотної дисоціації оцтової кислоти у воді за 298 К дорівнює  $1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

32. Скільки гідросульфату натрію необхідно розчинити у воді для отримання 1,00 дм<sup>3</sup> розчину з рН = 2,00 за 298 К? Константи кислотної дисоціації сірчаної кислоти за даної температури такі:  $K_1 = 50$  моль/дм<sup>3</sup> і  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

33. Величина  $K_a$  для іона амонію у воді за 298 К дорівнює  $5,7 \cdot 10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>.

а) Скільки твердого гідроксиду натрію необхідно додати до 1 дм<sup>3</sup> 0,1 М розчину хлориду амонію, щоб отримати буферний розчин з рН = 9,7?

б) Яка буферна ємність отриманого розчину?

34. Якщо добуток розчинності сульфідку купрум (II) дорівнює  $6 \cdot 10^{-36}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>, а константи кислотної дисоціації сірководневої кислоти  $K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup> і  $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$  моль/дм<sup>3</sup>, то яка розчинність CuS: а) у чистій воді; б) у 0,1 М розчину хлорної кислоти?

Можливим утворенням іонної пари  $\text{Cu}^{2+}\text{S}^{2-}$  знехтуйте.

35. Добуток розчинності гідроксиду берилію  $\text{Be}(\text{OH})_2$  у воді за 298 К дорівнює  $7 \cdot 10^{-22}$  М, а загальна константа кислотної дисоціації  $\text{BeOH}^+$  дорівнює  $3,2 \cdot 10^{-10}$  М. Визначте розчинність  $\text{Be}(\text{OH})_2$  у воді за 298 К.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Shriver D. F., Atkins P. V. *Inorganic Chemistry*. Oxford: 1999. Vol. 1. 681 p.
2. Строк О. М., Іващенко І. А. Загальна хімія: конспект лекцій. Луцьк: Волинський національний університет імені Лесі Українки, 2020. 166 с.
3. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г. Загальна та неорганічна хімія. Київ: Педагогічна преса, 2002. 765 с.
4. Ткаченко С. В., Грузнова С. В., Замай Ж. В. Загальна та неорганічна хімія Частина 1: навч.-метод. посібник для самостійної та аудиторної роботи здобувачів першого рівня вищої освіти за спеціальністю 226 Фармація, промислова фармація. Чернігів: НУЧК, 2020. 144 с.
5. Загальна хімія: підручник / В. В. Григор'єва та ін.; за ред. О. А. Голуба. Київ: Вища школа, 2019. 471 с.
6. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: навч. посіб. Київ: Знання, 2009. 548 с.
7. Панасенко О. І., Голуб А. М., Андрійко О. О. Неорганічна хімія: підручник. Запоріжжя: Карат, 2016. 462 с.
8. Meites L. *An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics*. Berkeley, USA: Pergamon international library, 2008. 549 p.
9. Soustell M. *Chemical Equilibria*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2015. 188 p.
10. Основи загальної хімії / В. С. Телегус та ін. Львів: Світ, 2000. 424 с.
11. Togni A. Teaching Acid-Base Equilibria by Using Log-log Diagrams: Chemical Education. *Chimia*. 2022. Vol. 76, № 5. P. 481.
12. Chemical speciation models based upon the Pitzer activity coefficient equations, including the propagation of uncertainties. III. Seawater from the freezing point to 45 °C, including acid-base equilibria / S. L. Clegg, J. F. Waters, D. R. Turner, A. G. Dickson. *Marine Chemistry*. 2023. Vol. 250. 104196.
13. Романова Н. С. Загальна та неорганічна хімія. Київ: Вища школа, 2017. 432 с.
14. Thermodynamic modeling and parameter estimability analysis of a wet phosphoric acid process with impurities / I. Bouchkira, S. Benjelloun, L. Khamar, A. M. Latifi. *Fluid Phase Equilibria*. 2023. № 564. 594 p.
15. Pereira R. W., Ramabhadran R. O. Accurate Computation of Aqueous  $pK_a$ s of Biologically Relevant Organic Acids: Overcoming the Challenges Posed by Multiple Conformers, Tautomeric Equilibria, and Disparate Functional Groups with the Fully Black-Box  $pK$ -Yay Method. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2023. Vol. 127, № 43. P. 9121–9138.
16. Wallace M., Abiama N., Chipembere M. Measurement of the  $pK_a$  Values of Organic Molecules in Aqueous–Organic Solvent Mixtures by  $^1\text{H}$  NMR without External Calibrants. *Analytical Chemistry*. 2023. Vol. 95, № 42. P. 15628–15635.

17. Холін Ю. В. Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення в розчинах і на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів. Змістовні моделі, матричні методи і їх додатки. Харків: Фоліо, 2000, 288 с.
18. Newton J. Butler Ionic equilibrium. Massachusetts: 1965, 448 p.

## ДЛЯ ПОДАТОК

---

Навчальне видання

**Розанцев** Георгій Михайлович  
**Радіо** Сергій Вікторович  
**Швед** Олена Миколаївна  
**Книжник** Іван Андрійович

**ХЕМОІНФОРМАТИКА І МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ.  
МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГ У РОЗЧИНІ**

Навчальний посібник

Редактор О. А. Солдатова  
Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 22.12.2025.  
Формат 60×84/16. Папір офсетний.  
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 8,37.  
Тираж 300. Зам. 175.

Донецький національний університет імені Василя Стуса.  
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21.  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру  
серія ДК № 5945 від 15.01.2018