

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-355-88>

УДК 66.0(0.75)

СУПРУНЧУК ВОЛОДИМИР

КПІ ім. Ігоря СІКОРСЬКОГО

<https://orcid.org/0000-0002-1148-6451>

e-mail: olenaivanyuk@ukr.net

ІВАНЮК ОЛЕНА

КПІ ім. Ігоря СІКОРСЬКОГО

<https://orcid.org/0000-0003-4112-837x>

e-mail: olenaivanyuk@ukr.net

АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКІВ РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Технологічні процеси, які ґрунтуються на використанні водних розчинів слабких електролітів потребують обґрунтування технологічних режимів, де іонно-молекулярний склад розчинів є фактором, який обумовлює раціональний режим проведення процесу.

Прикладною задачею та основною алгоритму розрахунку іонно-молекулярного складу є використання величин констант іонізації слабких кислот та основ, які наведені в довідковій та періодичній науково-технічній літературі.

Алгоритми розрахунків, що представлені у статті ґрунтуються на таких умовах: умова рівноваги у розчинах, що фактично є умовою існування констант іонізації слабких кислот і основ; умова балансу за центральним атомом (це атом, що визначає основні властивості речовини, до прикладу для фосфатної кислоти це є атом фосфору Р); умова балансу за іоном гідроксонію(гідроксонію).

З використанням запропонованих умов та моделювання рівноважних процесів в розчинах слабких електролітів виведено формули для обчислення іонно-молекулярного складу розчинів слабких одно- та багато-основних кислот та одно- та багато-кислотних основ.

-умова рівноваги є основою для розробки алгоритмів розрахунків;

- умова балансу за центральним атомом забезпечує та обґрунтовує розрахунок рівноважної молярної концентрації часток різної протонізації для слабких кислот та різної кислотності для розчинів основ при примусово встановленому та контрольованому значенні рН або рОН. Показано, що використання загального підходу у розробленому алгоритмі розрахунків дозволяє вивести формули визначення рівноважних концентрацій для систем будь якого іонного складу, що спрощує проведення та регулювання режимів при проведенні будь якого технологічного процесу в хімічній технології.

Ключові слова: алгоритми розрахунків, іонний склад розчинів, слабкі електроліти, умова рівноваги, умова балансу за центральним атомом, константи іонізації.

SUPRUNCHUK VOLODYMYR

IVANYUK OLENA

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

ALGORITHMS FOR CALCULATING EQUILIBRIUM IN SOLUTIONS OF WEAK ELECTROLYTES

Technological processes based on the use of aqueous solutions of weak electrolytes require justification of technological regimes, where the ionic-molecular composition of solutions is a factor that determines the rational regime of the process.

The applied problem and the main in algorithm for calculating the ionic-molecular composition is the use of the values of the ionization constants of weak acids and bases, which are given in the reference and periodic scientific and technical literature.

The calculation algorithms presented in the article are based on the following conditions: the condition of equilibrium in solutions, which is actually a condition for the existence of ionization constants of weak acids and bases; the condition of balance over the central atom (this is the atom that determines the main properties of the substance, for example, for phosphoric acid this is the phosphorus atom P); the condition of balance over the hydrogen (hydroxonium) ion.

Using the proposed conditions and modeling of equilibrium processes in solutions of weak electrolytes, formulas were derived for calculating the ionic-molecular composition of solutions of weak mono- and polybasic acids and mono- and polyacidic bases.

-the equilibrium condition is the basis for the development of calculation algorithms;

- the balance condition for the central atom provides and justifies the calculation of the equilibrium molar concentration of particles of different protonation for weak acids and different acidity for base solutions at a forcibly set and controlled pH or pOH value. It is shown that the use of a general approach in the developed calculation algorithm allows deriving formulas for determining equilibrium concentrations for systems of any ionic composition, which simplifies the implementation and regulation of modes when carrying out any technological process in chemical technology.

Keywords: calculation algorithms, ionic composition of solutions, weak electrolytes, equilibrium condition, balance condition for the central atom, ionization constants.

Стаття надійшла до редакції / Received 29.05.2025

Прийнята до друку / Accepted 26.06.2025

Постановка проблеми

Деякі хіміко-технологічні процеси, до прикладу, багатотоннажне виробництво фосфатних добрив з участю багато основної фосфатної кислоти, ґрунтуються на реакціях, які протікають в розчинах електролітів, де основна конденсована фаза вода відіграє роль середовища, в якому відбувається всі перетворення речовин-компонентів технологічного процесу.

В таких випадках, у відповідності з теоретичними основами розчинів-електролітів використовуються величини, такі як константи дисоціації (іонізації) слабкої кислоти [1-2], добуток розчинності тощо, які по суті своїй є константами рівноваги, і можуть бути використані для обґрунтування технологічних режимів процесу, складу розчину, pH тощо.

Обчислення іонно-молекулярного складу кислот і основ та їх солей доцільно використовувати алгоритм, який ґрунтується на декількох умовах: умова рівноваги у розчинах, умова балансу за центральним атомом (це атом, який визначає властивості речовини. До прикладу, для фосфатовмісної системи це буде атом фосфору, який входить у всі фосфоровмісні частки H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), умова балансу за іоном гідрогену (гідроксонію).

Окрім того, в хімічній технології існують багатотоннажні виробництва, які ґрунтуються на переведенні в більш розчинну форму природні малорозчинні мінерали, такі, як виробництво фосфатовмісних мінеральних добрив. Існують такі процеси, в яких необхідно видаляти з розчину в тверду фазу деякі іони, до прикладу, при пом'якшенні природної води за рахунок видалення з води іонів жорсткості Ca^{+2} , Mg^{+2} у малорозчинних сполуках кальцію карбонату або кальцію фосфату.

Для обґрунтування технологічних режимів таких процесів необхідно виявити умови (дозу реагентів, pH середовища тощо) збільшення або зменшення розчинності речовин, які можуть бути виявлені з використанням поняття *добутку розчинності* (ДР). Значення добутку розчинності та іонізації кислот та основ наведено для достатньо великого масиву малорозчинних речовин (в основному солей та гідроксидів) в довідковій та періодичній науково-технічній літературі [1-2].

Аналіз досліджень та публікацій

Публікацій в науково-технічній та періодичній літературі на тему розробки алгоритмів розрахунків в розчинах слабких електролітів не виявлено.

Мета і задачі дослідження

Для обґрунтування технологічних режимів процесів, які відбуваються в розчинах, використовуються індивідуальні властивості сировинних та цільових компонентів реакційних сумішей: розчинність компонентів, значення констант іонізації речовин слабких електролітів, pH середовища, іонно-молекулярний склад розчинів тощо.

Метою роботи є: розробка алгоритмів розрахунку іонно-молекулярного складу розчинів слабких кислот та основ для обґрунтування технологічних режимів процесів виробництва хімічної продукції з використанням водних розчинів.

Основний матеріал і результати дослідження

Для кількісних розрахунків технологічних процесів, що ґрунтуються на використанні розчинів переважно використовуються молярна концентрація. Найбільш досліджені та використовуються в хіміко-технологічних процесах водні розчини. Розглянемо використання зазначених вище умов для розрахунку складу розчину слабого електроліту та pH розчину

Умова рівноваги постулює існування констант іонізації слабких моно- та багатоосновних кислот та моно- та багатоосновних основ, експериментальне виявлення яких наведено в довідковій літературі. Наведено розрахунки для ідеальних розчинів без врахування коефіцієнтів активності у реальних розчинах. $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$. В квадратних дужках записують рівноважну молярну концентрацію іонів, що утворилися в результаті процесу розчинення та подальшої дисоціації.

-одноосновні кислоти HA_1 (фтороводнева кислота HF, ацетатна кислота CH_3COOH тощо)

Іонізація в заданому розчині: $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$;

Умова рівноваги: $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}_1]}$

- двоосновні кислоти H_2A (карбонатна H_2CO_3 , сульфатна H_2SO_4 , щавелева $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ тощо)

Іонізація у воді: 1) $\text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HA}^-$; 2) $\text{HA}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$;

Умова рівноваги: $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$; $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$

-триосновні кислоти H_3A (ортофосфатна H_3PO_4 , лимонна $\text{C}_3\text{OH}_5(\text{COOH})_3$ тощо)

Іонізація у воді: 1) $\text{H}_3\text{A} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{A}^-$; 2) $\text{H}_2\text{A}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HA}^{2-}$; 3) $\text{HA}^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^{3-}$;

Умова рівноваги: $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$; $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]}$ $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}$

- однокислотні основи KOH (амонію гідроксид NH_4OH , гідразин $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$ тощо)

Іонізація у воді: $\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

Умова рівноваги: $K_1 = \frac{[\text{K}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KOH}]}$

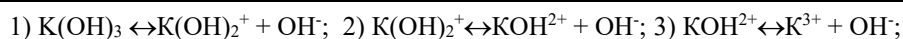
- двоосновні основи $\text{K}(\text{OH})_2$ (цинку гідроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ тощо)

Іонізація у воді у межах розчинності важкорозчинної основи:

1) $\text{K}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{KOH}^+ + \text{OH}^-$; 2) $\text{KOH}^+ \leftrightarrow \text{K}^{2+} + \text{OH}^-$;

Умова рівноваги: $K_1 = \frac{[\text{KOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{K}(\text{OH})_2]}$; $K_2 = \frac{[\text{K}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{KOH}^+]}$

-триосновні основи $\text{K}(\text{OH})_3$ (алюмінію гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ тощо)



$$\text{Умова рівноваги: } K_1 = \frac{[\text{K}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{K}(\text{OH})_3]}; \quad K_2 = \frac{[\text{KOH}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{K}(\text{OH})_2^+]}; \quad K_3 = \frac{[\text{K}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{KOH}^{2+}]}.$$

Умова балансу за центральним атомом. Центральний атом це хімічний елемент, який визначає привалюючі властивості сполук, до прикладу, ортофосфатна кислота H_3PO_4 – центральний атом - це атом фосфору, алюмінію гідроксид – центральний атом алюмінію.

Умова балансу за центральним атомом дозволяє обчислити іонно-молекулярний склад у випадку промислово встановленого (та контрольованого) за допомогою сильної кислоти або сильної основи (лугу) значення рН (рОН) розчину. При цьому утворюються кислі або основні солі різного складу та розчинності, що може призводити до утворення осадів або навпаки до підвищення концентрації розчинів, якщо система містить необхідні інгредієнти в твердій фазі. Наведений метод розрахунку наведений тільки для гомогенних систем.

Умову балансу балансу за центральним атомом для слабких кислоти можна сформулювати наступним чином: Сума молярних концентрацій слабкої кислоти та її розчинних солей у вихідному розчині розподіляється між частками різної протонізації у відповідності із значенням констант іонізації кислот або основ наведених в умовах рівноваги.

Виведення розрахункових формул з метою більшої наглядності виконано з використанням конкретних кислот або основ.

- Одноосновні кислоти (фторидна кислота HF)

Центральний атом – атом фтору F. При розчиненні у воді в розчині з концентрацією $C(\text{HF}) = C_K$, моль/л утворює рівноважні концентрації $[\text{HF}]$ та $[\text{F}^-]$. За умовою балансу за центральним атомом:

$$C_K = [\text{HF}] + [\text{F}^-].$$

Розрахункові формули для $[\text{HF}]$ та $[\text{F}^-]$ з використанням умови рівноваги можна вивести за таким алгоритмом:

$$C_K = [\text{HF}] + \frac{K_1[\text{HF}]}{[\text{H}^+]} = [\text{HF}] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{HF}] \left(\frac{[\text{H}^+] + K_1}{[\text{H}^+]} \right);$$

$$[\text{HF}] = \frac{C_K [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1};$$

Для обчислення рівноважної концентрації $[\text{F}^-]$ трансформуємо умову балансу за центральним атомом відносно $[\text{F}^-]$: $C_K = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$.

За умовою рівноваги:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \text{відповідно} \quad [\text{HF}] = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_1}$$

Підставимо у вираз умови балансу за центральним атомом

$$C_K = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_1} + [\text{F}^-] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right) = [\text{F}^-] \left(\frac{K_1 + [\text{H}^+]}{K_1} \right);$$

$$[\text{F}^-] = \frac{C_K K_1}{[\text{H}^+] + K_1}.$$

Використовуючи сильні луги NaOH або KOH можна змінювати рН середовища і контролювати його за допомогою водневого електрода та обчислювати рівноважні молярні концентрації $[\text{HF}]$ та $[\text{F}^-]$ в залежності від рН розчину та концентрації вихідного розчину кислоти.

-Двоосновні кислоти (карбонатна кислота H_2CO_3)

Центральний атом – атом С. Незважаючи на специфічні властивості карбонатна кислота вибрана для виведення розрахункових формул, приймаючи до уваги її важливість у промисловому процесі виробництва соди.

Іонізація у воді; 1) $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$; 2) $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

$$\text{Умова рівноваги: } K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Умова балансу за центральним атомом. Прийемо до уваги специфічні властивості карбонатної кислоти:

1. Незначна концентрація карбонатної кислоти у водному розчині, яка визначається законом Генрі завдяки малому значенню коефіцієнту пропорційності карбонатної кислоти

$$x_i = \frac{P_i}{K_i},$$

де x_i – молярна частка (масова або молярна концентрація) речовини-газу в розчині;

K_i – коефіцієнт пропорційності (коефіцієнт Генрі), г/г(H_2O) або г/моль;

P_i – рівноважний парціальний тиск речовини-газу над розчином, Па

2. Суттєва розчинність калієвих або натрієвих солей карбонатної кислоти, яка дозволяє в якості вихідних розчинів використовувати розчини зазначених солей. Тобто зміну рН розчину проводити від менших значень до більших за допомогою сильної кислоти, до прикладу, HCl. Але це принципової ролі у використанні умови за центральним атомом для виведення розрахункових рівнянь не відіграє.

Позначимо концентрацію вихідного розчину C (K_2CO_3 або Na_2CO_3) = C_C , моль/л, тому

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

Використовуючи умову рівноваги карбонатної кислоти виведемо розрахункове рівняння для визначення рівноважної концентрації кислоти, гідрокарбонат аніона та карбонат аніона.

Для обчислення $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ виразимо її через $[\text{HCO}_3^-]$ та $[\text{CO}_3^{2-}]$.

$$C_K = [H_2CO_3] + \frac{K_1 \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_2CO_3]}{[H^+]^2};$$

$$C_K = [H_2CO_3] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right);$$

$$[H_2CO_3] = \frac{C_K [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}.$$

При досягненні рівноважної концентрації $[H_2CO_3]$ значення обумовленого законом Генрі відбувається реакція розкладу H_2CO_3 до CO_2 , в результаті вихідні карбонати (C_C) конвертують з виділенням CO_2 з розчинну:



тому для $[H_2CO_3]$ необхідно використовувати концентрацію C_K , яка утворилась при виділенні CO_2 у відповідності з законом Генрі.

Для обчислення $[HCO_3^-]$ виразимо її з використанням умови рівноваги через $[H_2CO_3]$ та $[CO_3^{2-}]$.

$$C_C = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} - [HCO_3^-] + \frac{K_2 [HCO_3^-]}{[H^+]};$$

$$C_C = [HCO_3^-] \left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} \right) = \frac{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}{K_1 [H^+]};$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_C K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}.$$

Для обчислення рівноважної концентрації карбонат аніонів CO_3^{2-} виразимо її через $[H_2CO_3]$ та $[HCO_3^-]$ з використанням умови рівноваги.

$$C_C = \frac{[H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[H^+] [CO_3^{2-}]}{K_2} + [CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{K_1 [H^+]}{K_2} + 1 \right);$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C_C K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}.$$

Змінюючи рН середовище за допомогою сильної кислоти та контролюючи його значення можна обчислити рівноважні концентрації частинок в розчині, що з'являються при іонізації.

-Триосновні кислоти (фосфатна кислота H_3PO_4)

Центральний атом – атом Р

Розглянемо вихідний розчин, який містить сумісно ортофосфатну кислоту та її солі, до прикладу, $(H_3PO_4 + K_3PO_4) \cdot H_2O$. Задамо $C(H_3PO_4) = C_K$, моль/л. $C(K_3PO_4) = C_C$, моль/л.

Іонізація у водному розчині: 1) $H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$; 2) $H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$; $HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$.

Умова рівноваги в розчині $K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$; $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$; $K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$

Умова балансу за центральним атомом:

$$C_K + C_C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}],$$

Наведені дві умови достатні для обчислення рівноважної концентрації часток в розчині при примусово створеному рН з використанням сильної кислоти або сильного лугу, до прикладу, HCl або KOH .

Зменшення невідомих до однієї, що необхідно для однозначного розв'язання рівняння, виконаємо за допомогою рівнянь наведених в умові рівноваги перетворення для розрахунку $[H_3PO_4]$. Для цього, всі інші

частки розчину необхідно виразити через $[H_3PO_4]$ та константи іонізації K_1, K_2, K_3 .

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_1 [H_3PO_4]}{[H^+]};$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_2 [H_2PO_4^-]}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 [H_3PO_4]}{[H^+]^2};$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_3 [HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 K_3 [H_3PO_4]}{[H^+]^3}.$$

Відповідно:

$$C_K + C_C = \frac{K_1 [H_3PO_4]}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2 [H_3PO_4]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3 [H_3PO_4]}{[H^+]^3};$$

$$C_K + C_C = [H_3PO_4] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3} \right);$$

$$[H_3PO_4] = \frac{(C_K + C_C) [H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3};$$

Рівняння для розрахунку дигідрофосфат аніону за допомогою умови рівноваги виведемо, представивши всі інші частки через $[H_2PO_4^-]$ та констант дисоціації K_1, K_2, K_3 .

$$[H_3PO_4] = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{K_1};$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_2 [H_2PO_4^-]}{[H^+]};$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_3 [HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{K_2 K_3 [H_2PO_4^-]}{[H^+]^2}.$$

Рівняння набуде вигляду:

$$C_K + C_C = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{K_1} + [H_2PO_4^-] + \frac{K_2 [H_2PO_4^-]}{[H^+]} + \frac{K_2 K_3 [H_2PO_4^-]}{[H^+]^2},$$

Винесемо $[H_2PO_4^-]$ за дужки $C_K + C_C = [H_2PO_4^-] \left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{K_2 K_3}{[H^+]^2} \right)$ та приведемо вираз в круглих дужках до загального знаменника $K_1[H^+]$ та упорядкувавши члени одержимо рівняння для обчислення рівноважної концентрації $[H_2PO_4^-]$ задаючи та встановлюючи значення $[H^+]$ розчину.

$$[H_2PO_4^-] = \frac{(C_K + C_C) K_1 [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}.$$

За наведеною методикою можна виявити рівняння також для обчислення рівноважних концентрацій іонів $[HPO_4^{2-}]$ та $[PO_4^{3-}]$.

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{(C_K + C_C) K_1 K_2 [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3};$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{(C_K + C_C) K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}$$

-Однокислотні основи (гідрат аміаку, еквівалентно NH_4OH)

Центральний атом – атом N. Задамо $C_B = C(NH_4OH)$, моль/л

Іонізація у водному розчині: $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Умова рівноваги: $K_{B1} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$

Умова балансу за центральним атомом:

$$C_B = [NH_4^+] + [NH_4OH]$$

З використанням умови рівноваги представимо рівноважну концентрацію $[NH_4^+]$ через $[NH_4OH]$.

$$[NH_4^+] = \frac{K_{B1}[NH_4OH]}{[OH^-]};$$

$$C_B = [NH_4OH] + \frac{K_{B1}[NH_4OH]}{[OH^-]} = [NH_4OH] \left(1 + \frac{K_{B1}}{[OH^-]} \right) = [NH_4OH] \left(\frac{[OH^-] + K_{B1}}{[OH^-]} \right);$$

$$[NH_4OH] = \frac{C_B [OH^-]}{[OH^-] + K_{B1}}.$$

З використанням умови рівноваги представимо рівноважну концентрацію $[NH_4OH]$ через $[NH_4^+]$:

$$[NH_4^+] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_{B1}};$$

Відповідно:

$$C_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_{B1}} + [NH_4^+] = [NH_4^+] \left(\frac{[OH^-]}{K_{B1}} + 1 \right) = [NH_4^+] \left(\frac{[OH^-] + K_{B1}}{K_{B1}} \right);$$

$$[NH_4^+] = \frac{C_B K_{B1}}{[OH^-] + K_{B1}}.$$

За допомогою сильного лугу або кислоти при заданому та контрольованому значенні $[OH^-]$ та заданій концентрації C_B виконується обчислення рівноважних концентрацій $[NH_4^+]$ та $[NH_4OH]$.

-Двокислотні основи (цинку гідроксид $Zn(OH)_2$)

Центральний атом – атом Zn

Всі основи дво- та тривалентних металів мають малу розчинність, тому виведення розрахункових формул стосується тільки розчиненої форми гідроксиду і більш за все необхідне для обчислення гідролізу солей в розчинах.

Іонізація у водному розчині: 1) $Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnOH^+ + OH^-$ 2) $ZnOH^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + OH^-$

Умови рівноваги: $K_{B1} = \frac{[ZnOH^+][OH^-]}{[Zn(OH)_2]}$ $K_{B2} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]}{[ZnOH^+]}$

Умова рівноваги за центральним атомом: позначимо концентрацію вихідного розчину основи, у відповідності з її розчинністю $C_B = C(Zn(OH)_2)$, моль/л

$$C_B = [Zn(OH)_2] + [ZnOH^+] + [Zn^{2+}].$$

З використанням умови рівноваги для обчислення рівноважної концентрації $[Zn(OH)_2]$ виразимо її через $[ZnOH^+]$ та $[Zn^{2+}]$.

$$[ZnOH^+] = \frac{K_{B1}[Zn(OH)_2]}{[OH^-]};$$

$$C_B = [Zn(OH)_2] + \frac{K_{B1}[Zn(OH)_2]}{[OH^-]} + [Zn^{2+}];$$

Якщо позначити $[Zn^{2+}] = \frac{K_{B1}[ZnOH^+]}{[OH^-]}$, а $[ZnOH^+] = \frac{K_{B2}[Zn(OH)_2]}{[OH^-]}$, то рівноважна молярна концентрація іонів цинкудорівнює:

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{B1} \cdot K_{B2} [Zn(OH)_2]}{[OH^-]^2}.$$

Відповідно:

$$C_B = [Zn(OH)_2] + \frac{K_{B1}[Zn(OH)_2]}{[OH^-]} + \frac{K_{B1} \cdot K_{B2} [Zn(OH)_2]}{[OH^-]^2};$$

$$C_B = [Zn(OH)_2] \left(1 + \frac{K_{B1}}{[OH^-]} + \frac{K_{B1} \cdot K_{B2}}{[OH^-]^2} \right) = [Zn(OH)_2] \left(\frac{[OH^-]^2 + K_{B1}[OH^-] + K_{B1} \cdot K_{B2}}{[OH^-]^2} \right);$$

$$[Zn(OH)_2] = \frac{C_B [OH^-]^2}{[OH^-]^2 + K_{B1}[OH^-] + K_{B1} \cdot K_{B2}}.$$

Для виведення рівняння обчислення рівноважної молярної концентрації іонів $[ZnOH^+]$ необхідно з використанням умови рівноваги представити їх через $[Zn(OH)_2]$ та $[Zn^{2+}]$.

Враховуючи умову рівноваги в системі цинку гідроксиду концентрації іонів можна виразити як

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{B2}[\text{ZnOH}^+]}{[\text{OH}^-]} \text{ та } [\text{Zn}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-]}{K_{B1}}$$

тоді зазначення C_B дорівнює:

$$C_B = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-]}{K_{B1}} + [\text{ZnOH}^+] + \frac{K_{B2}[\text{ZnOH}^+]}{[\text{OH}^-]};$$

$$C_B = [\text{ZnOH}^+] \left(\frac{[\text{OH}^-]}{K_{B1}} + 1 + \frac{K_{B2}}{[\text{OH}^-]} \right) = [\text{ZnOH}^+] \left(\frac{[\text{OH}^-]^2 + K_{B1}[\text{OH}^-] + K_{B1} \cdot K_{B2}}{K_{B1}[\text{OH}^-]} \right).$$

$$[\text{ZnOH}^+] = \frac{C_B K_{B1} [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2 + K_{B1}[\text{OH}^-] + K_{B1} \cdot K_{B2}}.$$

Для виведення рівняння обчислення рівноважної молярної концентрації іонів $[\text{Zn}^{2+}]$ необхідно з використанням умови рівноваги представити їх через $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ та $[\text{ZnOH}^+]$:

За умовою рівноваги:

$$[\text{ZnOH}^+] = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}{K_{B2}};$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-]}{K_{B1}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{K_{B1}K_{B2}}$$

відповідно:

$$C_B = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{K_{B1}K_{B2}} + \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}{K_{B2}} + [\text{Zn}^{2+}];$$

$$C_B = [\text{Zn}^{2+}] \left(\frac{[\text{OH}^-]^2}{K_{B1}K_{B2}} + \frac{[\text{OH}^-]}{K_{B2}} + 1 \right) = [\text{Zn}^{2+}] \left(\frac{[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]K_{B1} + K_{B1}K_{B2}}{K_{B1}K_{B2}} \right);$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{C_B K_{B1} K_{B2}}{[\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]K_{B1} + K_{B1}K_{B2}}.$$

За таким алгоритмом можна обчислити рівноважні концентрації інших двокислотних основ.

- Трикислотні основи (алюмінію гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Іонізація у водному розчині: 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$ 2) $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^-$ 3) $\text{Al}(\text{OH})^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$

$$\text{Умови рівноваги: } K_{B1} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_3]} \quad K_{B2} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]} \quad K_{B3} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}$$

Умова рівноваги за центральним атомом: позначимо концентрацію вихідного розчину основи, у відповідності з її розчинністю $C_B = C(\text{Al}(\text{OH})_3)$, моль/л.

$$C_B = [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}^{3+}].$$

Кінцеві формули розрахунку рівноважних молярних концентрацій іонного складу системи алюмінію гідроксиду, що виведені за подібним алгоритмом для одно- та двоосновних основ, мають вигляд:

$$[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{C_B [\text{OH}^-]^3}{[\text{OH}^-]^3 + K_{B1}[\text{OH}^-]^2 + K_{B1} \cdot K_{B2}[\text{OH}^-] + K_{B1} \cdot K_{B2} K_{B3}};$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = \frac{C_B K_{B1} [\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^3 + K_{B1}[\text{OH}^-]^2 + K_{B1} \cdot K_{B2}[\text{OH}^-] + K_{B1} \cdot K_{B2} K_{B3}};$$

$$[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = \frac{C_B K_{B1} K_{B2} [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^3 + K_{B1}[\text{OH}^-]^2 + K_{B1} \cdot K_{B2}[\text{OH}^-] + K_{B1} \cdot K_{B2} K_{B3}};$$

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{C_B K_{B1} K_{B2} K_{B3}}{[\text{OH}^-]^3 + K_{B1}[\text{OH}^-]^2 + K_{B1} \cdot K_{B2}[\text{OH}^-] + K_{B1} \cdot K_{B2} K_{B3}}.$$

Змінюючи рН середовище за допомогою сильної основи (лугу) та контролюючи його значення можна обчислити рівноважні концентрації частинок в розчині, що з'являються при іонізації.

- Умова балансу за іоном гідрогену (гідроксонію) ($[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$)

Для обчислення рівноважного складу розчину, який самочинно встановлюється при розчиненні речовин-електролітів необхідно окрім умов рівноваги та балансу за центральним атомом використовувати також умову балансу за іонами водню (гідроксонію).

$$3C_K + 2C_C = [\text{H}^+] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] - \frac{K_W}{[\text{H}^+]},$$

В лівій частині рівняння наведена кількість іонів водню, яка надана розчину з кислотою та кислотою сіллю. В правій частині рівняння наведена кількість іонів водню, яка витратилась на утворення рівноважної концентрації частинок у розчині. Доданок в правій частині $\frac{K_W}{[\text{H}^+]}$ показує яка кількість моль води дисоціює при значенні $[\text{H}^+]$, що утворилось при самочинному установленні рівноваги в розчині, виражена через іонний добуток води ($K_W = 1 \cdot 10^{-14}$). Рівноважна концентрація $[\text{H}^+]$ характеризується традиційним показником рН розчину.

Формули для обчислення рівноважних концентрацій $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ виведені вище, тому упорядкувавши члени виявимо рівняння для обчислення рівноважної концентрації $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] + \frac{(C_K + C_C) (3[\text{H}^+]^3 + 2K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] - \frac{K_W}{[\text{H}^+]})}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}^+] + K_1K_2K_3} - 3C_K - 2C_C = 0$$

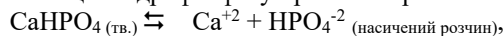
де $[\text{H}^+]$ – це рівноважна концентрація іонів гідрогену (гідроксонію), яка є невідомою величиною рівняння і значення якої виявляється при рішенні рівняння.

Рівноважні значення молярних концентрацій $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ які самочинно утворилися в розчині, обчислюються за відомого значення рН вихідного розчину складу $(C_K + C_C)$.

-Розрахунок розчинності

Розглянемо алгоритм обчислення розчинності в умовах примусового встановлення рН розчину за допомогою сильної кислоти або сильного лугу на прикладі $CaHPO_4$, утвореною сильною основою $Ca(OH)_2$ та слабкою кислотою H_3PO_4 .

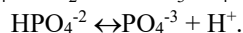
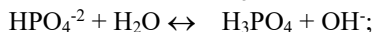
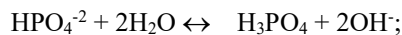
Розчинення твердої фази кальцію гідрофосфату протікає в розчині з дисоціацією солі на іони:



Рівняння добутку розчинності цієї солі ($ДР(CaHPO_4) = ДР$) за означенням ДР матиме вигляд:

$$ДР = [Ca^{+2}] \cdot [HPO_4^{-2}].$$

Представимо рівноважну молярну концентрацію іонів в розчині через розчинність (S), враховуючи, що іон Ca^{+2} , як іон сильної основи в розчині не підлягає гідролізу, а іон HPO_4^{-2} , як іон слабкої кислоти взаємодіє з водою за реакціями:



Міра глибини протікання наведених реакцій залежить від значення констант іонізації K_1 , K_2 , K_3 фосфатної кислоти. В результаті, рівноважні концентрації катіону $[Ca^{+2}]$ та аніонів $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$ та $[H_3PO_4]$ через розчинність кальцію гідро фосфату можуть бути представлені формулами:

$$[Ca^{+2}] = S; S = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

В балансовому рівнянні фосфатовмісних частинок тільки $[HPO_4^{2-}]$ входить до виразу добутку розчинності і його можна обчислити трансформуючи за методикою рівняння:

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{S \cdot K_1 K_2 [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}.$$

В результаті $ДР(CaHPO_4)$ набуває вигляду:

$$ДР = \frac{S^2 \cdot K_1 K_2 [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}.$$

Після упорядкування членів формулу для розрахунку розчинності $CaHPO_4$ можна представити наступним чином:

$$S = \sqrt{\frac{ДР \cdot [H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}{K_1 K_2 [H^+]}}.$$

Регулюючи значення $[H^+]$, тобто рН середовища за допомогою сильної кислоти або сильного лугу можна обчислювати розчинність як функцію рН середовища.

Наведені розрахунки важливі при визначенні дози внесення фосфатовмісного мінерального добрива кальцію гідро фосфату (преципітату) для закислених ґрунтів.

Висновки

Розроблено алгоритми розрахунків іонно-молекулярного складу водних розчинів слабких одно-, дво- та трипротонних кислот та слабких одно-, дво- та три кислотних основ та розчинності твердої фази для умов примусово встановленого та контрольованого рН або рОН в розчині, а також для умов самочинно встановленої рівноваги в розчині.

Зазначимо, що алгоритми необхідні для обґрунтування раціональних технологічних режимів виробництва хімічної продукції та використання їх в умовах перемінного значення рН.

Література

1. Perry's Chemical Engineer's Handbook / [by edition Don W Green and Marry Lee Z. Southard].: Mc Craw-Hill, 2018, -2272 p.
2. Довідник з хімії URL:<https://subject.com.ua/chemistry/tutor/171.html> (дата звернення 09.02.2025)

References

1. Perry's Chemical Engineer's Handbook / [by edition Don W Green and Marry Lee Z. Southard].: Mc Craw-Hill, 2018, -2272 p.
2. Dovidnyk z chimii URL:<https://subject.com.ua/chemistry/tutor/171.html> (data zvernennya 09.02.2025)