

УДК 543:504.064

ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Смалій В. В., Захарова О. І.

RESEARCH ACID-BASE BALANCE IN WATER SOLUTIONS

Smaliy V. V., Zakharova O. I.

Проведено дослідження активності модельного розчину хлоридної кислоти. Виявлено діапазон застосування формул для розрахунку рН середовища з урахуванням автопротолізу розчинника (води) і створено програмне забезпечення для розрахунку рН. Установлено, що для розрахунків рН розведених розчинів (концентрація 10^{-5} моль/л та менше) необхідно враховувати дисоціацію води та інші чинники хімічної рівноваги. Отримані експериментальні дані підтверджують правильність теоретичних розрахунків і коректність роботи створеного програмного забезпечення.

Ключові слова: електроліти, кислоти, основи, рН-метрія, рівновага, програмне забезпечення.

Введення. Вміст кислот як у фізіологічних рідинах, так і в навколишньому середовищі відноситься до факторів, що впливають не тільки на функціонування клітин, а також й на функціонування організму в цілому. Своєчасний та повний контроль за кислотністю ґрунтів є необхідною умовою для забезпечення високих урожаїв. Вирішення багатьох проблем, пов'язаних з охороною навколишнього середовища, потребує знань про вміст кислотних та основних речовин у природних джерелах, дощовій воді та промислових стічних водах підприємств після їх очистки.

Найважливішою кількісною характеристикою кислотності різноманітних об'єктів досліджень є значення рН середовища. У сільському господарстві рН ґрунтів може бути в діапазоні 4,5-10, що є важливим для успішного розвитку рослин; рН людини також може бути в діапазоні 6-8, що є дуже важливим показником стану здоров'я людини, деякі бактерії та віруси мають чутливість до кислотності чи основності вже в діапазоні рН 5-10. Це свідчить про те, що ми часто маємо справу з досить розведеними розчинами кислот чи основ.

Саме для таких концентрацій, як 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} моль/л і виникають проблеми з практичними та теоретичними розрахунками, зокрема коректне визначення рН розчину та розрахунок концентрації кислоти за значенням рН.

Точність розрахунку й визначення рН середовища має суттєвий вплив на якісні показники хімічної, нафтохімічної, фармакологічної, харчової, текстильної галузей виробництва. Створення програмного забезпечення з автоматичним налаштуванням під умови процесу й аналізу є важливим кроком до поєднання всіх можливостей комп'ютерної інженерії й хімічної технології, що зумовить полегшення праці людини, розширення діапазону розрахунків і покращить якість продукції.

Викладення основного матеріалу. Відомо, що водневий показник (рН) обчислюється як негативний (узятий з оберненим знаком) десятковий логарифм активності водневих йонів, вираженої в молях на один літр [1]:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

В розчині сильної одноосновної кислоти для простоти можна прийняти коефіцієнти активності рівними одиниці, тому $a_{H^+} \cong [H^+] = c_{HA}$ і

$$pH = -\lg c_{HA} \quad (1)$$

Цією формулою традиційно користуються для розрахунку рН в розчинах сильних кислот [2]. Якщо за формулою (1) розрахувати рН в діапазоні концентрацій 10^{-9} – 10^{-1} М, отримаємо такі дані (табл. 1, рис. 1).

З наведених даних є очевидним, що формула (1) у розведених розчинах дає некоректні результати. Якщо концентрація йонів $[H^+] < 10^{-5}$ моль/л, необхідно враховувати дисоціацію розчинника (води).

За умов електронейтральності розчину та протонного балансу за кожним компонентом [3] розрахунок рН в розчинах сильних кислот слід проводити за формулою:

$$pH = -\lg \left(\frac{c_{HA} + \sqrt{c_{HA}^2 + 4K_w}}{2} \right) \quad (2)$$

Розрахунки за формулою (2) наведені у таблиці 1 та графічно представлені на рис. 1.

Експериментальне та розрахункове значення рН у модельному розчині хлоридної кислоти

C(HCl), моль/л	$-\log(C)$	рН за формулою (1)	рН за формулою (2)	рН, виміряне рН-метром
10^{-1}	1	1	1,000	1,05
10^{-2}	2	2	2,000	2,01
10^{-3}	3	3	2,999	2,80
10^{-4}	4	4	3,999	4,01
10^{-5}	5	5	4,999	5,00
10^{-6}	6	6	5,996	6,00
10^{-7}	7	7	6,791	6,40
10^{-8}	8	8	6,978	6,60
10^{-9}	9	9	6,998	6,83

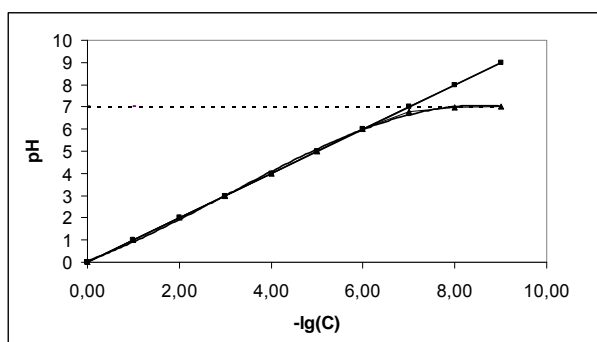


Рис. 1. Залежність від від'ємного логарифма концентрації кислоти в розчині:

■ – за формулою (1); ▲ – за формулою (2)

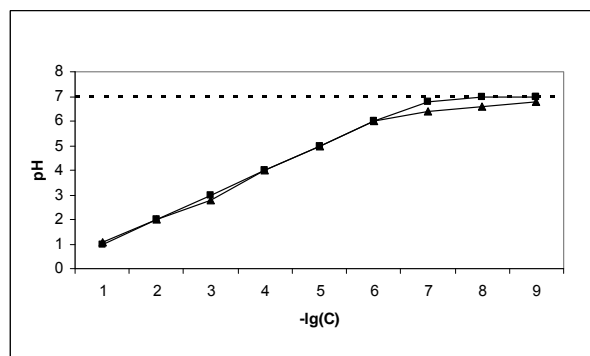


Рис. 3. Залежність рН від логарифма від'ємного концентрації кислоти в розчині

▲ – за даними експерименту; ■ – за формулою (2)

Експериментальна частина. Для підтвердження попередніх розрахунків нами було проведено експериментальне визначення рН розчину хлоридної кислоти в діапазоні концентрацій $C(\text{HCl})=10^{-1}-10^{-9}$ моль/л.

Дослідження проводилися на рН-метрі-мільвольтметрі рН-150МА [4] з використанням підготовленої дистильованої води (Рис. 2).

Дані експерименту, наведені у табл. 1, рис. 3, підтверджують наші попередні розрахунки.

Для слабких кислот, а також для розчинів основ були отримані формули для розрахунку рН, у яких враховується дисоціація розчинника (води) (табл. 2).

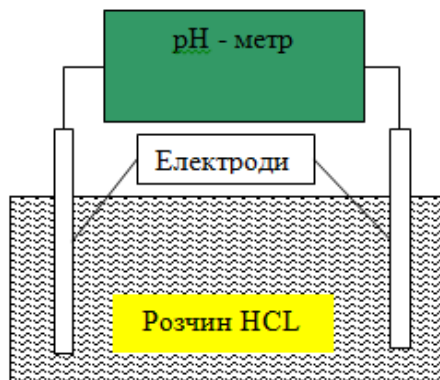


Рис. 2. Експериментальна установка

За умов досить значних концентрацій формули суттєво спрощуються та набувають традиційного вигляду. Але у випадку дуже розбавлених розчинів розрахунки стають складнішими. Ще більш ускладнюються розрахунки для багатокомпонентних систем із широким діапазоном концентрацій компонентів. Тому виникає питання автоматизації та комп'ютеризації рутинних хіміко-аналітичних розрахунків. В літературі [2,5,6] наведено опис таких програм. Для вирішення завдання нашого дослідження ми здійснили спробу створити власне програмне забезпечення в середовищі **Pascal**.

Нами була створена програма "Proton 1" для розрахунку рН водних розчинів сильних та слабких кислот і лугів, що працює в операційних системах "Windows XP", "Windows 7".

Програма написана з застосуванням об'єктно-орієнтованого програмування в середовищі розробки Pascal.

Фізико-хімічна частина програми включає в себе формули для розрахунку рН водних розчинів слабких та сильних кислот і основ, а також логічне знаходження відповідного індикатора переходу для розрахованого в даному випадку рН середовища.

Інтерфейс програми містить діалогове вікно у форматі питання-відповідь. Для розрахунків необхідно повідомити якісну складову задачі й ввести необхідні дані у відповідні поля.

Таблиця 2

Формули для розрахунку рН

Електроліт		Без урахування дисоціації води	З урахуванням дисоціації води
Кислота	Сильна	$pH = -lg c_{HA}$	$pH = -lg \left(\frac{c_{HA} + \sqrt{c_{HA}^2 + 4K_{IV}}}{2} \right)$
	Слабка	$pH = 1/2 pK_a - 1/2 lg c_{HA}$	$pH = -lg \left(\frac{\sqrt{K_a c_{HA}} + \sqrt{K_a c_{HA} + 4K_{IV}}}{2} \right)$
Основа	Сильна	$pH = 14 + lg c_B$	$pH = 14 + lg \left(\frac{c_B + \sqrt{c_B^2 + 4K_{IV}}}{2} \right)$
	Слабка	$pH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 lg c_B$	$pH = 14 + lg \left(\frac{\sqrt{K_b c_B} + \sqrt{K_b c_B + 4K_{IV}}}{2} \right)$

Приклад розрахунку представлено на рис. 4.

```

else
pH:=- (ln(0.5*(sqrt(Kd*C)+sqrt(Kd*C+4*0.000000000000001)))/ln(10));
if d='луг' then pH:=14-pH;
if a='так' then begin
if pH>1.2 then b:='тимоловий блакитний, забарвлення: червоне->жовте';
if pH<2 then b:='тимоловий червоний, забарвлення: безбарвне->жовте';
кислота/луг?
луг
введіть концентрацію C
0.001
введіть константу дисоціації Kd
0.001
підібрати індикатор?
так
pH=11.0000
індикатор: фенолфталеїн, забарвлення: безбарвне->червоне
розрахувати концентрацію речовини розчину, що титрується?
так
введіть значення об'єму титранту
14
введіть значення концентрації титранту
0.01
введіть об'єм титруемого розчину
25
с(р-ну)=0.0056
розрахувати об'єм титранту?
так
введіть об'єм титрованого розчину
25
введіть концентрацію титранту
0.01
v=2.5000
    
```

Рис. 4. Зображення елемента коду програми

Створена нами програма виконує:

- розрахунок рН сильних та слабких кислот та основ;
- підбір індикатора [7] з урахуванням рН **переходу** в точці еквівалентності;
- аналітичні розрахунки, що пов'язані з титриметричним методом аналізу.

Окрім використання для розрахунку рН програму доцільно використовувати у навчальному процесі при вивченні кислотно-основних рівноваг у розчинах.

Висновки. Шляхом експериментальних дослідів та теоретичних розрахунків нами було встановлено, що використання спрощених або традиційних формул для розрахунку рН розчинів кислот (основ) є коректним лише в тому випадку, якщо концентрація розчиненої речовини більша за 10⁻⁵ моль/л.

Для розрахунку рН в розведених розчинах експериментально доведено коректність використання формули з урахуванням дисоціації розчинника (води).

Проведена комп'ютеризація розрахунків.

Створено розрахункове програмне забезпечення та проведено його налагодження.

Таким чином, на прикладі кислотно-основних рівноваг у водних розчинах нами зроблені перші кроки на шляху вивчення більш складних рівноважних систем.

Робота виконана на кафедрі загальної та фізичної хімії Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Література

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. / Бейтс Р. ; пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского и М. М. Шульца. – 2-е изд. – Л.: Химия. 1972. – 400 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 1. титриметрический и гравиметрический методы анализа. – 2-е издание / В. П. Васильев. – М.: Дрофа. 2002. – 368 с.
3. Хартли Ф. Равновесия в растворах / Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. – М., 1983. – 360 с.
4. Мудров А. Е. Численные методы для ПО на языках Бейсик, Фортран и Паскаль / Мудров А. Е. – Томск, 1991. – 272 с.
5. Тессам А. Б. Программа «Acid-base calculator» для расчета кислотно-основных равновесий в водных растворах / Тессам А. Б., Иванов А. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 1. – С. 19-22.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю. Ю. – М., 1989. – 448 с.

References

1. Bejts R. Opredelenie rN. Teorija i praktika. / Bejts R. ; per. s angl. pod red. B. P. Nikol'skogo i M. M. Shul'ca. - 2-e izd. — L.: Himija. 1972. – 400 s.
2. Vasil'ev V. P.. Analiticheskaja himija. Kniga 1. titrimetricheskij i gravimetricheskij metody analiza. – 2-e izdanie / V. P. Vasil'ev. – M.: Drofa. 2002. – 368 s.

- Hartli F. Ravnovesija v rastvorah / Hartli F., Berges K., Olkok R. – М., 1983. – 360 s.
- Mudrov A. E. Chislennye metody dlja PO na jazykah Bejsik, Fortran i Paskal' / Mudrov A. E. – Tomsk, 1991. – 272 s.
- Tessam A. B. Programma «Acid-base calculator» dlja rascheta kislotno-osnovnyh ravnovesij v vodnyh rastvorah / Tessam A. B., Ivanov A. V. // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Himija. – 2001. – Т. 42, № 1. – S. 19-22.
- Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii / Lur'e Ju. Ju. – М., 1989. – 448 s.

Смалій В. В., Захарова О. И. Исследование кислотно-основных равновесий в водных растворах

Проведено исследование активности модельного раствора соляной кислоты. Выявлен диапазон применения формул для расчета рН среды с учетом автопротолиза растворителя (воды) и создано программное обеспечение для расчета рН. Установлено, что для расчетов рН разбавленных растворов (концентрация 10^{-5} моль/л и меньше) необходимо учитывать диссоциацию воды и другие факторы химического равновесия. Полученные экспериментальные данные подтверждают правильность теоретических расчетов и корректность работы созданного программного обеспечения.

Ключевые слова: электролиты, кислоты, основания, рН-метрия, равновесие, программное обеспечение.

Smaliy V. V., Zakharova O. I. Investigation of acid-base Equilibria in Aqueous Solutions

The study of activity of model solution of hydrochloric acid. Identified the range of application of the formulas to calculate the pH of the medium taking into account autoprotolysis solvent (water), created software for calculus of pH. It was established that for the calculation of pH of dilute solutions (concentration of 10^{-5} mol/L or less) should take into account the dissociation of water and other factors of chemical equilibrium. The experimental data confirm the validity of the theoretical calculations and the correctness of the created software.

Keywords: electrolytes, acids, bases, pH-metry, balance software.

Смалій Василь Вікторович – студент групи ХТ-13д, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В. Даля (м. Северодонецьк). vasjafiz@gmail.com

Захарова Ольга Іванівна – к.х.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені В. Даля (м. Северодонецьк). gubej10@gmail.com

Рецензент: Захаров І. І. - д. х. н., професор.

Стаття подана 01.10.2014