

Оригинальная статья / Original article

УДК 543.25:544.355-128

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-393-400>



## Прикладные аспекты кислотно-основных взаимодействий и моделирование равновесных концентраций в двухкомпонентных смесях кислот

© Б.Б. Танганов

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
г. Улан-Удэ, Российская Федерация

**Резюме:** Исследования в области теории и практики водных и неводных растворов сильных и слабых электролитов по-прежнему остаются актуальными. В зарубежной и отечественной литературе есть немало число публикаций по обсуждаемой теме. При этом практически во всех работах кислотно-основные взаимодействия рассматриваются в зависимости от изменения лишь концентрации ионов водорода, в то время как на ионную силу раствора оказывают влияние все присутствующие в системе ионы, концентрация которых переменна в процессе взаимодействия, в частности, при потенциометрическом титровании сильных и слабых электролитов не только в водных, но и в более сложных неводных растворах, значительно отличающихся своими базисными свойствами (диэлектрическая проницаемость, ионное произведение, дипольный момент, вязкость и др.). При исследовании равновесий более приемлема и допустима разработка различных модельных представлений, значительно упрощающих и ускоряющих вычисление и оценку тех или иных свойств рассматриваемых систем. В настоящей работе процессы кислотно-основного взаимодействия представлены в виде базисных уравнений, основанных на законах действующих масс, а также уравнений, выражающих равновесные процессы, ионное произведение растворителя, электронейтральность и материальный баланс в электролитных системах. Приведенные уравнения позволяют учесть влияние концентраций всех заряженных частиц в системе (не только ионов водорода – pH) на ионную силу раствора, коэффициенты активности и, как следствие, на термодинамическую константу диссоциации, а также выразить зависимости равновесных концентраций всех заряженных частиц от кислотности раствора, определяемой потенциометрическим методом, в удобных и объективных логарифмических координатах, дающих возможность оценить концентрации всех частиц в любой момент титрования.

**Ключевые слова:** кислотно-основные взаимодействия, концентрация ионов водорода, модельные представления, логарифмическая диаграмма, нивелирующий растворитель

**Информация о статье:** Дата поступления 24 октября 2019 г.; дата принятия к печати 31 августа 2020 г.; дата онлайн-размещения 30 сентября 2020 г.

**Для цитирования:** Танганов Б.Б. Прикладные аспекты кислотно-основных взаимодействий и моделирование равновесных концентраций в двухкомпонентных смесях кислот. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 3. С. 393–400. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-393-400>

## Applied aspects of acid-base interactions and modelling equilibrium concentrations in two-component acid mixtures

B.B. Tanganov

East Siberian State University of Technology and Management,  
Ulan-Ude, Russian Federation

**Abstract:** Fundamental and applied research into aqueous and non-aqueous solutions of strong and weak electrolytes remains to be highly relevant, which fact is confirmed by a large number of Russian and foreign publications. In almost all such publications, acid-base interactions are considered exclusively with regard to changes in hydrogen ion concentrations. However, the ionic strength of solutions is determined by all ions present in the system, the concentration of which varies during interactions. This is particularly true for potentiometric titration of strong and weak electrolytes not only in aqueous, but also in more complex non-aqueous solutions, which differ significantly in their basic properties (dielectric constant, ionic product, dipole moment, viscosity, etc.). In the study of equilibria, it is more feasible to develop model representations that would

greatly simplify and facilitate the computation and evaluation of certain properties of the system under consideration. In this work, acid-base interactions are presented in the form of equations based on mass action laws and those describing equilibrium processes, solvent ionic product, electroneutrality and material balance in electrolyte systems. The proposed equations consider the effect of the concentrations of all charged particles in the system (not only of hydrogen ions – pH) on the ionic strength of the solution, activity coefficients and, as a consequence, the thermodynamic dissociation constant. In addition, these equations allow the dependence between the equilibrium concentrations of all charged particles and the solution acidity determined by the potentiometric method to be expressed in convenient and objective logarithmic coordinates, thus facilitating estimation of the concentration of all particles at any moment of titration.

**Keywords:** acid-base interactions, hydrogen ion concentration, model representations, logarithmic diagram, levelling solvent

**Information about the article:** Received October 24, 2019; accepted for publication August 31, 2020; available online September 30, 2020.

**For citation:** Tanganov BB. Applied aspects of acid-base interactions and modelling equilibrium concentrations in two-component acid mixtures. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(3):393–400. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-393-400>

## ВВЕДЕНИЕ

Вопросам кислотно-основных взаимодействий посвящено множество статей и монографий, заслушано большое количество сообщений на форумах разного уровня. В большинстве из них (например, [1–4]) обсуждались кислотно-основные равновесия на основе потенциометрических измерений кислотности или щелочности растворов, дающих представление о величинах концентрации лишь ионов водорода с последующим расчетом констант диссоциации [5–9].

Между тем для определения термодинамических констант диссоциации электролитов требуется учет не только концентрации ионов водорода, но и всех заряженных частиц, существенно влияющих на ионную силу всей системы и, как следствие, на количественную характеристику в виде коэффициента активности  $K_{\text{дисс}}^1$  [10–13]. Иногда наблюдалась существенная разница между концентрационной (кажущейся) и более точной термодинамической константой, более приемлемой для теоретических исследований кислотно-основной силы растворов электролитов.

В данной работе изучалось поведение компонентов в нивелирующем растворителе, предложено применение логарифмических диаграмм «рН раствора – величины равновесных концентраций компонентов смеси», позволяющих осуществить экспресс-оценку концентраций всех частиц в кислотно-основной системе. Целью исследования также являлось определение термодинамических констант диссоциации хлороводородной (не соляной) и хлоруксусной кислот с учетом влияния концентраций всех частиц, участвующих в титруемой системе.

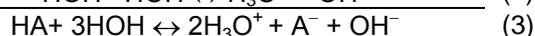
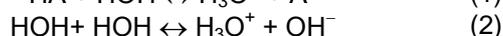
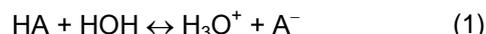
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методы исследования.** Методом потенцио-

метрического титрования построена интегральная кривая смеси хлороводородной и хлоруксусной кислот, соответствующая совместной нейтрализации обеих кислот с константами диссоциации, отличающимися небольшой разницей в показателях термодинамических констант диссоциации  $pK$  ( $\Delta pK < 3$ ). Построена логарифмическая диаграмма для оценки равновесных концентраций частиц в любой точке титрования.

Измерения электродвижущей силы цепи без переноса (ЭДС) и потенциометрическое титрование осуществляли при  $25,0 \pm 0,2$  °C на рН-метре-милливольтметре Metrohm-632 (Швейцария). Проверка водородной ошибки стеклянного электрода в разбавленных и концентрированных растворах сильных и слабых кислот и оснований была проведена ранее.

**Графическое и математическое выражения логарифмических диаграмм.** Рассмотрим пример реакции взаимодействия слабой одноосновной кислоты HA с водой:



В дальнейшем для простоты рассуждений и последующих расчетов ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  обозначим просто как  $\text{H}^+$ .

Для расчета равновесных концентраций необходимо составить систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными:

1. Уравнение, основанное на применении закона действующих масс к диссоциации слабой кислоты (реакция (1)):

$$(\text{C}_{\text{H}^+}) \cdot (\text{C}_{\text{A}^-}) / \text{C}_{\text{HA}} = K_a, \quad (4)$$

где  $K_a$  – константа кислотности слабой кислоты HA;

<sup>1</sup>Albert A., Sergeant E.P. The determination of Ionization constants: a laboratory manual. 3rd Ed. London-New York: Chapman and Hall, 1984. 101 p.

2. Выражение для ионного произведения воды в соответствии с реакцией (2):

$$[C_{H^+}] \cdot [C_{OH^-}] = K_W, \quad (5)$$

где  $K_W$  – константа автопротолиза (ионизации), или ионное произведение воды;

3. Уравнение, полученное исходя из того, что в водных растворах протоны не могут находиться в свободном состоянии и число гидратированных протонов, отданное одноосновными кислотами, равно количеству гидратированных протонов, принятых одноосновными основаниями. Другими словами, суммарные концентрации всех образовавшихся одноосновных кислот и одноосновных оснований этой системы равны между собой. Это отражено в правой части реакции (3), откуда следует

$$C_{H^+} = C_{OH^-} + C_{A^-}; \quad (6)$$

4. Уравнение, основанное на применении закона сохранения масс (материального баланса) к кислоте или основанию соответственно:

$$C_0 = C_{HA} + C_{A^-}, \quad (7)$$

где  $C_0$  – общая концентрация кислоты (или основания). Общая концентрация постоянна при постоянном объеме раствора, это условие обычно хорошо соответствует практике (например, при титровании).

Обычные интегральные кривые титрования, которые могут быть построены при расчетах pH в каждый момент титрования, или другие методы не дают представления о равновесных концентрациях всех частиц, находящихся в титруемом растворе [14–20]. Но для оценки кислотно-основного равновесия (в смесях электролитов) необходимо знать именно эти величины. Такую возможность дают логарифмические диаграммы [21, 22]. Для их построения на оси абсцисс откладывают значения pH, а на оси ординат – значения десятичных логарифмов концентраций всех частиц [23].

На рис. 1 в качестве примера изображена логарифмическая диаграмма, построенная для одноосновной бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  с константой диссоциации  $K_a = 6,46 \cdot 10^{-5}$  ( $pK = 4,19$ ) и общей концентрацией  $C = 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (в последующем для удобства концентрацию будем выражать в более привычных и удобных единицах – моль/л).

На примере диаграммы, изображенной на рис. 1, можно оценить общую концентрацию  $C_0$  в точке, в которой ветвь кривой HA (начало ряда 2), параллельная оси pH, пересекает ось ординат так, что в этой точке  $\lg C = \lg C_0$ .

Силу кислоты, характеризующую константой диссоциации  $K_a$ , определяют по уравнению  $pH = pK_a$ , беря значение pH по параллельной ветви HA, начиная с которого (при одном и том же масштабе по осям абсцисс и ординат) линия

кислоты отклоняется под углом 45° вниз направо, а линия основания под таким же углом – вниз налево (точка пересечения рядов 2 и 3). В этой точке  $C_{HA} = C_{A^-}$ ;  $\lg C_{HA} = \lg C_{A^-} = \lg C_0 - 0,301 = -2,301$ . Получаемые при этом кривые асимптотически приближаются к гиперболам. В областях  $pH < pK_a$  и  $pH > pK_a$  кривые практически совпадают с гиперболами, если они пересекаются в точке с абсциссой  $pK_a$  и ординатой  $\lg C_0 - 0,301$ . При этом  $pH \approx pK_a$ .

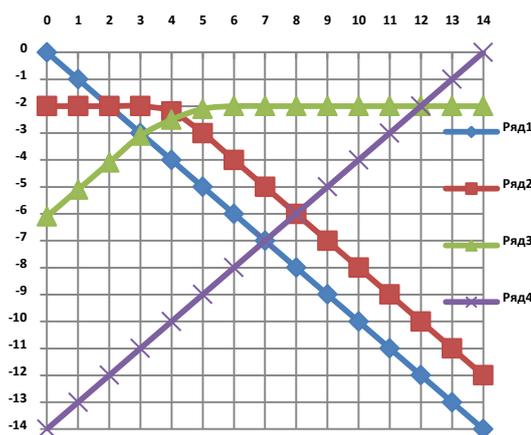


Рис 1. Логарифмическая pH-диаграмма бензойной кислоты:  $K = 6,46 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $pK = 4,19$ ;  $C = 0,01$  моль/л; pH относится к раствору эквимольной смеси бензойной кислоты с бензоатом натрия (ось абсцисс – величины pH; ось ординат – логарифмы концентраций всех равновесных частиц).

Ряд 1 –  $\lg[H^+]$ ;  
 ряд 2 – концентрации  $\lg C_{HA}$ ;  
 ряд 3 – концентрации  $\lg C_{A^-}$ ;  
 ряд 4 – концентрации  $\lg C_{OH^-}$

Fig. 1. Logarithmic pH diagram of benzoic acid:  $K = 6,46 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $pK = 4,19$ ;  $C = 0,01$  mol/l; pH refers to the solution of equimolar mixture of benzoic acid and sodium benzoate (the abscissa axis is the pH value; the ordinate axis is the logarithms of the concentrations of all equilibrium particles).

Row 1 –  $\lg[H^+]$ ;  
 row 2 –  $\lg C_{HA}$  concentrations;  
 row 3 –  $\lg C_{A^-}$  concentrations;  
 row 4 –  $\lg C_{OH^-}$  concentrations

Равенство  $pH = pK_a$  можно показать также из уравнения для константы равновесия процесса диссоциации сильной и слабой кислоты с учетом коэффициентов активности по Дэвису:



$$K_a = [C_{H^+} f_1] \cdot [C_{A^-} f_2] / [C_{HA}]. \quad (7a)$$

Когда  $[C_{HA}] = [C_{A^-}]$ , т.е. оттитрована половина кислоты, расчеты по Дэвису приводят к равенству коэффициентов активности.

Вершины углов диаграммы связаны двумя диагоналями (линиями 1 и 4), описываемыми уравнениями  $\lg C_{H^+} = -pH$  или  $\lg C_{OH^-} = pH - pK_w$ . Они всегда пересекаются в точке нейтральности

$pH = 7$  (независимо от величины  $C_0$  и  $K_a$  для кислот или  $C_0$  и  $K_b$  для оснований).

Логарифмическая диаграмма дает значения равновесных концентраций всех компонентов кислотно-основной системы в зависимости от  $pH$  и этим выгодно отличается от представления интегральной кривой при кислотно-основном титровании.

Кривые (ряды), приведенные на диаграмме  $\lg C - pH$  (см. рис. 1), построены на основании уравнений, в которых концентрации  $C_{HA}$  и  $C_{A^-}$  являются функцией  $pH$ . Эти зависимости выведены комбинированием уравнений (4)–(7). При решении их относительно  $C_{HA}$  и затем относительно  $C_{A^-}$  получаем следующие уравнения:

$$C_{HA} = C_0 C_H^+ / (C_H^+ + K_a) = C_0 / (1 + K_a / C_H^+) = C_0 / [1 + 10^{(pH - pK_a)}]; \quad (8)$$

$$C_{A^-} = C_0 K_a / (C_H^+ + K_a) = C_0 / (1 + C_H^+ / K_a) = C_0 / [1 + 10^{(pK_a - pH)}]. \quad (9)$$

Логарифмирование уравнения (8) приводит к равенству:

$$\lg C_{HA} = \lg C_0 - \lg [1 + 10^{(pH - pK_a)}], \quad (10)$$

а уравнения (9) – к выражению:

$$\lg C_{A^-} = \lg C_0 - \lg [1 + 10^{(pK_a - pH)}]. \quad (11)$$

При графическом изображении этих зависимостей на диаграмме  $\lg C_0 - pH$  получаются сильно растянутые изогнутые линии, представленные на рис. 1. Их можно найти аппроксимацией двух областей каждой кривой. Для кривой  $HA$  (линии кислоты) используют:

а) область  $pH < pK_a$ . При этом условии в уравнении (10) величина  $10^{(pH - pK_a)}$  будет намного меньше 1, откуда для левой ветви кривой

$$\lg C_{HA} = \lg C_0. \quad (12)$$

Это означает, что линия кислоты в области  $pH < pK_a$  параллельна оси  $pH$  и отстоит от нее на расстоянии  $\lg C_0$  (левая часть ряда 2);

б) область  $pH > pK_a$ . В этом случае  $10^{(pH - pK_a)} \gg 1$ , и поэтому из уравнения (10) следует

$$\lg C_{HA} = pK_a - pH + \lg C_0. \quad (13)$$

Эта функция представлена на диаграмме в виде нисходящей под углом  $45^\circ$  кривой (при одинаковом масштабе по осям ординат и абсцисс) (правая часть ряда 2), пересекающей верхнюю кривую (уравнение (10)) при  $pH = pK_a$ ;

в) точку  $pH = pK_a$ . Из уравнений (8) и (9) получаются значащие ординаты (точка пересечения рядов 2 и 3):

$$\lg C_{HA} = \lg C_{A^-} = \lg C_0 - \lg 2 = \lg C_0 - 0,301. \quad (14)$$

Аналогично для линии основания используют:

а) при  $pH < pK_a$  из уравнения (11)  $\lg C_{A^-}$  соответствует

$$\lg C_{A^-} = pH - pK_a + \lg C_0 \quad (15)$$

Уравнение (15) описывает левую прямолинейную ветвь линии основания, восходящую под углом  $45^\circ$ ;

б) область  $pH > pK_a$ . При этом из уравнения (11) получают

$$\lg C_{A^-} = \lg C_0. \quad (16)$$

Уравнение (16) описывает ветвь линии основания, параллельной оси  $pH$  (левая часть ряда 3);

в) точку  $pH = pK_a$ . При этом, как было показано выше,

$$\lg C_{A^-} = \lg C_0 - 0,301. \quad (17)$$

Связь между диаграммами  $\lg C - pH$  и кривыми титрования значительно упрощает построение и анализ кривой титрования.

На рис. 2 показана интегральная кривая титрования водного раствора смеси 0,05 М хлорводородной ( $HA_1$ ) и хлоруксусной ( $HA_2$ ) кислот водным раствором  $KOH$ . Как видно, смесь титруется с одним скачком, соответствующим одновременной нейтрализации обеих кислот. В данном примере вода – нивелирующий растворитель по отношению к рассматриваемой смеси.

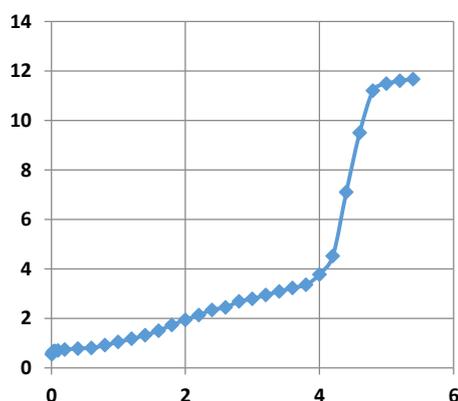
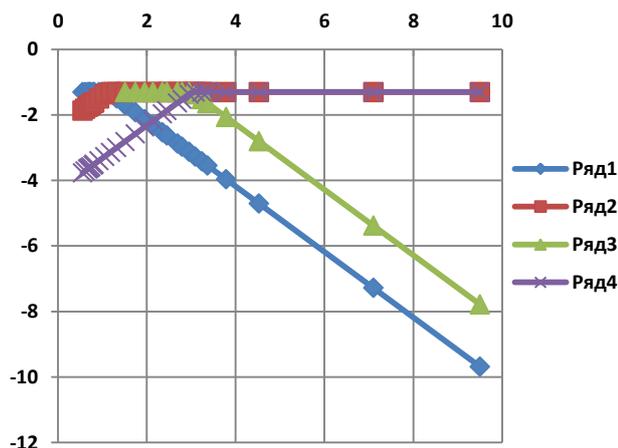


Рис. 2. Интегральная кривая титрования в воде смеси  $HA_1$  и  $HA_2$  кислот водным раствором гидроксида калия (ось абсцисс –  $V$  мл  $KOH$ ; ось ординат –  $pH$  раствора)

Fig. 2. Integral curve of titration in water of a mixture of  $HA_1$  and  $HA_2$  acids with an aqueous solution of potassium hydroxide (abscissa axis –  $KOH$  volume, ml; ordinate axis –  $pH$  of the solution)

На рис. 3 представлена логарифмическая диаграмм на основании расчетных уравнений (10)–(17) для разных участков нейтрализации  $HA_1$  и  $HA_2$ . Так, ряд 1 характеризует ход изменения равновесной концентрации первого компонента  $HA_1$  по уравнениям (12)–(14), ряд 2 соответствует изменению равновесной концентрации сопряженного кислоте основания  $A_1^-$  согласно равенствам (15)–(17). Аналогично, ряду 3 соответствует изменение равновесной концентрации



**Рис. 3.** Логарифмическая pH-диаграмма смеси 0,05 М  $HA_1$  и 0,05 М  $HA_2$ .  $K(HA_1) = 10^{-1}$  моль/л;  $K(HA_2) = 10^{-3}$  моль/л (ось абсцисс – величины pH; ось ординат – логарифмы концентраций всех равновесных частиц).  
 Ряд 1 –  $\lg[HA_1]$ ; ряд 2 –  $\lg C(A_1^-)$ ;  
 ряд 3 –  $\lg C(HA_2)$ ; ряд 4 –  $\lg C(A_2^-)$

**Fig. 3.** Logarithmic pH diagram of a mixture of 0,05 M  $HA_1$  and 0,05 M  $HA_2$ .  $K(HA_1) = 10^{-1}$  mol/l;  $K(HA_2) = 10^{-3}$  mol/l (the abscissa axis is the pH value; the ordinate axis is the logarithms of the concentrations of all equilibrium particles).  
 Row 1 –  $\lg[HA_1]$ ; row 2 –  $\lg C(A_1^-)$ ;  
 row 3 –  $\lg C(HA_2)$ ; row 4 –  $\lg C(A_2^-)$

Некоторые данные потенциметрического титрования смеси  $HA_1$  и  $HA_2$  водным раствором гидроксида калия (столбцы 1, 2), параметры для построения логарифмической диаграммы и расчетов  $pK_1$ ,  $pK_2$  (столбцы 3–11)  
 Data of potentiometric titration of  $HA_1$  and  $HA_2$  mixture with an aqueous solution of potassium hydroxide (columns 1 and 2), parameters for logarithmic chart and calculations of  $pK_1$ ,  $pK_2$  (columns 3–11)

V, мл NaOH	pH	$[H^+]$	$\lg[HA_1]$	$\lg[A_1^-]$	$\lg[HA_2]$	$\lg[A_2^-]$	$I$	$\lg f$	$pK_{HA1}$	$pK_{HA2}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,01	0,55	0,2818	-1,301	-1,871	-1,301	-3,771	0,08254	-0,1198	1,377	3,276
0,02	0,61	0,2454	-1,301	-1,811	-1,301	-3,711	0,08845	-0,1234	1,377	3,276
0,03	0,67	0,2137	-1,301	-1,751	-1,301	-3,651	0,09477	-0,1271	1,377	3,276
0,05	0,69	0,2041	-1,301	-1,731	-1,301	-3,631	0,09698	-0,1284	1,377	3,276
0,1	0,71	0,1949	-1,301	-1,711	-1,301	-3,611	0,09924	-0,1297	1,379	3,279
0,2	0,74	0,1819	-1,301	-1,681	-1,301	-3,581	0,10273	-0,1316	1,383	3,283
0,4	0,79	0,1621	-1,301	-1,631	-1,301	-3,531	0,10881	-0,1349	1,389	3,289
0,6	0,81	0,1548	-1,301	-1,611	-1,301	-3,511	0,11135	-0,1362	1,392	3,292
0,8	0,92	0,1202	-1,301	-1,501	-1,301	-3,401	0,12638	-0,1437	1,406	3,307
1	1,05	0,08912	-1,301	-1,371	-1,301	-3,271	0,14679	-0,1531	1,426	3,326
1,2	1,18	0,06606	-1,361	-1,301	-1,301	-3,141	0,15925	-0,1585	1,437	3,337
1,4	1,32	0,04786	-1,501	-1,301	-1,301	-3,001	0,15968	-0,1587	1,441	3,337
1,6	1,51	0,03090	-1,691	-1,301	-1,301	-2,811	0,16054	-0,1590	1,438	3,338
1,8	1,74	0,01819	-1,921	-1,301	-1,301	-2,581	0,16221	-0,1597	1,439	3,339
2	1,95	0,01122	-2,131	-1,301	-1,301	-2,371	0,16471	-0,1608	1,441	3,342
2,2	2,14	0,00724	-2,321	-1,301	-1,301	-2,181	0,16821	-0,1622	1,444	3,344
2,4	2,35	0,00446	-2,531	-1,301	-1,301	-1,971	0,17420	-0,1646	1,449	3,349
2,6	2,45	0,00354	-2,631	-1,301	-1,301	-1,871	0,17813	-0,1662	1,452	3,352
2,8	2,69	0,00204	-2,871	-1,301	-1,301	-1,631	0,19156	-0,1713	1,462	3,362
3	2,79	0,00162	-2,971	-1,301	-1,301	-1,531	0,19930	-0,1742	1,468	3,368
3,2	2,95	0,00110	-3,131	-1,301	-1,301	-1,371	0,21513	-0,1799	1,479	3,379
3,4	3,09	0,00081	-3,271	-1,301	-1,371	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386
3,6	3,24	0,00057	-3,421	-1,301	-1,521	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386
3,8	3,36	0,00043	-3,541	-1,301	-1,641	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386
4	3,78	0,00016	-3,961	-1,301	-2,061	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386
4,2	4,52	3,02E-05	-4,701	-1,301	-2,801	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386
4,4	7,1	7,943E-08	-7,281	-1,301	-5,381	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386
4,6	9,5	3,162E-10	-9,681	-1,301	-7,781	-1,301	0,22361	-0,1828	1,485	3,386

второго компонента  $HA_2$ , а ряд 4 – изменению равновесной концентрации  $A_2^-$  (сопряженного хлоруксусной кислоте основания  $ClCH_2COO^-$ ).

При сравнении рис. 2 и 3 можно констатировать, что в отличие от интегральной кривой логарифмическая диаграмма намного информативнее, так как имеется возможность оценить равновесные концентрации всех частиц, находящихся в рассматриваемой системе. Диагонали для расчета равновесных концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на графике отсутствуют (они имеются на рис. 1).

В таблице приведены данные потенциметрического титрования смеси HCl и  $ClCH_2COOH$  с концентрациями по 0,05 М водным раствором KOH (в области нейтрализации кислот от 25 до 75%), равновесные концентрации всех частиц системы, ионная сила и коэффициенты активности кислот для оценок термодинамических констант диссоциации компонентов смеси с применением расчетных уравнений (10)–(17) для разных участков нейтрализации  $HA_1$  и  $HA_2$ .

Статистическая обработка величин показателей термодинамических констант диссоциации (столбцы 10 и 11) для 28 точек приводит к следующим результатам:  $pK_{HA1} = 1,443$  и  $pK_{HA2} = 3,344$ .

Как видно из таблицы, равновесные концентрации (столбцы 4–7) значимы и поэтому влияют на величины ионной силы  $I$  (столбец 8), коэффициенты активности  $f$  ионов (столбец 9) и, как следствие, на показатели термодинамических констант диссоциации кислот  $\text{HA}_1$  и  $\text{HA}_2$  (столбцы 10 и 11).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 2, кривая потенциометрического титрования смеси кислот разной силы характеризуется наличием одного скачка pH. Второй скачок отсутствует, так как кислоты характеризуются довольно близкими константами кислотности ( $pK_{\text{HA}_1} = 1,00$  и  $pK_{\text{HA}_2} = 3,00$  [13]). Известно [5, 10], что дифференциация электролитов возможна при отношении показателей констант диссоциации  $K_{\text{HA}_1} / K_{\text{HA}_2} \geq 10^3$ . Поэтому вода в данном случае является нивелирующим растворителем. Более объективные расчеты с учетом всех равновесных частиц в анализируемой системе несколько отличаются от известных в литературе (ср.  $pK_{\text{HCl}} = 1,00$  и  $1,443$ ;  $pK_{\text{ClCH}_2\text{COOH}} = 3,00$  и  $3,344$ ). Вот почему предпочтительно учитывать равновесные концентрации всех частиц в анализируемых растворах для получения термодинамических констант диссоциации компонентов анализируемой системы.

### ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены взаимодействия смеси электролитов в нивелирующем растворителе (вода) на основе законов: действующих масс, ионного произведения растворителя, электронейтральности, сохранения масс (материального баланса). Выведены модельные уравнения для оценки всех равновесных частиц в рассматриваемой

системе.

2. Применение выведенных модельных уравнений состояния ионов и молекул в растворах электролитов приводит к представлению диаграммы зависимости концентраций всех равновесных частиц от pH титруемого раствора в области от 25 до 75% нейтрализации смеси кислот сильным основанием (в буферных областях).

3. В отличие от интегральной кривой, соответствующей совместной нейтрализации обеих кислот, представление процесса в логарифмических координатах приводит к оценке более приемлемых и объективных величин равновесных концентраций всех частиц в титруемой системе, значительно облегчающих расчеты ионных сил, коэффициентов активности, и, как результат, к получению более точных, более обоснованных термодинамических констант диссоциации хлороводородной (не соляной) и хлоруксусной кислот в нивелирующем растворителе – вода.

4. Нейтрализация смеси компонентов, сопровождающаяся наличием одного совместного скачка на интегральной кривой (см. рис. 2), а также диаграмма «отрицательные логарифмы концентраций всех частиц – pH изучаемого раствора» (см. рис. 3) свидетельствуют, что разница в показателях термодинамических констант диссоциации обоих компонентов хлороводородной (на пересечении рядов 1 и 2) и хлоруксусной (пересечение рядов 3 и 4) кислот не достигает 3 (пример:  $\Delta pK = pK_{\text{ClCH}_2\text{COOH}} - pK_{\text{HCl}} = 3,344 - 1,443 = 2,901$ ). Это есть признаки нивелирующего действия растворителя в отношении хлороводородной и хлоруксусной кислот.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Палит Ш.Р., Дас М.Н., Сомаяджулу Г.Р. Неводное титрование / пер. с англ.; под ред. А.П. Крешкова. М.: Госхимиздат. 1958. 192 с.
2. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов / пер. с англ. под ред. А.Ф. Капустинского. М.: Изд-во иностранной литературы, 1952. 628 с.
3. Мэлвин-Хьюз Э.Я. Физическая химия: в 2 кн.; пер. с англ. Е.Н. Еремина; под ред. Я.И. Герасимова. М.: Изд-во иностранной литературы. 1962. Кн. 2. 628 с.
4. Робинсон Р.А., Стокс Р.Г. Растворы электролитов / пер. с англ.; под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 646 с.
5. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных средах. М.: Химия. 1967. 192 с.
6. Ваддингтон Т. Неводные растворители / пер. с англ. М.: Химия. 1971. 376 с.
7. Денеш И. Титрование в неводных средах / пер. с англ. И.Ф. Долмановской, С.С. Чуранова; под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир. 1971. 413 с.
8. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия. 1976. 488 с.
9. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. 1981. 152 с.
10. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия. 1982. 256 с.
11. Полторацкий Г.М., Семенов С.В. Средние ионные коэффициенты активности и константа диссоциации HCl в системе HCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при 298 K // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. N 10. С. 1599–1602.
12. Levanov A.V., Gurbanova U.D., Isaikina O.Y., Lunin V.V. Dissociation constants of hydrohalic acids hcl, hbr, and hi in aqueous solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Vol. 93. Issue 1. P. 93–101. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010187>
13. Отто М. Современные методы аналитической химии; в 2 т. пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера. Т. 1. 2003. 416 с.; т. 2. 2004. 288 с.
14. Roda G., Dallanoce C., Grazioso G., Liberti V., De Amici M. Determination of acid dissociation constants of compounds active at neuronal nicotinic

acetylcholine receptors by means of electrophoretic and potentiometric techniques // *Analytical Sciences*. 2010. Vol. 26. Issue 1. P. 51–54. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.51>

15. Lysova S.S., Zevatskii Y.E., Demidov E.V., Novoselov N.P. Densimetric study of protolytic equilibria in aqueous electrolyte solutions // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85. Issue 4. P. 781–785. <https://doi.org/10.1134/S1070363215040015>

16. Rockwood A.L. Meaning and measurability of single-ion activities, the thermodynamic foundations of pH, and the Gibbs free energy for the transfer of ions between dissimilar materials // *Chem-PhysChem*. 2015. Vol. 16. Issue 9. P. 1978–1991. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500044>

17. Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E. Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and ampholytes in water solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. Issue 12. P. 2366–2369. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>

18. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. Dissociation constant of nitric acid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. T. 91. N 7. P. 1221–1228. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070196>

19. Meychik N.R., Stepanov S.I., Nikolaeva Yu.I.

Calculating the ionization constant of functional groups of carboxyl ion exchangers // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018. Vol. 92. N 2. P. 265–270. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010156>

20. Леванов А.В., Курбанова У.Д., Исайкина О.Я., Лунин В.В. Константы диссоциации галогенводородных кислот HCl, HBr и HI в водном растворе // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. N 1. С. 86–94/

21. Танганов Б.Б. Исследование равновесий в неводных растворах поликислот (модель и эксперимент). II. Термодинамические константы диссоциации поликислот // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2011. N 6. С. 55–57.

22. Tanganov B.B. Modelling of ions mobility in plasmalike concept and transfer processes in electrolyte solutions // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013. Vol. 7. Issue. 8. P. 711–724.

23. Tanganov B.B., Alekseeva I.A. A Method for calculating the acid-base equilibria in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. Issue 6. P. 1149–1151. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060243>

## REFERENCE

1. Palit ShR, Das MN, Somayadzhulu GR. *Non-aqueous titration*. Moscow: Goskhimizdat; 1958. 192 p.

2. Harned HS, Owen BB. *The physical chemistry of electrolytic solutions*. 3rd ed., New York: Reinhold Pub.; 1939. (Russ. ed.: Harned G, Owen B. *Physical chemistry of electrolyte solutions*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literury; 1952. 628 p.

3. Melvin-H'yuz EYa. *Physical chemistry*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literury; 1962. Book 2. 628 p.

4. Robinson RA, Stokes RH. *Electrolyte solutions. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes*. 2nd ed. London, Butterworths Scientific Publication; 1959. (Russ. ed.: Robinson R, Stokes R. *Rastvory elektrolitov*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literury; 1963. 646 p.)

5. Kreshkov AP, Bykova LN, Kazaryan NA. *Acid-base titration in non-aqueous media*. Moscow: Khimiya; 1967. 192 p. (In Russian)

6. Vaddington T. *Non-aqueous solvents*. Moscow: Khimiya; 1971. 376 p. (In Russian)

7. Denesh I. *Titration in non-aqueous media*. Moscow: Mir; 1971. 413 p. (In Russian)

8. Izmailov NA. *Electrochemistry of solutions*. Moscow: Khimiya; 1976. 488 p. (In Russian)

9. Aleksandrov VV. *Acidity of non-aqueous solutions*. Khar'kov: Vishcha shkola; 1981; 152 p. (In Russian)

10. Kreshkov AP. *Analytical chemistry of non-*

*aqueous solutions*. Moscow: Khimiya; 1982. 256 p. (In Russian)

11. Poltoratskii GM, Semenov SV. Average ionic activity coefficients and dissociation constant of HCl in the HCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O system at 298 K. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*. 2002;72(10):1599–1602. (In Russian)

12. Levanov AV, Gurbanova UD, Isaikina OY, Lunin VV. Dissociation constants of hydrohalic acids hcl, hbr, and hi in aqueous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019;93(1):93–101. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010187>

13. Otto M. *Analytische Chemie*. WILEY-VSH Verlag GmbH, 2000 (Russ. Ed.: Otto M. *Sovremennye metody analiticheskoi khimii*. Moscow: Tekhnosfera, Vol. 2, 2003; Vol. 3, 2004).

14. Roda G, Dallanoce C, Grazioso G, Liberti V, De Amici M. Determination of acid dissociation constants of compounds active at neuronal nicotinic acetylcholine receptors by means of electrophoretic and potentiometric techniques. *Analytical Sciences*. 2010;26(1):51–54. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.51>

15. Lysova SS, Zevatskii YE, Demidov EV, Novoselov NP. Densimetric study of protolytic equilibria in aqueous electrolyte solutions. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015;85(4):781–785. <https://doi.org/10.1134/S1070363215040015>

16. Rockwood AL. Meaning and measurability of single-ion activities, the thermodynamic foundations of pH, and the Gibbs free energy for the transfer of

Ions between dissimilar materials. *ChemPhysChem*. 2015;16(9):1978–1991. <https://doi.org/10.1002/cp.201500044>

17. Lysova SS, Skripnikova TA, Zevatskii YuE. Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and ampholites in water solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(12):2366–2369. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>

18. Levanov AV, Isaikina OY, Lunin VV. Dissociation constant of nitric acid. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(7):1221–1228. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070196>

19. Meychik NR, Stepanov SI, Nikolaeva Yul. Calculating the Ionization constant of functional groups of carboxyl ion exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(2):265–270. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010156>

20. Levanov AV, Kurbanova UD, Isaikina OYa, Lunin VV. Dissociation constants of hydrohalic

acids HCl, HBr and HI in aqueous solutions. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*. 2019;93(1):86–94. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S0044453719010187>

21. Tanganov BB. Investigation of equilibria in non-aqueous solutions of polyacids (model and experiment). II. Thermodynamic dissociation constants of polyacids. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2011;6:55–57. (In Russian)

22. Tanganov BB. Modelling of ions mobility in plasmalike concept and transfer processes in electrolyte solutions. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013;7(8):711–724.

23. Tanganov BB, Alekseeva IA. A Method for calculating the acid-base equilibria in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(6):1149–1151. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060243>

#### **Критерии авторства**

Танганов Б.Б. выполнил экспериментальную работу, на основании полученных результатов провел обобщение и написал рукопись, имеет на статью полное авторское право и несет ответственность за плагиат.

#### **Конфликт интересов**

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.

#### **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ**

**Танганов Борис Бадмаевич,**  
д.х.н., профессор,  
ведущий научный сотрудник отдела  
организации научных исследований,  
Восточно-Сибирский государственный  
университет технологий и управления,  
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40а,  
Российская Федерация,  
✉ e-mail: [tanganov@rambler.ru](mailto:tanganov@rambler.ru)

#### **Contribution**

Boris B. Tanganov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Boris B. Tanganov has exclusive author's rights and bear responsibility for plagiarism.

#### **Conflict interests**

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by the author.

#### **INFORMATION ABOUT THE AUTHOR**

**Boris B. Tanganov,**  
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,  
Leading Researcher;  
East Siberian State University of Technology  
and Management,  
40a, Kluchevskaya St., Ulan-Ude, 670013,  
Russian Federation,  
✉ e-mail: [tanganov@rambler.ru](mailto:tanganov@rambler.ru)