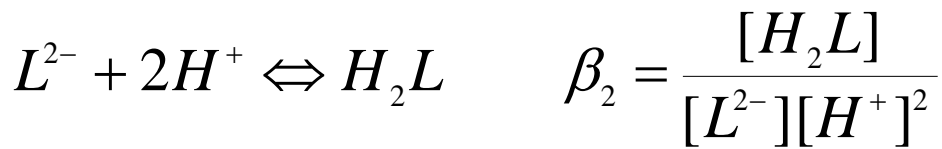


# Визначення констант протонізації слабкої двоосновної кислот



$$C_L = [L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L]$$

$$C_H = [H^+] + [HL^-] + 2[H_2L]$$

$$C_H - [H^+] = [HL^-] + 2[H_2L]$$

$$\bar{n} = \frac{C_H - [H^+]}{C_L} = \frac{[HL^-] + 2[H_2L]}{[L^{2-}] + [HL^-] + [H_2L]} = \frac{\beta_1[H^+][L^{2-}] + 2\beta_2[H^+]^2[L^{2-}]}{[L^{2-}] + \beta_1[H^+][L^{2-}] + \beta_2[H^+]^2[L^{2-}]} =$$

$$= \frac{\beta_1[H^+] + 2\beta_2[H^+]^2}{1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2}$$

*функція зв'язності*

Функція протонізації

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[H^+]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} [H^+]$$



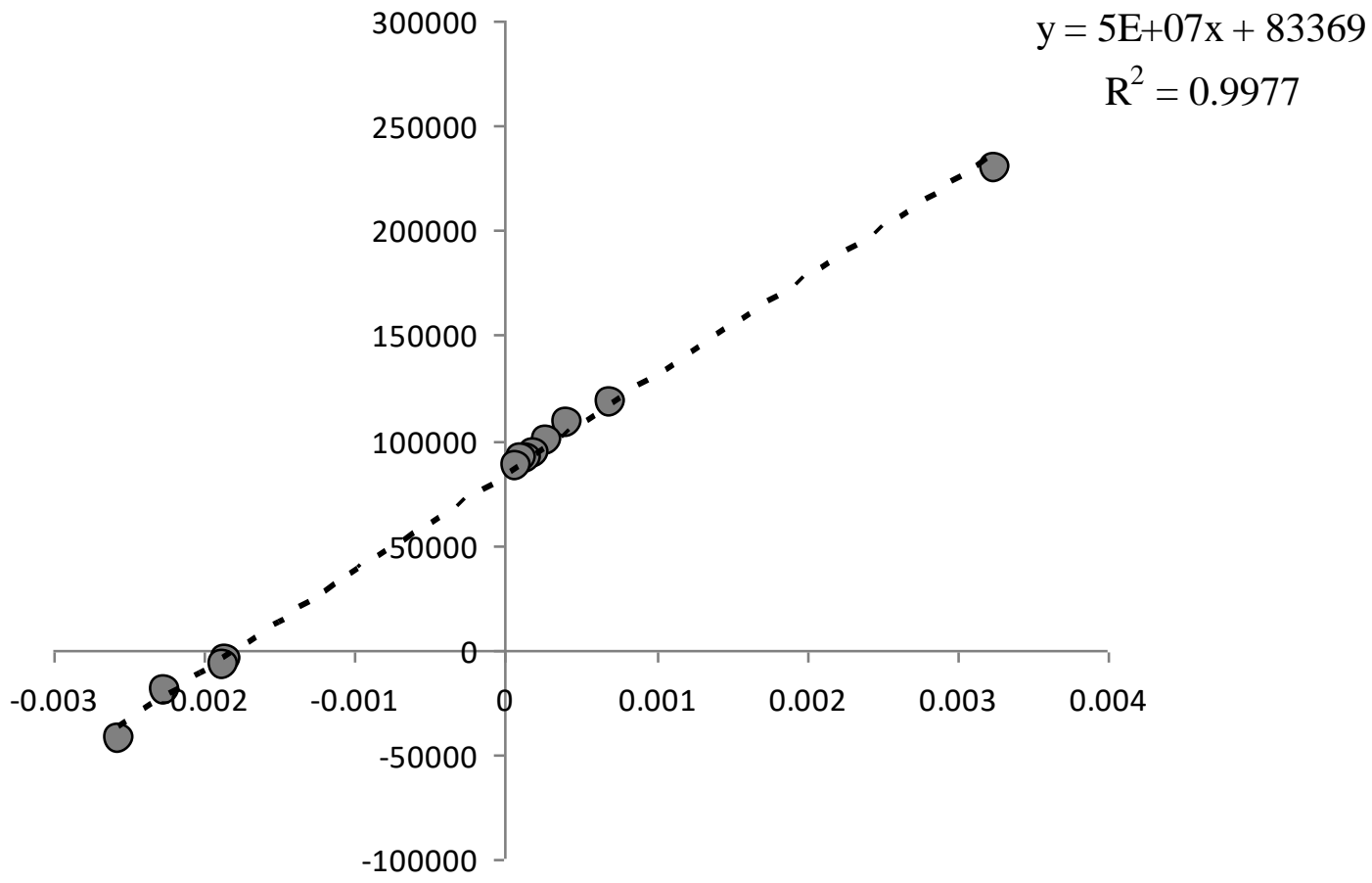
*Задача. Розрахувати константи протонізації за даними рН-потенціометрії двохосновної о-фталевої кислоти  $C_6H_4(CO_2H)_2$ .  
Умови: розчин о-фталевої кислоти 10 мл з концентрацією 0.005 моль/л титрували розчином NaOH з концентрацією 0.021 моль/л ( $I = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )*

$$V_i = V_i^0 + V_{\text{титр}} \quad [H^+] = 10^{-pH} \quad \bar{n} = \frac{C_H - [H^+]}{C_L}$$

$$C_L = \frac{C_L^0 \cdot V_L^0}{V_i} \quad C_H = \frac{2 \cdot C_L^0 \cdot V_L^0 - C_{\text{титр}} \cdot V_{\text{титр}}}{V_i}$$

$$x_i = \frac{2 - \bar{n}_i}{1 - \bar{n}_i} [H^+] \quad y_i = \frac{\bar{n}_i}{(1 - \bar{n}_i)[H^+]_i}$$

<b>V, ml</b>	<b>pH</b>	<b>[H<sup>+</sup>]</b>	<b>C<sub>L</sub></b>	<b>C<sub>H</sub></b>	<b>x<sub>i</sub></b>	<b>y<sub>i</sub></b>
1.2	3.08	0.000832	0.004464	0.006679	-0.00185	-5084.48
1.4	3.18	0.000661	0.004386	0.006193	-0.00187	-7304.62
1.8	3.4	0.000398	0.004237	0.005271	-0.00226	-19252.6
2	3.57	0.000269	0.004167	0.004833	-0.00255	-42659.1
2.4	3.94	0.000115	0.004032	0.004	0.003263	230079.2
2.6	4.16	6.92E-05	0.003968	0.003603	0.000701	117628.7
2.7	4.27	5.37E-05	0.003937	0.003409	0.000417	107502.1
2.8	4.36	4.37E-05	0.003906	0.003219	0.000277	99483.2
2.9	4.44	3.63E-05	0.003876	0.003031	0.000196	93593.31
3	4.52	3.02E-05	0.003846	0.002846	0.000143	90511.6
3.1	4.61	2.45E-05	0.003817	0.002664	0.000104	91343.32
3.21	4.68	2.09E-05	0.003785	0.002467	8E-05	87450.29



$$\beta_1 = 83.4 \cdot 10^3$$

$$\beta_2 = 5 \cdot 10^7$$

# Визначення константи стійкості середнього комплексу [ML] за даними рН-метричного титрування

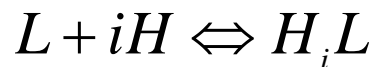
Досліджувана система: амінокислота (HL) та соль металу



$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$K_{b1} = \frac{[MOH][H]}{[M]}$$



$$B_1 = \frac{[H_iL]}{[L][H]^i}$$

$$\omega = 1 + \frac{K_{b1}}{[H]}$$

$$f = 1 + \sum_i^N B_i \cdot [H]^i - \text{функція протонізації аніона слабкої кислоти}$$

$$\varphi = \sum_i^N B_i \cdot [H]^i - \text{функція зв'язності протона}$$

Рівняння матеріального балансу (для системи з домінуванням комплексу 1:1)

$$C_M = [M] + [MOH] + [ML] = [M] \cdot (1 + K_{b1}/[H]) + [ML] = [M] \cdot \omega + [ML]$$

$$C_L = [L] \cdot f + [ML]$$

$$C_H = [H] + K_{b1}/[H]$$

$$[L] = \frac{C_H - [H]}{\varphi}$$

$$[ML] = C_L - [L] \cdot f$$

$$[M] = \frac{C_M - [ML]}{\omega}$$



По даним рН-метричного титрування суміші сульфату міді (II) та амінокислоти HL при мольному співвідношенню 1:1 розрахувати константу стійкості комплексу ML.

Суміш: 5 мл розчину  $\text{CuSO}_4$  (0.01 моль/л),  $C_{\text{HM}}=0$ ) та 5 мл розчину гліцину (0.01 моль/л), титрант - розчин  $\text{NaOH}$  (0.0163 моль/л).

V	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
pH	4.22	4.28	4.34	4.42	4.49	4.56	4.64	4.71	4.81

$$\lg K_{b1}(\text{Cu}^{2+}) = -7.53, \lg B_1 = 9.62, \lg B_2 = 12.05$$

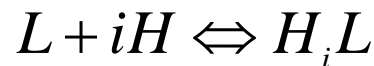
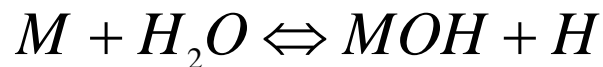
V	pH	[H]	C(M)	C(HL)	C(H)	$\varphi$	$\omega$	f	[L]	[ML]	[M]	$\beta_1$	$\lg\beta_1$
1	4.22	0.000 1	0.004 5	0.004 5	0.003 1	58884 4	1.000 2	58884 5	4.96E-09	0.001 6	0.002 9	1.1E+0 8	8.049
1.1	4.28	0.000 1	0.004 5	0.004 5	0.002 9	51286 1	1.000 2	51286 2	5.39E-09	0.001 7	0.002 8	1.2E+0 8	8.066 5
1.2	4.34	0.000 1	0.004 5	0.004 5	0.002 7	44668 4	1.000 3	44668 5	5.84E-09	0.001 9	0.002 6	1.2E+0 8	8.084 6
1.3	4.42	9E-05	0.004 4	0.004 4	0.002 5	37153 5	1.000 3	37153 6	6.62E-09	0.002	0.002 5	1.2E+0 8	8.081 3
1.4	4.49	8E-05	0.004 4	0.004 4	0.002 4	31622 8	1.000 4	31622 9	7.3E-09	0.002 1	0.002 3	1.2E+0 8	8.091 1
1.5	4.56	6E-05	0.004 3	0.004 3	0.002 2	26915 3	1.000 5	26915 4	8.01E-09	0.002 2	0.002 2	1.3E+0 8	8.103
1.6	4.64	5E-05	0.004 3	0.004 3	0.002 1	22387 2	1.000 5	22387 3	8.97E-09	0.002 3	0.002	1.3E+0 8	8.106 7
1.7	4.71	5E-05	0.004 3	0.004 3	0.001 9	19054 6	1.000 6	19054 7	9.76E-09	0.002 4	0.001 9	1.3E+0 8	8.124 3
1.8	4.81	4E-05	0.004 2	0.004 2	0.001 8	15135 6	1.000 8	15135 7	1.13E-08	0.002 5	0.001 7	1.3E+0 8	8.113 9
													8.091 2



## Визначення складу і констант стійкості комплексів

Досліджувана система:  $M^{n+} + nHL_m$  (слабка кислота)

При одночасному домінуванні в системі комплексів  $ML$  та  $ML_2$  потенціометричним методом визначають константи стійкості при умові, що виконується  $C_L > C_M$



Рівняння матеріального балансу ЗДМ

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2]$$

$$C_M = [M] + [MOH] + [ML] + [ML_2]$$

$$C_H = [H] + [L] \varphi$$

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad K_{b1} = \frac{[MOH][H]}{[M]} \quad B_1 = \frac{[H_iL]}{[L][H]^i}$$

Знаходимо рівноважні концентрації  $[ML]$ ,  $[ML_2]$ ,  $[MOH]$

$$C_L - [L] = [M] \cdot (\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2)$$

$$C_M = [M] \cdot \left(1 + \frac{K_{b1}}{[H]} + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2\right)$$

Функцію комплексоутворення Бьєррума  $\bar{n}$  вказує на середнє число лігандів, що приходить ся на катіон металу

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2}{1 + \frac{K_{b1}}{[H]} + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2}$$

Після приведення рівняння до лінійного вигляду:

$$\frac{\bar{n} \cdot \omega}{(1 - \bar{n}) \cdot [L]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{(2 - \bar{n})}{(1 - \bar{n})} [L]$$

$$\omega = 1 + \frac{K_{b1}}{[H]}$$



Досліджено взаємодія іонів  $Ag^+$  з молекулами  $NH_3$  у водному середовищі при  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . За даними вимірювання розрахуйте залежність функції Бьєррума від  $p[NH_3]$  та побудуйте відповідний графік; вкажіть склад комплексу, який утворюються у розчині.

Вихідна концентрація $C^0(Ag^+)$ , моль/л	Вихідна концентрація $C^0(NH_3)$ , моль/л	$p(NH_3^+)$	$[NH_3]$	$C0-[NH_3]$	n
0.00998	0.00126	4.416	3.84E-05	0.001219	0.12211
0.00998	0.00502	3.961	0.000109	0.004911	0.49204
0.00998	0.01001	3.666	0.000216	0.009794	0.98139
0.0501	0.04990	3.650	0.000224	0.049676	0.99154
0.00998	0.01502	3.377	0.00042	0.0146	1.46295
0.00998	0.02001	2.875	0.001334	0.018676	1.87139
0.0501	0.10000	2.564	0.002729	0.097271	1.94154
0.0501	0.19930	1.001	0.09977	0.09953	1.98663

