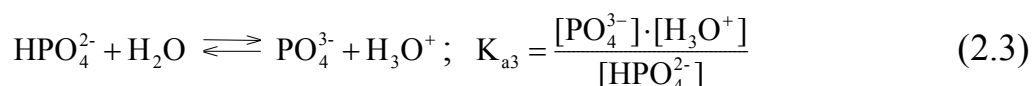
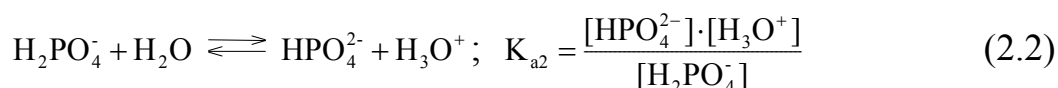
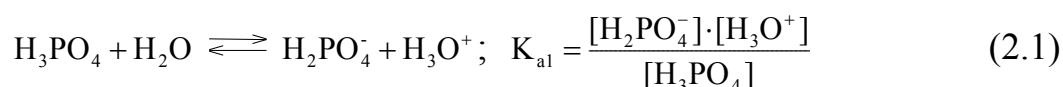


## ТЕМА 2

### Расчет мольных долей частиц в водных растворах кислот, оснований и амфотерных электролитов

#### 2.1. Расчет мольных долей в растворах кислот.

Рассмотрим расчет мольных долей частиц на примере фосфорной кислоты. В водном растворе этой кислоты устанавливаются три равновесия, каждое из которых характеризуется ступенчатой константой кислотной ионизации:



Таким образом, в водном растворе фосфорной кислоты существуют четыре вида частиц: молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , однозарядные анионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , двухзарядные анионы  $\text{HPO}_4^{2-}$  и трехзарядные  $\text{PO}_4^{3-}$ -анионы.

Мольные доли, или функции распределения, каждой из частиц рассчитываются через отношение равновесной концентрации конкретной формы и исходной концентрации кислоты:

$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_{\text{o,H}_3\text{PO}_4}}; \quad \alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_{\text{o,H}_3\text{PO}_4}}; \quad \alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_{\text{o,H}_3\text{PO}_4}}; \quad \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{o,H}_3\text{PO}_4}} \quad (2.4)$$

Выразив из (2.1), (2.2) и (2.3) равновесные концентрации искомых форм через соответствующие константы кислотной ионизации  $K_{ai}$  и  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и, учтя, что  $C_{\text{o,H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^{3-}]$ , получаем аналитические выражения для расчета мольных долей всех фосфор-содержащих частиц:

$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}}; \quad (2.5)$$

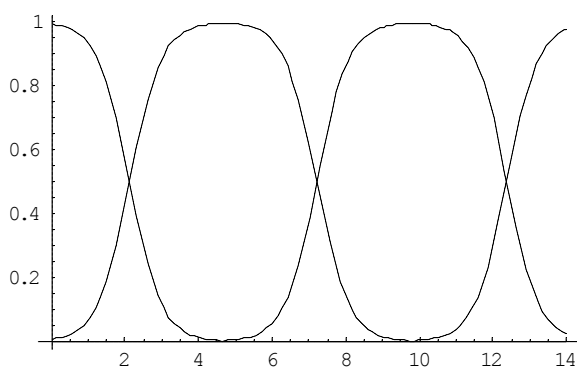
$$\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a2} \cdot K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}}; \quad (2.6)$$

$$\alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}; \quad (2.7)$$

$$\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + 1}; \quad (2.8)$$

Используя возможности СКМ Mathematica, нарисуем графические зависимости мольных долей всех четырех форм фосфорной кислоты от рН водного раствора.

```
Clear [H3O , pH] ;
Ka1 = 7.6 * 10 ^ -3 ;
Ka2 = 6.2 * 10 ^ -8 ;
Ka3 = 4.2 * 10 ^ -13 ;
H3O = 10 ^ -pH ;
alphaH3PO4 = 1 / (Ka1 / H3O + Ka1 * Ka2 / H3O ^ 2 + Ka1 * Ka2 * Ka3 / H3O ^ 3 + 1) ;
alphaH2PO4 = 1 / (H3O / Ka1 + 1 + Ka2 / H3O + Ka2 * Ka3 / H3O ^ 2) ;
alphaHPO4 = 1 / (H3O ^ 2 / Ka1 / Ka2 + H3O / Ka2 + 1 + Ka3 / H3O) ;
alphaPO4 = 1 / (H3O ^ 3 / Ka1 / Ka2 / Ka3 + H3O ^ 2 / Ka2 / Ka3 + H3O / Ka3 + 1) ;
risH3PO4 = Plot [alphaH3PO4 , {pH , 0 , 14}] ;
risH2PO4 = Plot [alphaH2PO4 , {pH , 0 , 14}] ;
risHPO4 = Plot [alphaHPO4 , {pH , 0 , 14}] ;
risPO4 = Plot [alphaPO4 , {pH , 0 , 14}] ;
Show [risH3PO4 , risH2PO4 , risHPO4 , risPO4 ]
```



Out[15]= Graphics -

Как видно из рисунка, мольные доли одно- и двухзарядных фосфат-анионов в зависимости от рН проходят через максимумы. Рассчитаем рН этих максимумов.

Так как в точке максимума первая производная от мольной доли по рН обращается в ноль, то необходимо сначала найти аналитическое выражение производной, приравнять ее к нулю и решить полученное уравнение относительно рН.

Реализуем этот алгоритм расчета в СКМ Mathematica.

```
In[145]:= Clear [H3O , pH] ;
Ka1 = 7.6 * 10 ^ -3 ;
Ka2 = 6.2 * 10 ^ -8 ;
Ka3 = 4.2 * 10 ^ -13 ;
αH2PO4 = 1 / (H3O / Ka1 + 1 + Ka2 / H3O + Ka2 * Ka3 / H3O ^ 2) ;
αHPO4 = 1 / (H3O ^ 2 / Ka1 / Ka2 + H3O / Ka2 + 1 + Ka3 / H3O) ;
DH2PO4 = D [αH2PO4 , H3O] ;
DHPO4 = D [αHPO4 , H3O] ;
NSolve [DH2PO4 == 0 , H3O] ;
Cases [% , {(_ -> _? Positive) ..}] ;
NumberForm [% , 3]
NSolve [DHPO4 == 0 , H3O] ;
Cases [% , {(_ -> _? Positive) ..}] ;
NumberForm [% , 3]
```

```
Out[155]//NumberForm=
{{H3O -> 0.0000217}}
```

```
Out[158]//NumberForm=
{{H3O -> 1.61 * 10^-10}}
```

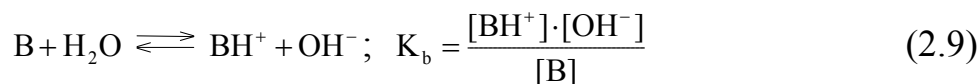
```
In[159]:= pH1 = -Log [10 , 0.0000217] ;
NumberForm [% , 3]
pH2 = -Log [10 , 1.61 * 10^-10] ;
NumberForm [% , 3]
```

```
Out[160]//NumberForm=
4.66
```

```
Out[162]//NumberForm=
9.79
```

## 2.2. Расчет мольных долей в растворах оснований.

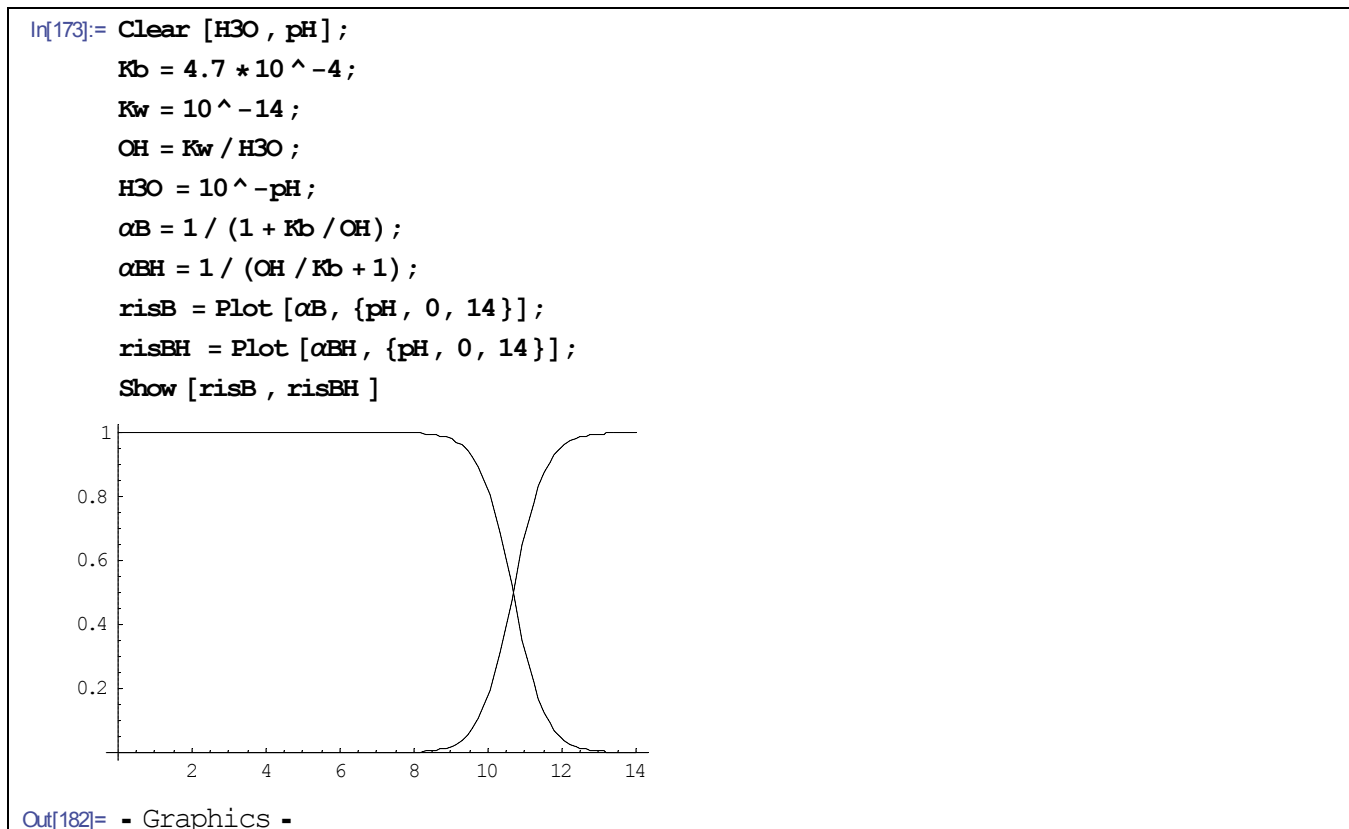
В водном растворе основания В происходит его протонизация и выделяющиеся гидроксил-анионы подщелачивают среду. Основное равновесие имеет вид:



В водном растворе присутствуют две В-содержащие частицы и мольные доли этих частиц можно рассчитать по уравнениям:

$$\alpha_B = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{[\text{OH}^-]}}; \alpha_{\text{BH}^+} = \frac{1}{\frac{[\text{OH}^-]}{K_b} + 1}. \quad (2.10)$$

На примере бутиламина  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  нарисуем график зависимости мольных долей молекулярной (B) и протонированной ( $\text{BH}^+$ )-форм этого основания от pH:

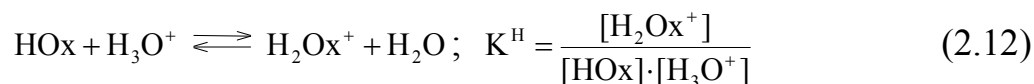
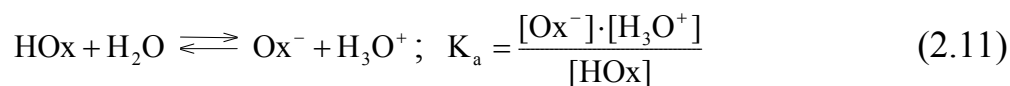


### 2.3. Расчет мольных долей в растворах амфотерных электролитов.

В структуре амфотерных электролитов присутствуют и основные, и кислотные группы и pH водных растворов такого рода электролитов будет определяться значениями pK. Кроме того, для этих электролитов характерна экстремальная зависимость молекулярной формы от pH и часто необходимо рассчитывать pH экстремума, чтобы проводить аналитические операции в оптимальной области кислотности водного раствора.

Рассмотрим расчет мольных долей на примере орто-оксихинолина (НОх).

В молекуле этого органического соединения есть кислотная OH-группа и основной атом азота N. Поэтому в водных растворах орто-оксихинолин может как ионизироваться по OH-группе, так и протонироваться по атому азота.



Если константа кислотной ионизации орто-оксихинолина приведена в справочнике, то константу протонирования необходимо предварительно рассчитать из соотношения:

$$K^H = K_w / K_b \quad (2.13)$$

Константа основной ионизации  $K_b$  приведена в справочнике. Используя условие материального баланса:

$$C_{\text{o,HOx}} = [\text{H}_2\text{Ox}^+] + [\text{HOx}] + [\text{Ox}^-] \quad (2.14)$$

можно вывести следующие уравнения для расчета мольных долей катионной, нейтральной и анионной форм орто-оксихинолина:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{Ox}^+} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_b} + \frac{K_a \cdot [\text{OH}^-]}{K_b \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}}; \quad (2.15)$$

$$\alpha_{\text{HOx}} = \frac{1}{\frac{K_b}{[\text{OH}^-]} + 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}; \quad (2.16)$$

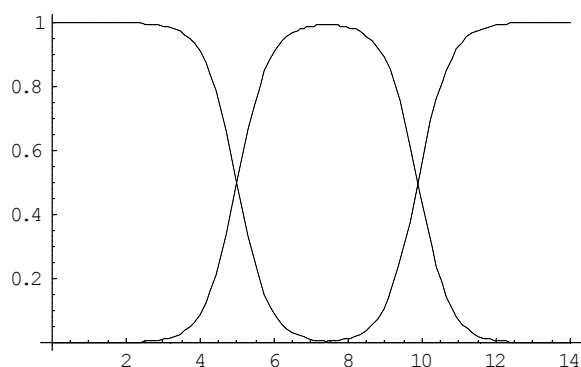
$$\alpha_{\text{Ox}^-} = \frac{1}{\frac{K_b \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \cdot [\text{OH}^-]} + 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} + 1}; \quad (2.17)$$

Нарисуем зависимости мольных долей этих частиц от рН водного раствора.

```

Clear [H3O , OH , pH] ;
Ka = 1.3 * 10 ^ -10 ;
Kb = 10 ^ -9 ;
Kw = 10 ^ -14 ;
OH = Kw / H3O ;
H3O = 10 ^ -pH ;
OH = Kw / H3O ;
αH2Ox = 1 / (1 + OH / Kb + Ka * OH / Kb / H3O) ;
αHOx = 1 / (Kb / OH + 1 + Ka / H3O) ;
αOx = 1 / (Kb * H3O / Ka / OH + H3O / Ka + 1) ;
risH2Ox = Plot [αH2Ox , {pH , 0 , 14}] ;
risHOx = Plot [αHOx , {pH , 0 , 14}] ;
risOx = Plot [αOx , {pH , 0 , 14}] ;
Show [risH2Ox , risHOx , risOx ]

```



Out[90]= - Graphics -

Как видно из рисунка, катионная форма преобладает при  $\text{pH} \leq 3$ , анионная форма – при  $\text{pH} \geq 12$ , а в промежуточной области существуют три формы. Максимум молекулярной формы наблюдается при  $\text{pH} 7,4$ .

Для более точного расчета возьмем производную от  $\alpha_{\text{HOx}}$  по  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , приравняем ее к нулю, решим полученное уравнение относительно  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и рассчитаем  $\text{pH}$ .

```

Clear [H3O , OH , pH] ;
Ka = 1.3 * 10 ^ -10 ;
Kb = 10 ^ -9 ;
Kw = 10 ^ -14 ;
OH = Kw / H3O ;
OH = Kw / H3O ;
 $\alpha_{\text{HOx}} = 1 / (\text{Kb} / \text{OH} + 1 + \text{Ka} / \text{H3O}) ;$ 
NSolve [D [ $\alpha_{\text{HOx}}$  , H3O ] == 0 , H3O ] ;
NumberForm [% , 3]

Out[99]//NumberForm=
{{H3O  $\rightarrow$  -3.61  $\times 10^{-8}$ }, {H3O  $\rightarrow$  3.61  $\times 10^{-8}$ }}

In[100]:= pH = -Log [10 , 3.61 * 10 ^ -8] ;
NumberForm [% , 3]

Out[101]//NumberForm=
7.44

```

Таким образом, графический результат полностью подтвердился теоретическим расчетом.

## Контрольные задания по теме 2

1. Построить зависимости мольных долей всех форм орто-фталевой кислоты от pH. Рассчитать pH максимума мольной доли однозарядных  $\text{HF}^-$  - анионов и численное значение мольной доли.
2. Построить зависимости мольных долей всех форм бензидина от pH. Рассчитать pH максимума мольной доли однозарядных  $\text{HB}^+$  - катионов и численное значение мольной доли.
3. Рассчитайте pH, при котором мольные доли анионной и цвиттер-ионной форм глицина равны. Рассчитайте численное значение мольных долей.  $K_a=1,3 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_b=10^{-9}$ .