

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА

ГОРБАЧИК НАТАЛІЯ АНАТОЛІЇВНА

Допускається до захисту:

завідувач кафедри неорганічної,
органічної та аналітичної хімії,

д-р хім. наук, професор

Г. М. Розанцев

« ____ » _____ 2024 р.

**ЛЕКЦІЙНИЙ КУРС «МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГ У РОЗЧИНІ»
НА ПЛАТФОРМІ MOODLE**

Спеціальність 102 Хімія

Магістерська робота

Науковий керівник:

Ютілова К. С., доцент кафедри

неорганічної, органічної

та аналітичної хімії

канд. хім. наук

Оцінка: ____ / ____ / ____

(бали за шкалою ЄКТС/за національною шкалою)

Голова ЕК: _____

(підпис)

Вінниця – 2024

АНОТАЦІЯ

Горбачик Н. А. Лекційний курс «Моделювання рівноваг у розчині» на платформі MOODLE. Спеціальність 102 «Хімія». Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, 2024. – 73 с.

У кваліфікаційній роботі проаналізовано сучасний стан літературних джерел за тематикою теорії кислот і основ, кислотно-основних рівноваг і способів їх моделювання. Розроблено лекційний курс з моделювання рівноваг у водних розчинів і комплекс задач для самостійної роботи здобувачів. Лекції проілюстровано прикладами практичного застосування. Створено дистанційний курс на платформі MOODLE, на якому розміщено лекції та задачі як елементи змістових секцій. Розроблені методичні матеріали на платформі MOODLE дають змогу наочного й ефективного викладання курсу, забезпечують безперервний доступ здобувачів до інформації, що викладається, та передбачають можливість отримання зворотного зв'язку від здобувачів до викладача.

Ключові слова: лекція, теорія кислот і основ, кислотно-основні рівноваги, дистанційне навчання, MOODLE.

Табл. 4. Рис. 12. Бібліограф.: 36 найм.

Horbachyk N. Lecture course "Modeling equilibria in solution" on the MOODLE platform. Specialty "102 Chemistry". Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, 2024. – 73 p.

The current state of literary references about the theory of acids and bases, acid-base equilibria and methods of their modeling have been analyzed in the qualification work. A lecture course on modeling equilibria in aqueous solutions and a set of problems for student individual work have been developed. Lectures have been illustrated with examples of practical application. A distance course has been created on the MOODLE platform, including lectures and tasks as the elements of the content sections. The developed methodical materials on the MOODLE platform enable visual and effective teaching of the course, provide students with continuous access to the given information, and provide for the possibility of receiving feedback from students to the teacher.

Keywords: lecture, theory of acids and bases, acid-base equilibrium, distance learning, MOODLE.

Tables 4. Fig. 12. Bibliography: 36 items.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1. Еволюція представлень про кислотно-основні взаємодії	9
1.2. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса–Оствальда. Протонна теорія Бренстеда–Лоурі	12
1.3. Загальна теорія Усановича. Протонна теорія Бренстеда–Лоурі	13
1.4. Електронна теорія Льюїса	17
1.5. Концепція жорстких і м'яких кислот та основ	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
2.1. Можливості інтерактивної платформи MOODLE	23
2.2. Створення нового курсу на платформі MOODLE	24
2.3. Техніка безпеки	32
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	35
3.1. Лекції з курсу «Моделювання рівноваг у розчині» на дистанційній платформі MOODLE.....	35
3.2. Задачі для самостійної роботи з курсу «Моделювання рівноваг у розчині» на дистанційній платформі MOODLE	39
ВИСНОВКИ.....	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	45
ДОДАТКИ.....	49
ДОДАТОК А. Лекція 1. Кислотно-основні рівноваги у водних розчинах .	49
ДОДАТОК Б. Лекція 2. Реакції комплексоутворення.....	63
ДОДАТОК В. Задачі	69

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

A, HA	кислота (acid)
B	основа (base)
+C	позитивний (донорний) ефект кон'югації (conjugation)
-C	негативний (акцепторний) ефект кон'югації (conjugation)
MOODLE	об'єктно-орієнтоване динамічне середовище для навчання (Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment)
pH	водневий показник, від'ємний десятковий логарифм концентрації іонів H ⁺
pK _a	від'ємний десятковий логарифм константи дисоціації кислоти
pK _b	від'ємний десятковий логарифм константи дисоціації основи
S	розчинник (solvent)
URL	онлайн-посилання, єдиний вказівник на ресурс (Uniform Resource Locator)
ЖМКО	жорсткі і м'які кислоти та основи (HSAB, hard and soft acids and bases)
ІЧ	інфрачервоний
ПК	персональний комп'ютер
ПМР	протонний магнітний резонанс
СУН	система управління навчанням (LMS, e-Learning Management System)

ВСТУП

Актуальність теми. Кислотно-основні взаємодії надзвичайно поширені в природі і знаходять широке застосування в науковій і виробничій практиці. Теоретичні уявлення про кислоти і основи мають важливе значення у формуванні всіх концептуальних систем хімії і впливають на розвиток багатьох теоретичних концепцій у всіх основних хімічних дисциплінах [1, 2].

Процеси, пов'язані з утворенням розчину, особливо електролітного, незмінно перебувають в центрі уваги загальної теорії розчинів. Саме навколо питань, пов'язаних із числом і характером стадій, що передують виникненню електролітного розчину, велися дискусії між прихильниками різних теорій [3, 4]. Синтез цих двох основних напрямків у вченні про розчини в значній мірі був пов'язаний саме із встановленням загальної схеми рівноваг у розчинах.

Хімічна рівновага – це стан системи, коли швидкість прямої реакції зрівноважується зі швидкістю зворотної реакції [5]. Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, подіяли ззовні (змінити температуру, тиск або концентрацію), то рівновага змінилася в бік, що є протилежним створеній умові.

Існує кілька концепцій, що лежать в основі класифікації речовин на кислоти і основи. Кожна наступна концепція, приведена нижче, включає зміст усіх попередніх і має більший ступінь спільності [6].

Згідно з теорією Лавуазьє (1778), кислотні властивості пояснювали наявністю кисню, за теорією Деві – (1814) наявністю водню, здатного заміщуватись металом [4, 7]. Згідно з електролітичною теорією Арреніуса (1887), кислота – це електроліт, водний розчин якого містить іони водню. Основа – електроліт, який у водному розчині дисоціює з утворенням гідроксид-іонів [4]. Згідно з теорією сольвосистем (Франклін, Кеді, 1905), кислота – це речовина, яка в розчині дає такі ж позитивні йони, які утворюються при автоіонізації розчинника (ліоній-йон, H_3O^+ , NH_4^+ тощо) [5].

Основа – речовина, яка в розчині дає такі ж аніони, які утворюються при автоіонізації розчинника (ліат-йони, OH, NH₂ тощо). Згідно з протонною теорією Бренстеда–Лоурі (1923), кислота є донором протону, а основа – його акцептором. Згідно з електронною теорією Льюїса (1923), кислота – акцептор електронної пари, основа – донор [2]. Взаємодія між кислотою та основою полягає у виникненні ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом, що характерно для утворення адуктів. Особливістю теорії є уявлення про амфотерність як загальну властивість хімічних сполук. Згідно з позитивно-негативною теорією Усановича (1939), кислота – це сполука, яка здатна віддавати катіони, сполучатися з аніонами чи електронами, нейтралізувати основи з утворенням солей [8]. Згідно з теорією твердих та м'яких кислот і основ Пірсона, тверді кислоти реагують з твердими основами, а м'які кислоти – з м'якими основами.

Об'єктом дослідження є моделювання рівноваг у розчині.

Предметом дослідження є викладання інформації щодо кислотно-основних рівноваг і реакцій комплексоутворення у водних розчинах.

Метою дослідження є розробка лекційного курсу з теми «Моделювання рівноваг у розчині» на платформі MOODLE.

Завдання дослідження:

- 1) аналіз літератури з проблематики моделювання рівноваг у розчині;
- 2) розробка лекційних матеріалів і практичних задач з моделювання рівноваг у розчині;
- 3) створення нового курсу на платформі MOODLE у системі ДонНУ імені Василя Стуса;
- 4) розміщення лекцій і практичних задач для самостійної роботи здобувачів на платформі MOODLE.

Методи дослідження: аналіз літератури, застосування засобів дистанційного навчання.

Наукова новизна дослідження. На основі сучасної теорії кислот і основ розроблені такі розділи хімічних наук, як хімія водних і неводних розчинів

електролітів, рН-метрія в неводних середовищах, гомо- і гетерогенний кислотно-основний катализ, теорія функцій кислотності і багато інших.

Моделювання рівноваг у розчині має вагомe значення у різних сферах людського життя. У хімічному виробництві дає змогу передбачити напрям перебігу хімічної реакції за різних умов і, отже керувати виробничими процесами. Надзвичайно важливо це є і для процесів, що відбуваються у біосфері, атмосфері, гідросфері, у медичній, косметологічній галузі та інших.

У розробленому лекційному матеріалі наводиться сучасна інформація щодо рівноваг у розчині та способів їх моделювання, впроваджено комплексний підхід до подання матеріалу. Використання платформи дистанційного навчання для розміщення курсу забезпечує наочність і доступність викладеного матеріалу. Запропоновано комплект задач, що дають змогу здобувачам краще опанувати теоретичну інформацію і набути практичні навички з теми.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблений курс з теми «Моделювання рівноваг у розчині» може бути впроваджений у навчальний процес здобувачів СО «Бакалавр» спеціальності 102 «Хімія».

Апробація результатів дослідження. Магістерська робота пройшла апробацію на міжнародній науковій конференції, опубліковано тези доповіді:

1. Горбачик Н. А., Опанасюк Л. Ф., Ютілова К. С., Швед О. М., Розанцев Г. М. Лекційний курс Моделювання рівноваг у розчині на навчальній платформі MOODLE. «Хімічні проблеми сьогодення». VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених, 19–21 березня 2024 р., м. Вінниця. Вінниця: Донецький національний університет імені Василя Стуса, 2024. С. 153.

Структура роботи. Магістерська робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних посилань з 36 найменувань і 3 додатків. Загальний обсяг роботи становить 73 сторінки.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Еволюція представлень про кислотно-основні взаємодії

Перші наукові уявлення про кислоти й основи почали формуватись у середині XVII сторіччя [8]. На той час хімічна наука вже містила певні знання про кислоти, луги та продукти їхньої реакції – солі. Саме тоді висувалися та відкидалися різні теорії кислотності, такі як механічна, флогістонна, киснева та воднева, кожна з яких асоціювалася з певним носієм кислотних властивостей. У зв'язку з розвитком хімії кількість відомих речовин з кислотними властивостями постійно зростала, і вони не узгоджувались з тими чи іншими теоріями [9].

Уявлення про хімічну природу кислот і основ почали формуватися наприкінці XVIII в. У працях А. Лавуазьє кислотні властивості обумовлювались наявністю у складі сполук атомів кисню. Відомі на той час мінеральні й органічні кислоти насправді містили кисень [6]. Ця гіпотеза швидко виявила свою неспроможність, як тільки завдяки роботам Г. Деві і Ж. Гей-Люссака стала відомою ціла низка безкисневих кислот (наприклад, галогеноводні, синильні кислоти), тоді як багато відомих кисневмісних сполук не виявляють кислотності [8].

З початку XIX століття до кислот стали відносити речовини, здатні до взаємодії з металами з виділенням водню (Ю. Лібіх, 1839) [1, 10]. Орієнтовно у цей же час Є. Берцеліус запропонував ідею, що пояснює кислотно-основні властивості сполук їх електричною «дуалістичною» природою. Таким чином, як кислоти він класифікував електронегативні оксиди неметалів та деяких металів (наприклад, хрому, мангану тощо), а електропозитивні оксиди металів вважав основами. Очевидно, Берцеліусом кислотність чи основність розглядається як функціональна, а не абсолютна властивість сполуки. Берцеліус був першим, хто зробив спробу кількісної оцінки і передбачення сили кислот і основ [3, 11].

Створення С. Арреніусом теорії електролітичної дисоціації (1887 р.) – це вельми визначний етап на шляху розвитку уявлень про властивості кислот і основ. Згідно з цією теорією, кислота й основа розглядаються як сполуки, що утворюють при дисоціації у воді катіони гідрогену і гідроксид-аніони відповідно. Ця теорія задовільно пояснювала електропровідність водних розчинів [4, 7]. Втім, вона була неспроможна обґрунтувати процеси, що відбуваються із сполуками у неводних розчинах і в газовому середовищі.

На початку ХХ в. американські хіміки Г. Кеді, Е. Франклін і Ч. Краус створили теорію сольвосистем, що поширила положення теорії Арреніуса–Оствальда на всі розчинники, здатні до автоіонізації: $2S \rightleftharpoons S_1^+ + S_2^-$ [5]. Тоді речовина, що відщеплює при розчиненні у певному розчиннику той же катіон, що утвориться при автоіонізації розчинника (S_1^+), буде кислотою; відповідно, речовина, що відщеплює той же аніон, що утвориться при автоіонізації розчинника (S_2^-), буде основою. Теорія дозволила поширити закономірності кислотно-основної рівноваги на дуже велике число розчинників. Подібно тому, як у воді реакція нейтралізації веде до утворення солі і води, у розчиннику S при взаємодії кислот і основ у певній сольвосистемі повинні утворюватися молекули солі і розчинника S.

Попередні розвиток сприяв появі у 1928 – 1929 рр. наступної теорії кислот і основ Йохансена Бренстеда і Томаса Лоурі [9, 12]. Згідно з цією теорією, кислота – це сполука, що намагається віддати протон, а основа – речовина, що намагається його приєднати. Бренстед і Лоурі вже відмовилися від гідроксильної групи як єдиного можливого носія основності, тобто вони вийшли за межі водних розчинів. Однак вони не спростували твердження: гідроген є єдиним носієм кислотності, не зважаючи на те, що в той час уже було відомо: не всі кислоти містять протон.

Такими були теоретичні уявлення про кислоти і основи, коли М. І. Усанович приступив до вивчення електропровідності неводних розчинів [8].

Він почав досліджувати неводні розчини електролітів. Як розчинник Михайло Ілліч обрав етери, у яких діелектрична константа була близька до

такої для води. За результатами дослідів з'ясувалося, що в діетилетері стибій хлорид проводить струм, а в іншому етері, анізолі, – ні [1, 7]. Усанович заключив, що різна поведінка галоїдів в анізолі і в діетилетері не пов'язана з їх діелектричною сталою. Складники розчину взаємодіють хімічно, в результаті чого утворюється електроліт, тобто формуються іони. Але оскільки з іонів складаються солі, а сіль, у свою чергу, є продуктом кислотно-основної взаємодії, то з цього можна зробити висновок, що електропровідність розчину виникає як результат кислотно-основної взаємодії між його складниками: стибій хлоридом і етером. Усанович висунув припущення, що у таких розчинах утворюється сіль, подібна до оксонієвих, і у такому разі треба визнати, що стибій хлорид – кислота [2]. Отже, вивчаючи засади електропровідності розчинів, він виявив необхідність впровадження більш загального визначення кислот.

З метою більш всебічного підтвердження, Усанович вивчив кілька систем, що містили $SbCl_3$ з органічними основами іншої природи, ніж етери, зокрема з піридином. Він встановив, що при цьому теж утвориться сіль. Далі Усанович у такий же спосіб підтвердив кислотність $AlCl_3$, $AsBr_3$, PBr_3 та інших подібних сполук, які не є кислотами за теорією Бренстеда, оскільки не містять протона [8].

Продовжуючи вивчення явища електропровідності неводних розчинів, він обрав для дослідження порівняно складну подвійну систему: $HNO_3-H_2SO_4$, яка застосовується у реакціях нітрування ароматичних сполук. Механізм цієї реакції був об'єктом вивчення багатьох вчених-хіміків, але тільки М. І. Усанович зміг довести, що дві кислоти, всупереч тодішнім уявленням, реагують між собою [7]. Варто зауважити, що нітратна кислота, яка є сильною кислотою відносно води, у взаємодії з більш сильною сульфатною кислотою поводить себе як сильна основа. Це є доказом амфотерності HNO_3 : $HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO_2 + H_3O^+ + HSO_4^-$.

Приєднання протону до молекули HNO_3 пояснюється утворенням ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом між вільною

орбітальною атома гідрогену та неподіленою електронною парою атома кисню [5]. Оскільки кисень має дві неподілені електронні пари, то протонів також приєднується два. Позитивний заряд протону делокалізується між атомами гідрогену й атомом нітрогену, внаслідок чого молекула кислоти розпадається на дві позитивно заряджені частинки: іон гідроксонію (H_3O^+) та іон нітрозонію (NO_2^+).

Така новаторська гіпотеза вимагала ґрунтовної перевірки. Усанович виконав експерименти з нітрування бензену в присутності мінеральних та органічних кислот: сульфатної, оцтової, моно-, ди- і трихлороцтової. В першому разі реакція пройшла миттєво з утворенням продукту – нітробензену [7, 8]. У другому досліді реакція не пішла. У третьому і четвертому експериментах реакція спочатку йшла бурхливо, а потім зупинилася. В результаті утворилася однакова кількість нітробензену. І нарешті, з трихлороцтовою кислотою, рівної за силою із сульфатною, як і очікувалося, реакція перебігала бурхливо і до кінця, з утворенням нітробензену. (Ароматичне ядро реагує саме із нітрозоній-катіоном, зміщуючи рівновагу в бік його утворення). Таким чином, Усанович зміг якісно підтвердити свою гіпотезу про амфотерність нітратної кислоти.

1.2. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса–Оствальда. Протонна теорія Бренстеда–Лоурі

Відповідно до теорії електролітичної дисоціації, кислоти – це речовини, що утворюють у водному розчині гідратовані катіони водню H^+ (іони гідроксонію) й аніони кислотного залишку; основи у водному розчині дисоціюють з утворенням катіонів металу і гідроксид-аніонів OH^- . У загальному випадку, кислотно-основна взаємодія зводиться до нейтралізації з утворенням солі і води [4, 5].

Теорія Арреніуса–Оствальда цілком задовільно описувала властивості водних розчинів кислот і основ, гідроліз солей. На основі теоретичних уявлень про ступінь і константу дисоціації була закріплена класифікація електролітів

на сильні і слабкі, впроваджено поняття водневого показника (pH). Разом з тим, її дуже важко використовувати для неводних середовищ [7, 8]. Теорія не дає змогу пояснити наявність основних властивостей амоніаку, фосфіну й інших сполук, що не містять гідроксогруп.

Протолітична (протонна) теорія кислот і основ була розроблена у 1923 році незалежно друг від друга датським ученим Й. Бренстедом і англійським ученим Т. Лоурі. У ній уявлення про кислоти й основи було поєднано в єдину концепцію, що виявляється у кислотно-основній взаємодії: $A-B + H^+$ (A – кислота, B – основа) [11, 13]. Відповідно до цієї теорії кислотами є молекули чи іони, здатні бути в даній реакції донорами протонів, а основами є молекули чи іони, що приєднують протони (акцептори). Кислоти і основи одержали спільну назву протолітів.

Сутністю кислотно-основної взаємодії є передача протона від кислоти до основи. При цьому кислота, яка передала протон основі, сама стає основою, тому що може заново приєднувати протон, а основа, утворивши протоновану частинку, стає кислотою. Отже, у будь-якій кислотно-основній взаємодії беруть участь дві пари кислот і основ, названі Бренстедом спряженими або кон'югованими: $A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$ [1, 5].

Одна й та сама речовина залежно від умов реакції може бути як кислотою, так і основою, проявляючи амфотерність. Наприклад, вода по відношенню до сильних кислот є основою: $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$, а у реакції з амоніаком стає кислотою: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.

1.3. Загальна теорія Усановича. Протонна теорія Бренстеда–Лоурі

Найбільш універсальна теорія кислот і основ була сформульована М. Усановичем у 1939 році. В основі загальної теорії лежить уявлення про те, що будь-яка кислотно-основна взаємодія є реакцією солеутворення [1, 8]. Згідно з цією теорією, кислота – це частинка, що може відщеплювати катіони, включаючи протон, чи приєднувати аніони, включаючи електрон. Основа –

частинка, що може приєднувати протон й інші катіони чи віддавати електрон й інші аніони (формулювання 1964 р.). На відміну від Льюїса, Усанович в основі понять «кислота» та «основа» використовує знак заряду частинки, а не будову електронної оболонки.

За Усановичем, у реакції гідролізу $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ – вода, відщеплюючи аніон O^{2-} , є основою, а триоксид сульфуру, приймаючи цей аніон – кислотою, аналогічно у реакції: $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{SnCl}_6$ – тетрахлорид стануму, що приєднує аніони хлору, виступає в ролі кислоти [12]. Таке узагальнююче формулювання понять кислот і основ дає змогу віднести до кислотно-основних взаємодій також й окислювально-відновні реакції.

Теорія Усановича фактично скасовує один з основних принципів класичної хімії – представлення про класи кислот і основ: кислоти і основи – це не класи сполук; кислотність і основність – це функції речовини [5]. Чи буде речовина кислотою чи основою, залежить від партнера.

До недоліків теорії Усановича відносять її занадто узагальнений характер і невизначеність формулювання понять «кислота» та «основа». Варто також відзначити, що вона не пояснює неіоногенні кислотно-основні перетворення. І, нарешті, вона не дозволяє робити кількісні прогнозування [8].

Згідно з теорією Бренстеда–Лоурі (1923 р.), кислотою є частинка (молекула або іон), яка здатна віддавати протон (іон гідрогену). Основа — це частинка (молекула або іон), яка в певній реакції приєднує протон (іон гідрогену) [2, 5, 11].



Кислоту й основу, які зв'язані між собою, називають спряженими, або кон'югованими.

Наприклад, ацетат-іон CH_3COO^- – основа, спряжена з оцтовою кислотою CH_3COOH , іон H_3O^+ – кислота, спряжена з основою H_2O .

Приклади дисоціації, що супроводжується утворенням систем спряжених кислот та основ, наведено у табл. 1.1.

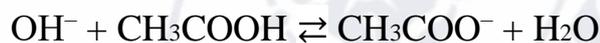
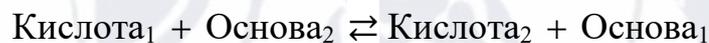
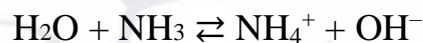
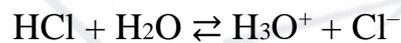
Іон HPO_4^{2-} може виступати як кислота та як основа, отже, частинки такого типу виявляють амфотерний характер.

Згідно з протонною теорією, кислота віддає протон тільки під дією основи, яка його приймає, при цьому утворюється нова кислота [8]:



Таблиця 1.1. – Рівноваги між спряженими кислотами та основами

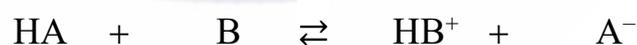
Кислота ₁		Протон		Основа ₁
CH_3COOH	\rightleftharpoons	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	\rightleftharpoons	H^+	+	Cl^-
H_3O^+	\rightleftharpoons	H^+	+	H_2O
H_2O	\rightleftharpoons	H^+	+	OH^-
NH_4^+	\rightleftharpoons	H^+	+	NH_3
HPO_4^{2-}	\rightleftharpoons	H^+	+	PO_4^{3-}
H_2PO_4^-	\rightleftharpoons	H^+	+	HPO_4^{2-}



Загальне рівняння відображає такий важливий факт, як вплив розчинника на силу кислоти: чим сильнішим є розчинник як основа, тим більша сила кислоти [5, 14].

За однакових концентрацій кислоти її дисоціація може бути повною в одному розчиннику, наприклад, у рідкому аміаку чи воді, і незначною – в інших, наприклад, в оцтовій кислоті чи бензолі.

Протонна теорія дає змогу кількісно визначати силу кислот та основ за допомогою констант дисоціації. Якщо кислотно-основну реакцію в загальному вигляді записати рівнянням



Кислота₁ Основа₂ Кислота₂ Основа₁

то константа рівноваги матиме вигляд:

$$K = \frac{[\text{HB}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

Це рівняння визначає силу кислоти₁ (НА) відносно основи₂ (В). Найчастіше роль основи В відіграє розчинник [1, 15].

Для водних розчинів рівняння рівноваги матиме вигляд:



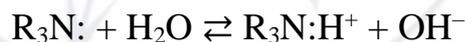
Враховуючи те, що для розбавлених розчинів концентрація води є величиною сталою, константа дисоціації кислоти дорівнюватиме

$$K_a = K'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

У такому разі вираз для константи дисоціації має такий самий вигляд, як і за теорією Арреніуса.

У літературі наводять не тільки значення констант дисоціації кислот, а також їх від'ємні десяткові логарифми $\text{p}K_a = -\lg K_a$.

У водному розчині сила таких основ, як амоніак та його похідні (NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N) визначається рівновагою їх взаємодії з водою, яку для амінів R_3N можна подати рівнянням

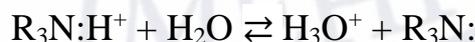


$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

Кислота та основа тим сильніші, чим менше значення $\text{p}K_a$ та $\text{p}K_b$, відповідно.

Силу основи визначають також за константою кислотної дисоціації її протонної форми K_a :



$$K_a = \frac{[\text{R}_3\text{N}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}_3\text{NH}^+]}$$

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O}$$

$$pK_a + pK_b = 14 \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

Співвідношення справедливі також для неводних розчинів.

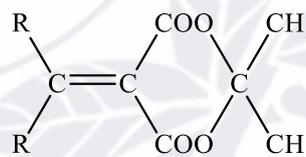
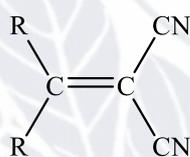
Протонна теорія розширила поняття кислоти та основи і на базі уявлень про кислотно-основну взаємодію пояснила механізм перебігу значно більшого числа реакцій, ніж теорія електролітичної дисоціації [15–17].

Проте цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основної взаємодії за участю речовин, які не містять рухомих атомів гідрогену.

1.4. Електронна теорія Льюїса

У теорії Льюїса (1923 р.) на основі електронних представлень було ще більш розширене поняття кислоти й основи [2, 8, 11].

Кислота Льюїса – молекула чи іон, що має вакантні електронні орбіталі, унаслідок чого вони здатні приймати електронні пари, наприклад іони гідрогену (протони), іони металів (Ag^+ , Fe^{3+}), оксиди деяких неметалів (наприклад, SO_3 , SiO_2), ряд солей ($AlCl_3$), а також такі речовини, як BF_3 , Al_2O_3 [5, 7]. До них також належать сполуки, що містять π -зв'язки, спряжені із замісниками з великим $-C$ -ефектом, наприклад, тетраціанетилен, тринітробензен і наступні структури:



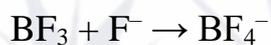
Кислоти Льюїса, що не містять іонів гідрогену, називаються апротонними. Протонні кислоти розглядаються як окремий випадок класу кислот.

Основа Льюїса – це молекула чи іон, здатний бути донором електронних пар: всі аніони, аміак і аміни, вода, спирти, галогени [5, 7, 13]. Це також сполуки, що містять атоми з неподіленими електронними парами або π -зв'язки (в тому числі ароматичні та гетероциклічні сполуки), донорна здатність яких підвищена замісниками, які проявляють $+C$ -ефект.

У загальному сенсі основою Льюїса є молекула, що надає для міжмолекулярної взаємодії високу за енергією заповнену молекулярну орбіталь (донор), а кислотою Льюїса – молекула з низькою за енергією вільною молекулярною орбітальною (акцептор) [8].

В результаті взаємодії кислоти і основи Льюїса на атомі-акцепторі електронів виникає негативний заряд, а на атомі-донорі електронів – позитивний заряд, і утворюється або сполуки, що містять координаційний зв'язок, або донорно-акцепторні комплекси.

Приклади хімічних реакцій між кислотами і основами Льюїса:



Льюїсівські кислотність і основність органічних сполук можуть бути оцінені лише відносно – шляхом визначення енергії взаємодії різних сполук з однією і тією ж стандартною сполукою, що є відповідно основою або кислотою Льюїса, за однакових умов реакції (зокрема, розчинник, температура) [2, 10, 18].

Ряд відносної сили кислот і основ Льюїса не є універсальним і залежить від того, яка кислота прийнята за стандарт. Для визначення відносної Льюїсівської кислотності сполуки E_A як основу беруть ацетофенон або камфору і вимірюють зсув в ІЧ-діапазоні смуги поглинання зв'язку С=О при додаванні кетона до бензольного розчину досліджуваної сполуки. Для визначення відносної Льюїсівської основності E_B за аналогічною методикою визначають зміщення характеристичної частоти зв'язку О–D при додаванні CH_3OD до бензольного розчину сполуки, що є основою (метод Горді) [4, 8]. Також застосовують ПМР-спектроскопію: вимірюється зсув сигналу протона CHCl_3 при додаванні останнього до досліджуваної сполуки порівняно з положенням сигналу в циклогексані. Проте, якщо атомом-донором електронів є кисень або нітроген, може накладатися магнітна анізотропія цих атомів.

Для кількісної характеристики основ і кислот Льюїса було запропоновано використовувати набори донорних і акцепторних чисел (DN і AN) [13]. Донорне число – це ентальпія утворення комплексу основи Льюїса зі стандартною кислотою – хлоридом стибію (V), взята з протилежним знаком. Передбачається, що ентальпії утворення комплексів з іншими кислотами Льюїса можуть бути розраховані, виходячи з наступного рівняння:

$$-\Delta H_{D \cdot A} = aDN_{D-SbCl_3} + b,$$

де a і b – константи, що характеризують кислоту.

Аналогічно будується ряд акцепторних чисел для кислот Льюїса. Як стандартна розглядається наступна реакція:



Про ступінь взаємодії з акцептором судять за зміною хімічного зсуву ^{31}P .

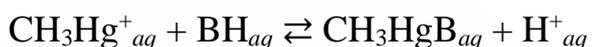
Рівняння Дрего для передбачення ентальпій реакцій між кислотами і основами Льюїса в газовій фазі і некоординуючих розчинниках [5, 13, 18]:

$$\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B.$$

Величини E і C підбираються емпірично з даних з ентальпії утворення комплексів; E характеризує здатність молекул взаємодіяти за рахунок електростатичного тяжіння, а C – за рахунок ковалентного зв'язування. Значення E і C були визначені більш ніж для ста сполук.

1.5. Концепція жорстких і м'яких кислот та основ

Згідно з Пірсоном, льюїсівські кислоти і основи можуть бути поділені на два типи: жорсткі і м'які. Жорсткі кислоти більш енергійно і з утворенням більш міцних сполук реагують з жорсткими основами, а м'які кислоти – з м'якими (принцип ЖМКО) [1, 4, 7]. Це правило було встановлено при вимірюванні відносної стійкості комплексних сполук. Утворення стійких комплексів при взаємодії кислот і основ однакового характеру було названо «симбіозом». Для встановлення ступеня жорсткості або, відповідно, м'якості, органічних сполук визначають стан рівноваги у водних розчинах системи:



у якій CH_3Hg^+ є м'якою кислотою, а H^+ – жорсткою кислотою. Якщо константа рівноваги більше за 1, то основа В м'яка, якщо менше за 1, то жорстка.

Донорні атоми жорстких основ характеризуються високою електронегативністю, низькою поляризованістю, вони важко втрачають свої електрони і тому важко окислюються; їх зайняті граничні орбіталі мають низьку енергію [1, 8]. Донорні атоми м'яких основ мають малу електронегативність, велику поляризованість, легко окислюються, їх зайняті граничні орбіталі мають більш високу енергію [4, 8, 11].

Приклади жорстких, пограничних та м'яких основ наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Розподіл основ згідно з концепцією ЖМКО

Жорсткі	Пограничні	М'які
H_2O , HO^- , CH_3COO^- , RO^- , R_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , ClO_4^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, Py , N_3^- , Br^-	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , R_3P , CN^- , CO , H^- , R^- , C_2H_4 , C_6H_6

Жорсткі основи легко утворюють водневі зв'язки. Аналогічно кислоти Льюїса можуть бути поділені на жорсткі і м'які. Акцепторні атоми жорстких кислот володіють великим позитивним зарядом, мають малий об'єм, низьку поляризованість, високу електронегативність, їх вакантна гранична орбіталь характеризується низькою енергією [6, 12]. М'які кислоти мають акцепторний атом великого об'єму з малою електронегативністю, високою поляризованістю, їх незаповнена гранична орбіталь має високу енергію [2, 7].

Приклади жорстких, пограничних та м'яких кислот наведені у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Розподіл кислот згідно з концепцією ЖМКО

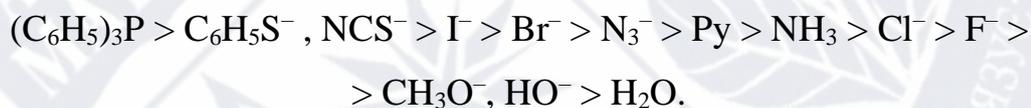
Жорсткі	Пограничні	М'які
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , BF_3 , AlCl_3 , $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$	Zn^{2+} , Sn^{2+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, R_3C^+ , SO_2	Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , CH_3Hg^+ , I_2 , Br_2 , ICN Карбени, тринітробензол, хінони

Найжорсткішою кислотою є протон, найм'якші кислоти – катіони перехідних металів, що містять *d*-орбіталі, заповнені або майже заповнені електронами і здатні утворювати дативні зв'язки (^+HgBr) [8].

Відносна м'якість основ може бути також визначена шляхом співставлення констант швидкості реакції заміщення лігандів в комплексних сполуках, наприклад:



На основі співставлення констант швидкостей цієї реакції k_2 Пірсон запропонував наступний ряд основ за зменшенням м'якості [6]:



Для визначення характеру основи Яцимірський запропонував використовувати графічний метод (рис. 1.1). За віссю абсцис відкладають pK реакції основи з найжорсткішою кислотою H^+ , за віссю ординат – pK реакції основи з м'яким катіоном CH_3Hg^+ .

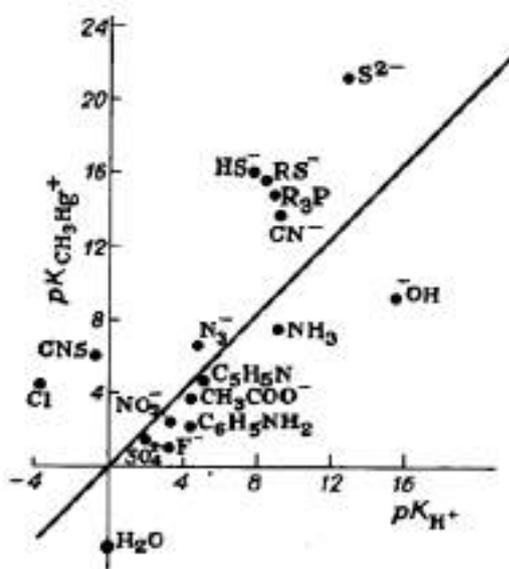


Рис. 1.1. Діаграма співвідношення між жорсткістю і м'якістю основ

За положенням відповідної точки можна судити про характер основи і ступеня її жорсткості або м'якості. Якщо основа є в рівній мірі жорсткою і м'якою, відповідна їй точка лягає на пряму $\text{tg } \alpha = 1$ [3]. Праворуч від цієї лінії розташовуються точки жорстких основ, ліворуч і вгору – м'яких основ.

Як міру жорсткості можна вибрати величину ΔpK_b , тобто відстань до цієї лінії за віссю ординат:

$$\Delta pK_b = pK_{H^+} - pK_{\text{снзнг}^+}.$$

Якщо $\Delta pK_b > 1$, основа жорстка; якщо $\Delta pK_b < 1$ – м'яка. Розташовуючи відповідно до значень ΔpK_b жорсткі і м'які основи, отримуємо наступні ряди.

За зменшенням жорсткості:



За зменшенням м'якості:



Відносна м'якість або жорсткість кислот і основ залежить від розчинника. Розчинники, що добре сольватують жорсткі аніони, тобто аніони малого розміру, зменшують їх активність і роблять їх менш жорсткими. М'які основи сольватуються тими ж розчинниками значно менше і внаслідок цього відмінності в жорсткості і м'якості розчинників такого типу стають менш вираженими [7, 8].

Викладені уявлення широко використовуються в неорганічній хімії, а також при розгляді процесів сольватації, обмежено – для інтерпретації даних з рівноважних органічних процесів [5].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Можливості інтерактивної платформи MOODLE

Система MOODLE (аббревіатура від англ. Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment – об'єктно-орієнтоване динамічне середовище для навчання) спроектована з максимальним врахуванням актуальних класичних та сучасних педагогічних ідей [19]:

- Інтерактивність взаємодії між викладачем та здобувачем.
- Можливість індивідуалізації складу та структури навчальної програми.
- Можливість внесення змін для вдосконалення як змісту, так і методології з боку всіх учасників процесу, включно зі здобувачами.
- Спільний інтерактивний розвиток усіх курсів, що входять до однієї навчальної програми.
- Участь у розвитку певного курсу викладачів, які викладають аналогічні курси в різних університетах.
- Просунуті методи контролю та оцінювання знань.
- Системний менеджмент функціонування всієї системи навчання тощо.

Завдяки тому, що система MOODLE постійно поновлюється й доповнюється, має добре організовану систему технічної та інформаційної підтримки на сайті www.moodle.org, вона стала більш досконалою, ніж багато інших комерційних систем управління навчанням (СУН, англ. e-Learning Management System, LMS) [20].

Інтуїтивно зрозумілий інтерфейс MOODLE, що має модульну структуру, забезпечує простий і зручний доступ до СУН користувачів – здобувачів, викладачів, адміністраторів, гостей. Інструменти інтерфейсу, що складаються з кнопок та написів, об'єднані за спільними тематичними ознаками в блоки. СУН MOODLE має понад 50 вбудованих мов локалізації, її можна налаштувати так, щоб інформація й команди на інтерфейсі подавалися

Для створення нового курсу користувач з правами розробника курсу повинен відкрити директорію, де буде розміщено курс, і натиснути кнопку «Додати новий курс».

Для нового курсу буде запропоновано ввести повну і скорочену назву курсу, параметри видимості курсу і терміни доступу до нього, анотацію курсу (за бажанням), формат представлення матеріалу, дозволи і ролі учасників курсу (рис. 2.2). Ці параметри можна змінити в будь-який час після створення курсу, натиснувши посилання «Редагувати параметри» у меню головної сторінки курсу (кнопка у вигляді шестерні).

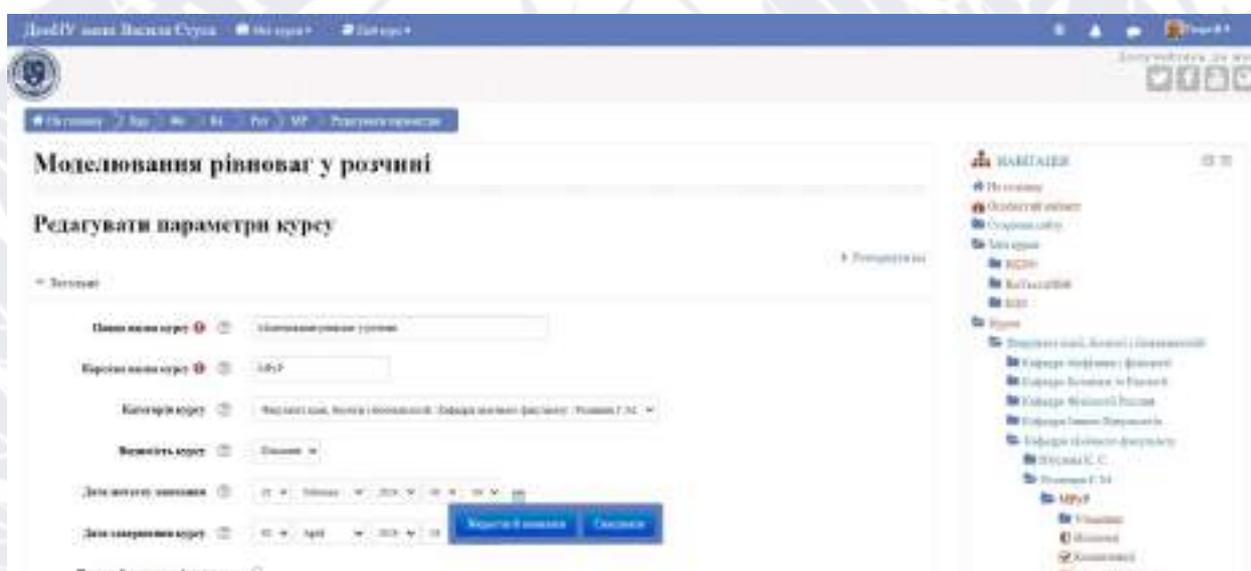


Рис. 2.2. Вікно редагування параметрів курсу

Для додавання нових ресурсів курсу необхідно перейти у режим редагування, обравши опцію «Редагувати» (з позначенням олівця) з меню курсу або натиснувши зелену кнопку «Редагувати» вгорі праворуч сторінки (рис. 2.3). У режимі редагування можна додати або видалити секції (блоки матеріалів курсу), змінити їх назву або назви елементів секцій, перемістити секції та елементи всередині них, додати, видалити або змінити допоміжні блоки, такі як календар, список учасників, останні новини тощо. Додавання елементів секції здійснюється за допомогою кнопки «Додати діяльність або

ресурс». При цьому відкривається перелік видів діяльності (анкета, база даних, вікі, глосарій, завдання, зворотний зв'язок, зовнішній засіб, семінар, тест, урок, форум, чат, Offline Quiz, SCORM пакет) та ресурсів платформи (книга, напис, сторінка, тека, файл, IMS контент пакет, URL) (рис. 2.4).

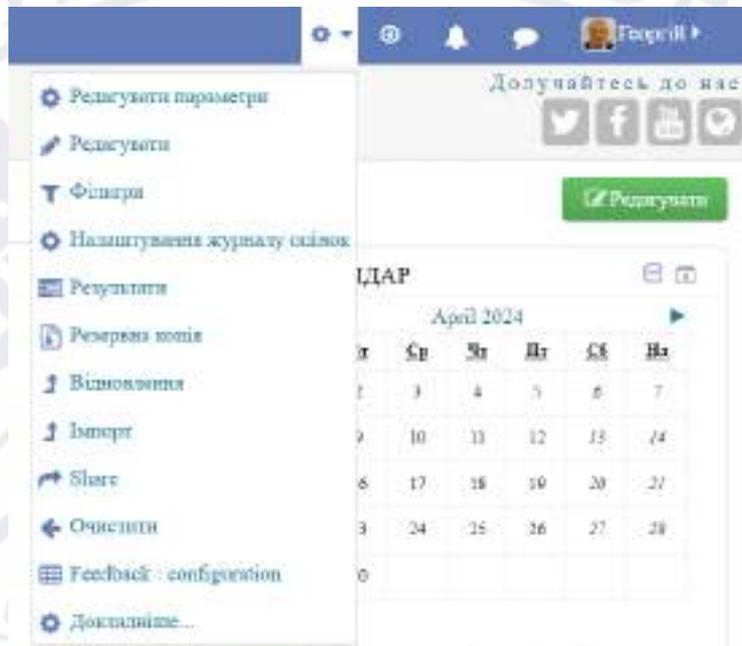


Рис. 2.3. Меню сторінки курсу і кнопка «Редагувати»

Для створення лекції може бути використаний ресурс «Сторінка», що надає можливість користувачу розмістити і зберегти сторінку документу в звичайному текстовому форматі за допомогою вбудованого текстового редактора [24]. За наявності великої кількості матеріалу доцільно скористатись ресурсом «Книга», що дозволяє структурувати текст на розділи.

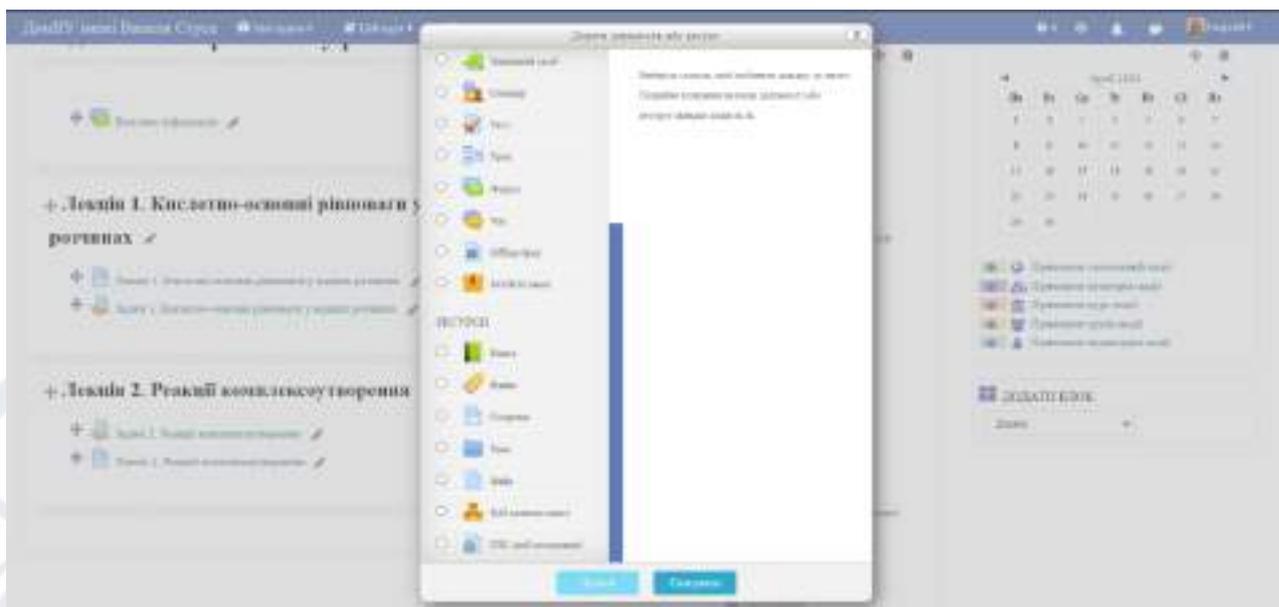


Рис. 2.4. Додавання видів діяльності або ресурсів на платформі MOODLE

Використання ресурсу «Файл» для розміщення лекційного матеріалу в деяких випадках теж доцільне, але здебільшого обмежує можливості користувачів, зокрема тих, що отримують доступ до платформи з мобільних пристроїв. У той же час, ресурс «Сторінка» може відображати текст, що автоматично форматується під розмір екрану, зображення, звук, відео, веб-посилання тощо [23].

При додаванні ресурсу «Сторінка» у полі «Назва» вказується назва текстової сторінки, що буде показана у списку ресурсів модуля (блока) курсу. В полі «Опис» пропонується ввести опис текстової сторінки, що буде представлений на головній сторінці курсу. У полі «Основний зміст» вводиться основний текст даного елемента. Форматувати введений текст можна за допомогою кнопок панелі форматування текстового редактора. Після завершення заповнення потрібних полів форми створення текстової сторінки необхідно натиснути кнопку «Зберегти й повернутися до курсу».

Для роботи з текстовими даними у системі MOODLE впроваджено вбудований текстовий редактор Atto [23, 25]. На панелі інструментів розташований «Перемикач панелі інструментів» (перша кнопка на панелі,

вгорі ліворуч), який переводить панель редактора у розширений режим, що відображає всі наявні кнопки для роботи з текстом (рис. 2.5).

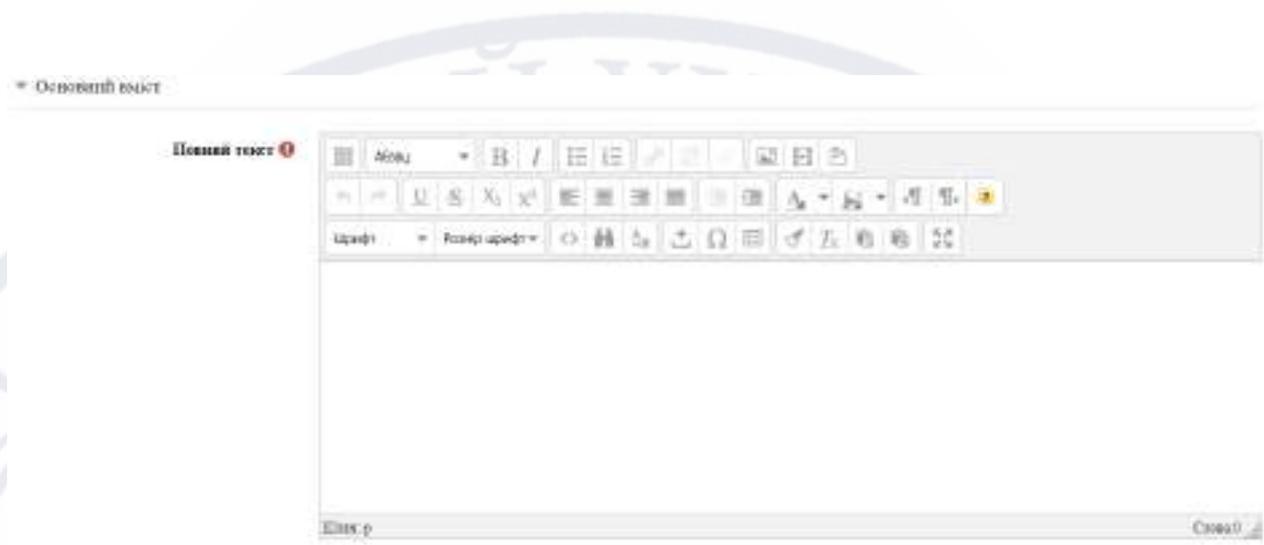


Рис. 2.5. Розширений режим текстового редактора на платформі MOODLE

Незважаючи на те, що функціонал текстового редактору Atto досить широкий, на сьогодні він не дозволяє введення складних математичних та інших формул, що містять дроби, діакритичні знаки та складні індекси, структурні формули хімічних сполук тощо. Неможливим також є копіювання і вставлення формул з редактора Microsoft Word і Microsoft Equation Editor. Однак платформа MOODLE має можливість вставки Tex/LaTeX-коду, тому для набору формул можна використовувати сторонні програми, як-от безкоштовну програму TeXaide [26, 27]. Альтернативою може бути вставка формул у вигляді зображень (скріншотів), але такий спосіб має суттєві обмеження редагування. Формули можуть бути також винесені в окремий файл і додані до платформи MOODLE за допомогою ресурсу «Файл». Використання ресурсу «Файл» дозволяє завантажити на сторінку курсу текстові документи Microsoft Word, файли у форматах .pdf та .djvu, презентації в Microsoft Power Point тощо [19, 28].

Модуль «URL (веб-посилання)» дозволяє викладачу розмістити веб-посилання як ресурс курсу. Посилання може бути пов'язане з будь-яким ресурсом, який знаходиться у матеріалах курсу або у вільному доступі в

Інтернеті (документи, зображення, мультимедіа тощо). Викладач може використовувати посилання зі сховищ, таких як YouTube, Wikimedia тощо. Посилання може бути вбудоване в сторінку або відкриватися в новому вікні. Варто зазначити, що URL-адреси можуть бути додані до будь-якого іншого типу ресурсу або активного елемента, використовуючи відповідну кнопку в текстовому редакторі Atto [20, 23].

Навчальний матеріал дистанційного курсу зазвичай супроводжується завданнями, вправами і тестами, які дають можливість ставити питання на розуміння, допомагають закріпленню викладеного матеріалу. Грамотно розроблені завдання і вправи допомагають здобувачам постійно актуалізувати отримувану інформацію та служать засобом оцінки освоєння матеріалу, при цьому здобувачі отримують зворотний зв'язок від викладача щодо результатів і свого прогресу. Це допомагає їм зрозуміти, наскільки успішно вони навчаються, на що саме їм слід звернути увагу [23]. «Види діяльності» є ключовим елементом, який дає змогу здобувачам виконувати практичні завдання, проходити тестування та здійснювати інші дії. Використання «Видів діяльності» дає змогу враховувати й оцінювати прогрес здобувачів, забезпечувати їхню мотивацію та залучення [22].

Одним з важливих компонентів практичної підготовки з природничих наук є розв'язання задач. Нерідко задачі можуть мати різні шляхи розв'язку, надавати здобувачам простір для креативності і уяви. Тому для організації такого методу навчання і контролю знань не підходять тести і завдання закритого типу, де відповідь має бути однозначною, а спосіб знаходження відповіді не грає ролі. Зручним інструментом з розв'язання задач і творчих індивідуальних робіт під час заняття, у вигляді самостійної або контрольної роботи є вид діяльності «Завдання» (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Вигляд вікна налаштувань виду діяльності «Завдання»

Навчальний елемент платформи «Завдання» дозволяє викладачам додавати комунікативні завдання відкритого типу, збирати студентські роботи, оцінювати їх та надавати відгуки. Здобувачі можуть відправляти будь-який цифровий контент (файли) на кшталт документів Word, електронних таблиць, презентацій, зображень, аудіо- або відеофайлів. Викладач також може надати здобувачам можливість вводити свою відповідь безпосередньо в текстовому редакторі. Елемент «Завдання» може використовуватися і для відповідей офлайн, які виконуються автономно і не вимагають подання в цифровому вигляді. При виставленні оцінки за завдання викладач може надавати відгуки у вигляді коментарів, завантажувати файл з виправленою відповіддю здобувача або аудіовідгук. Відповіді оцінюються викладачем, оцінки здобувачів автоматично заносяться в «Журнал оцінок». Для додавання елементу «Завдання» менеджеру курсу необхідно натиснути кнопку «Додати діяльність або ресурс» та вибрати діяльність «Завдання» зі списку.

Назва завдання обирається на розсуд викладача. Це може бути, наприклад: Завдання 1, Завдання 2 тощо. В полі «Опис» потрібно ввести основні відомості про завдання за допомогою текстового редактору Atto. Параметр «Доступність» дозволяє встановити початковий та кінцевий терміни

здачі завдання, а також дату нагадування викладачу, що деякі завдання потребують оцінювання.

Параметр «Типи подання» відповідей має два режими. Режим «Текст онлайн» пропонує здобувачу надрукувати відповідь і, якщо викладач вмикає кількаразове відправлення відповіді, дає змогу редагувати її текст. При цьому використовується стандартне поле редагування тексту (вбудоване в систему MOODLE), аналогічне звичайному текстовому редактору. Викладач може написати відгук на відповідь здобувача, вносити виправлення, коментувати і поставити оцінку за відповідь. Також викладач може встановити обмеження в кількості слів відповіді.

Режим «Завантаження файлу» варто обрати, якщо викладачу зручніше, щоб здобувачі надсилали відповідь у вигляді прикріпленого файлу [28]. Здобувачі можуть завантажувати відповідь в довільному вигляді. Наприклад, зображення, документ Word, архів, презентацію в PowerPoint тощо. При цьому викладач може регулювати максимальний розмір файлу, максимальну кількість завантажених файлів та типи файлів, які будуть прийматись.

Використання параметру «Типи відгуків» надає змогу обрати варіант відгуку викладача – «Відгук коментарем», «Лист оцінювання» чи «Відгук файлом». У блоці «Параметри відповідей» можна обрати, чи має здобувач можливість перескладання завдання, і у разі позитивної відповіді – скільки спроб буде мати здобувач.

Параметр «Повідомлення» дозволяє встановити повідомлення викладачу про надіслані роботи, повідомлення про запізно відправлені завдання, та повідомлення здобувачам про оновлення їхньої оцінки чи відгуку викладача про роботу. Параметр «Оцінка» дозволяє регулювати бали за відповідь на завдання, використовувати інші типи оцінювання та назначати прохідний бал. Після закінчення заповнення форми «Завдання» слід натиснути кнопку «Зберегти й повернутися до курсу», яка знаходиться внизу форми.

2.3. Техніка безпеки

Небезпечні та шкідливі для здоров'я фактори при дистанційній формі організації навчання [29]:

- режим роботи;
- нераціональна організація робочого місця;
- навантаження опорно-рухового апарату внаслідок постійного сидіння;
- часте й тривале застосування персональних комп'ютерів (ПК), планшетів та іншого обладнання;
- підвищений рівень електромагнітного випромінювання;
- напруга зору;
- великий обсяг інформації для сприйняття в одиницю часу;
- напруга уваги;
- інтелектуальні навантаження;
- емоційні навантаження;
- монотонність праці.

За результатами досліджень встановлено, що неправильне планування і відсутність самоорганізації здобувачів під час дистанційного навчання може шкідливо впливати на їх психоемоційний і фізичний стан. Визначено підвищення рівня тривожності, фрустрованості й агресивності здобувачів [30], зниження фізичної активності і тривалості сну [31].

Можна рекомендувати наступні способи покращення психоемоційного та фізичного здоров'я здобувача під час дистанційного навчання.

1. Правильна організація робочого часу. Здобувач може заздалегідь планувати, які завдання він має виконати, та розподіляти навантаження рівномірно впродовж тижня відповідно до розкладу [32].

Під час роботи з ПК доцільно чергувати завдання за рівнем складності та не забувати про невеликі перерви (10...20) хвилин, що дає змогу відпочити організму. Тривалість безперервної праці на комп'ютері не має перевищувати

2 годин. Більш складні завдання доцільно виконувати на початку робочого дня, коли відсутній синдром стомлення.

2. Здобувач у вільний від занять час може виконувати певні фізичні вправи, виконувати роботи з механічним навантаженням та знаходитися на свіжому повітрі. Це дозволить мінімізувати негативні наслідки та зменшити ймовірність розвитку гіподинамії.

3. Здобувачеві потрібно правильно організувати своє особисте робоче місце. Конструкція робочого місця має забезпечувати підтримання оптимальної робочої пози з такими ергономічними характеристиками [29]: ступні – на підлозі або на підставці для ніг; стегна – в горизонтальній площині; передпліччя – вертикально; лікті – під кутом $70...90^\circ$ до вертикальної площини; зап'ястя зігнуті під кутом не більше 200 відносно горизонтальної площини, нахил голови – $(15...20)^\circ$ відносно вертикальної площини. Екран монітору має бути достатньо великим, для того щоб усі символи можна було читати без особливого напруження. Він має знаходитися на відстані не ближче $(60...70)$ см від очей. Крісло – зручне та з регулюванням положення спинки, що дозволить сидіти прямо та без напружень. Розміщення тіла на ньому має бути таким, при якому ступні розташовані на рівні підлоги, у колінному суглобі кут 90° , стегна знаходяться у горизонтальній площині та лежать на сидінні, плечі знаходяться у вертикальному положенні, передпліччя у горизонтальному, кути, під якими лежать зап'ястя, не більше 20° , голова майже не нахилена.

Освітлення робочого місця має відповідати санітарним нормам та знаходитися в межах $(300...500)$ лк. У разі неможливості забезпечити даний рівень освітленості системою загального освітлення, потрібно застосовувати світильники місцевого освітлення. У такому випадку треба запобігати виникненню відблисків на поверхні екрана та збільшенню освітленості екрана більше як 300 лк [33].

4. Зменшення шкідливого впливу на зір. Під час тривалої роботи за комп'ютером у здобувача може розвинутиися так званий комп'ютерний

синдром. Щоб цього уникнути, рекомендується застосовувати окуляри для роботи за ПК. На лінзах таких окулярів нанесено багаточисловий фільтр, який вибірково поглинає промені синьо-фіолетового спектра, які в надмірній кількості випромінюють монітори комп'ютерів, і безперешкодно пропускає інші світлові промені. Такі окуляри дають можливість знизити перенапруження очей та захистять їх від шкідливих променів синьофіолетового спектра монітору.

Профілактика зняття напруженості очей охоплює низку заходів, серед яких найбільш ефективні: перерви в роботі; застосування спеціальних медикаментозних препаратів; комплекс фізичних вправ та інші. Щоб запобігти погіршенню зору рекомендується 2–3 рази на день виконувати «гімнастику для очей». У разі, якщо виникає втрата контрасту та стомлення, потрібно збільшити кількість перерв та зменшити тривалість роботи з ПК [29].

5. Покращення нервово-емоційного стану здобувача. Для цього перш за все потрібно дотримуватися норми Закону України «Про вищу освіту» щодо максимального навчального навантаження, а саме – вивчення не більш як 30 кредитів за семестр при щотижневих 36 годинах, що становить до 9 годин на день [34]. Налагодження дієвої системи зворотного зв'язку між здобувачем та викладачем, а також ефективної комунікації між здобувачами створює сприятливі умови для ефективного здобуття знань.

Стабілізації нервово-емоційного стану також сприяє заняття тими справами, які приносять емоційне задоволення. Так, прослуховування музики, заняття спортом, перегляд фільмів допоможе зменшити рівень розумової втомленості, стресу та збільшити концентрацію уваги. Також обов'язковим є здоровий сон тривалістю не менш як 8 годин за сприятливого шумового фону та відсутності освітлення.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Лекції з курсу «Моделювання рівноваг у розчині» на дистанційній платформі MOODLE

Перед початком роботи були розроблені на основі огляду літератури і структуровані дві лекції з курсу «Моделювання рівноваг у розчині» за темами: «Кислотно-основні рівноваги у водних розчинах» і «Реакції комплексоутворення» (Додаток А, Додаток Б) [2, 8–12].

Створено новий курс на платформі MOODLE, доступний за онлайн-посиланням: <https://moodle.donnu.edu.ua/course/view.php?id=3104>, у мережі Донецького національного університету у директорії курсів лектора, д-ра хім. наук, професора Г. М. Розанцева (рис. 3.1).

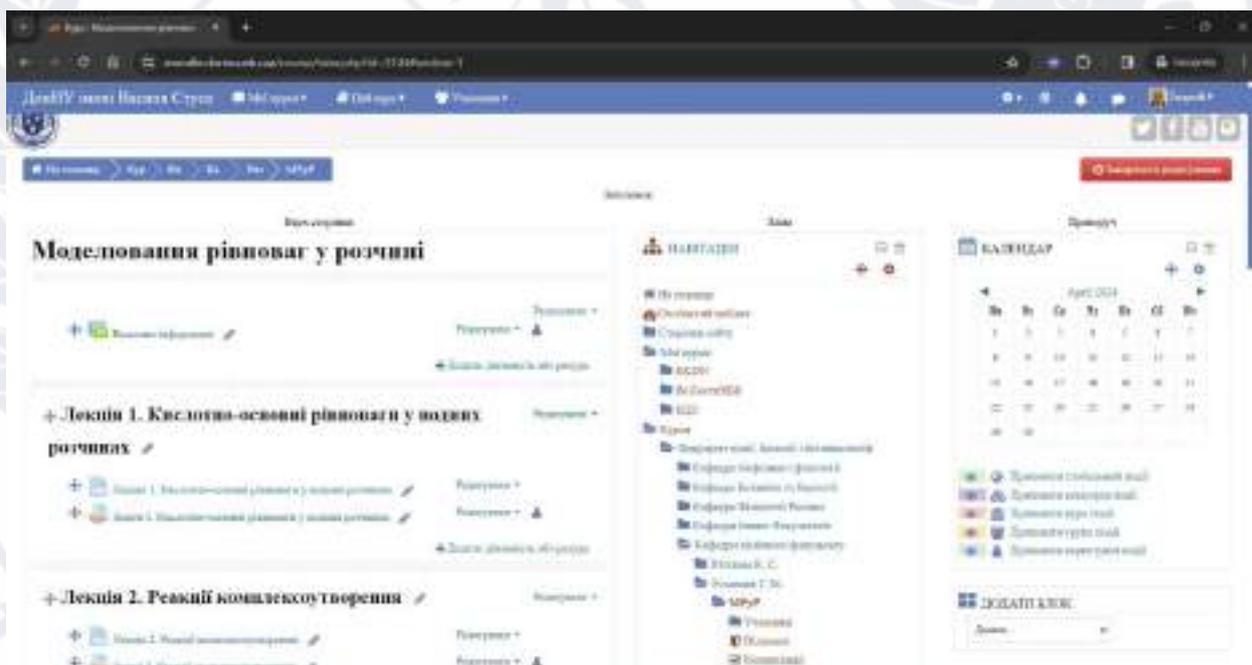


Рис. 3.1. Навчальний дистанційний курс «Моделювання рівноваг у розчині» на платформі MOODLE

Створено дві секції за темами курсу, а також допоміжну секцію – інформаційний блок з елементом «Форум», що дозволяє повідомляти здобувачам важливу інформацію протягом навчання і отримувати від них

зворотний зв'язок у вигляді коментарів. У полі праворуч був доданий блок «Календар».

Для розміщення лекційних матеріалів був використаний ресурс «Сторінка» (рис. 3.2).

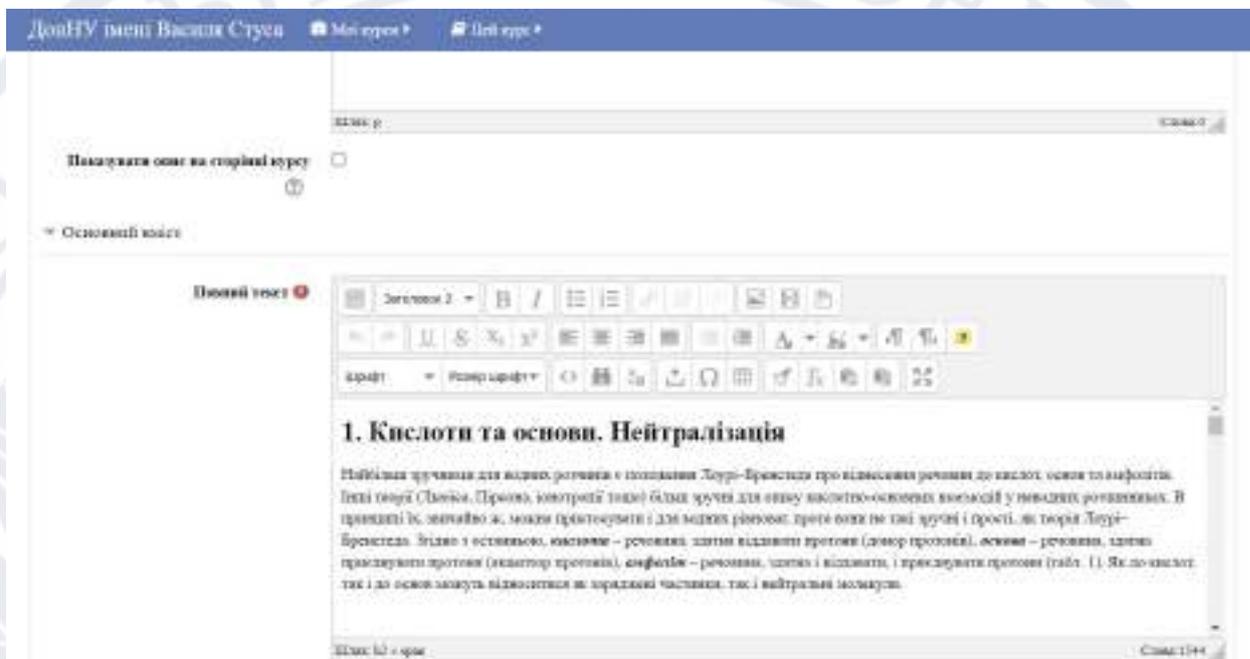


Рис. 3.2. Ресурс «Сторінка» у дистанційному курсі «Моделювання рівноваг у розчині» на платформі MOODLE

Елементи «Сторінка» містять повнотекстову версію лекційних матеріалів. Складність розміщення матеріалу полягала у великому обсязі складних математичних і хімічних формул.

Формули були вставлені у текст лекції у вигляді зображень (скріншотів) і, де можливо, шляхом форматування простого тексту із додаванням спеціальних символів та індексів (рис. 3.3). Такий підхід дозволив показати формули без спотворень і забезпечити доступ до текстової версії лекції з мобільних пристроїв без втрати змісту [21, 22].

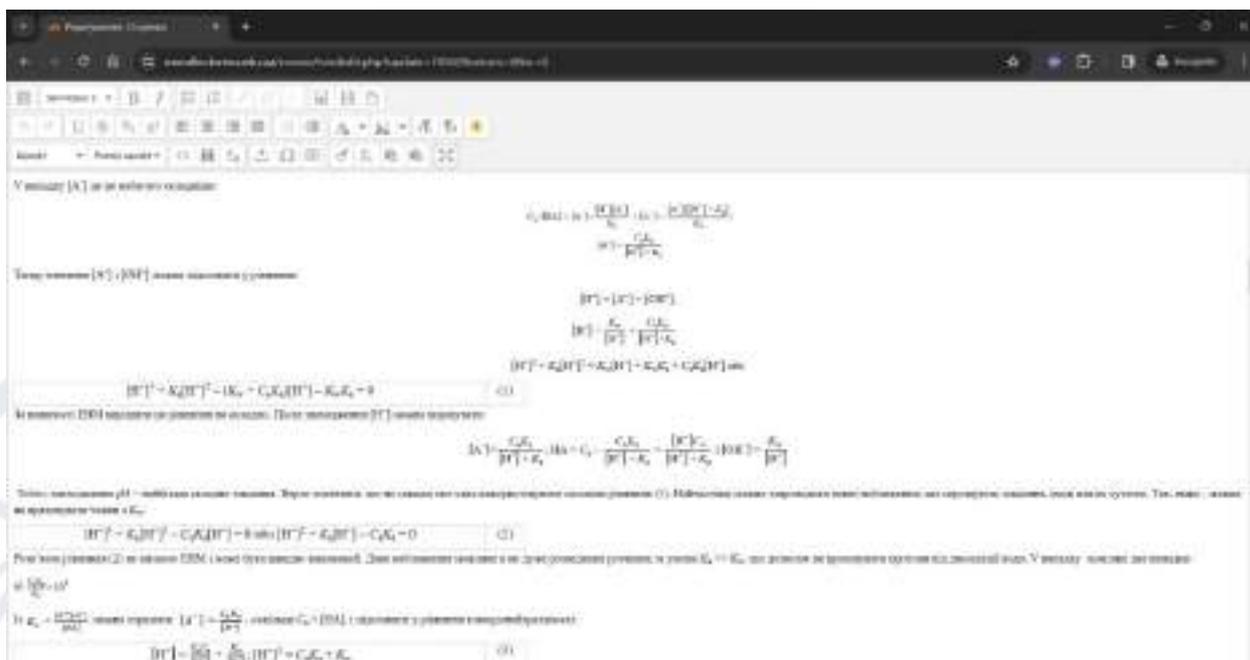


Рис. 3.3. Представлення тексту лекції у режимі редагування ресурсу «Сторінка»

Матеріал лекцій опрацьований таким чином, що не містить зайвої інформації і, з одного боку, є допоміжним наочним засобом викладача при читанні лекції, а з іншого боку, є стислим конспектом найважливіших відомостей, які здобувач може самостійно конспектувати у режимі дистанційного навчання.

Розміщені лекції містять теоретичні відомості з вказаних тем і супроводжені прикладами для покращення сприйняття інформації здобувачами.

Нижче наведено фрагмент лекції 1 на тему «Кисотно-основні рівноваги у водних розчинах». Повний текст лекції представлений у Додатку А1.

3.1.1. Кислоти та основи. Нейтралізація

Найбільш зручними для водних розчинів є положення Лоурі–Бренстеда про віднесення речовин до кислот, основ та амфолітів. Інші теорії (Льюїса, Пірсона, іонотропії тощо) більш зручні для опису кислотно-основних взаємодій у неводних розчинниках. В принципі їх, звичайно ж, можна

приспосувати і для водних рівноваг, проте вони не такі зручні і прості, як теорія Лоурі–Бренстеда. Згідно з останньою, **кислота** – речовина, здатна віддавати протони (донор протонів), **основа** – речовина, здатна приєднувати протони (акцептор протонів), **амфоліт** – речовина, здатна і віддавати, і приєднувати протони (табл. 3.1). Як до кислот, так і до основ можуть відноситися як заряджені частинки, так і нейтральні молекули.

Таблиця 3.1. – Віднесення частинок до кислот, основ або амфолітів за Лоурі–Бренстедом

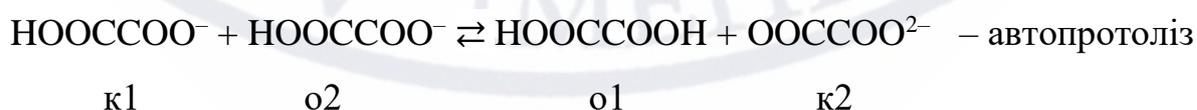
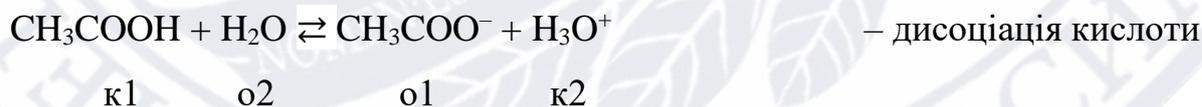
Кислоти	Основи	Амфоліти
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
HCl	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻
H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃	H ₂ O
NH ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	HOCCOO ⁻

Реакція нейтралізації (кислотно-основна реакція) – це реакція перенесення протону від кислоти до основи з утворенням нових кислоти та основи, спряжених з вихідними.



оцтова кислота
– спряжена пара
ацетат-іон

Тоді:



І кислоти, й основи помітно відрізняються за силою. Якщо кислота легко

віддає протон – вона сильна, а спряжена з нею основа буде слабкою, і навпаки. Збільшення ступеня ковалентності зв'язку між протоном та основою послаблює силу спряженої кислоти. Тому OH^- – сильніша основа, ніж NH_3 , оскільки зв'язок $\text{H}-\text{OH}$ міцніше за зв'язок $\text{H}-\text{NH}_3$, зате NH_4^+ сильніша кислота, ніж H_2O .

Силу кислот виражають константою дисоціації K_a :



Силу основ виражають константою дисоціації K_b :



Останніми роками з цих констант у довідковій літературі все частіше віддається перевага величині K_a , тоді як K_b відсутня. Проте тут немає нічого страшного, оскільки K_a і K_b для спряженої пари взаємопов'язані: $K_a \cdot K_b = K_w$ (для H_2O 10^{-14} за 25°C). Варто мати на увазі, що на силу кислоти (основи) впливає розчинник. Оцтова кислота належить до слабких у водному розчині з двох причин:

- 1) CH_3COOH – слабкий донор H^+ ,
- 2) H_2O – слабкий акцептор H^+ . Ця кислота в рідкому аміаку належить до сильних, оскільки NH_3 – сильний акцептор H^+ .

3.2. Задачі для самостійної роботи з курсу «Моделювання рівноваг у розчині» на дистанційній платформі MOODLE

Для більш глибокого розуміння і опрацювання лекційного матеріалу розроблено і впроваджено у дистанційний курс комплект задач для самостійного розв'язання здобувачами (Додаток В) [35, 36]. У курсі на дистанційній платформі MOODLE комплект задач розділено між секціями у відповідності темам викладеного лекційного матеріалу.

Задачі представлено у курсі «Моделювання рівноваг у розчині» за допомогою виду діяльності «Завдання» (рис. 3.4).

Здобувачам пропонується надсилати відповіді на завдання у вигляді файлу (зображення, текстового файлу Word або у форматі .pdf).

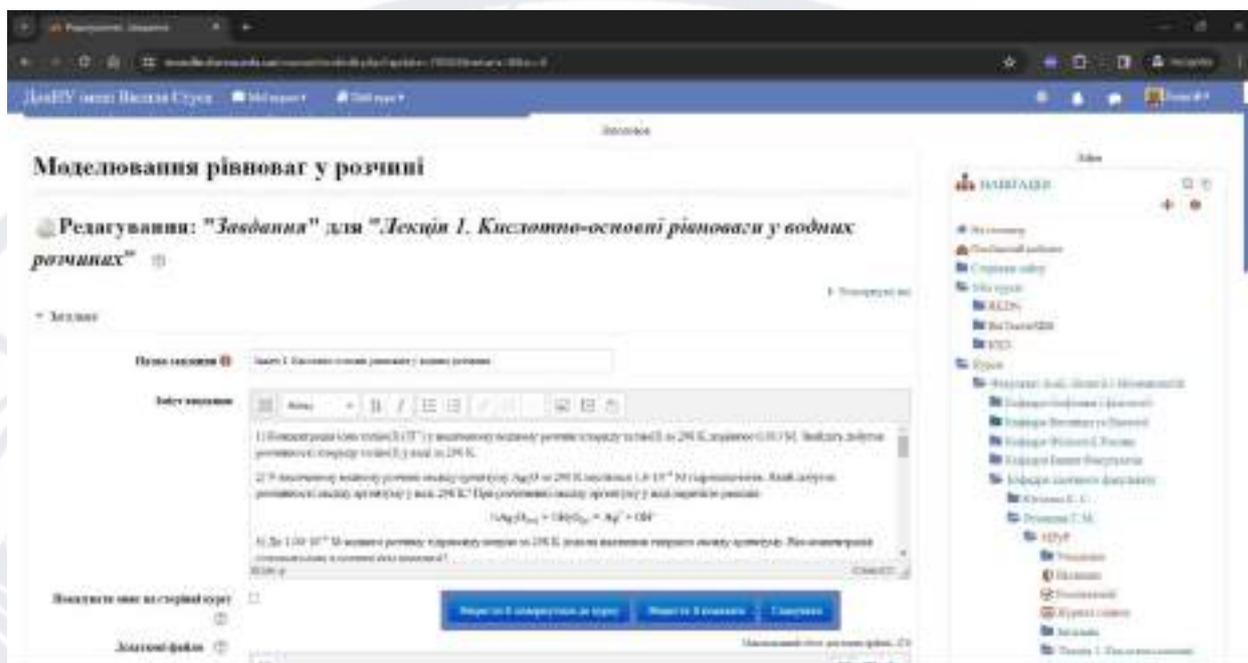


Рис. 3.4. Вид діяльності «Завдання» у дистанційному курсі «Моделювання рівноваг у розчині» на платформі MOODLE

Можливість відповіді у текстовому полі модуля вимкнена з огляду на необхідність представлення повного розв'язку задач, що включає використання складних формул та символів. Тому друковане введення відповіді є нетривіальною задачею, що вимагає навичок, які не вимагаються від здобувачів при проходженні курсу, і є недоцільним.

Для здобувача доступна кнопки для завантаження файлу з виконаним завданням на платформу MOODLE. Створені завдання автоматично відображаються в блоці подій платформи MOODLE. Після надсилання виконаного завдання здобувачем викладач отримує до нього доступ за допомогою посилання, яке з'явиться в верхньому правому куті вікна.

Кількість надісланих робіт на перевірку і робіт, які очікують оцінювання, викладач може знайти на сторінці завдання у нижньому блоці (рис. 3.5).

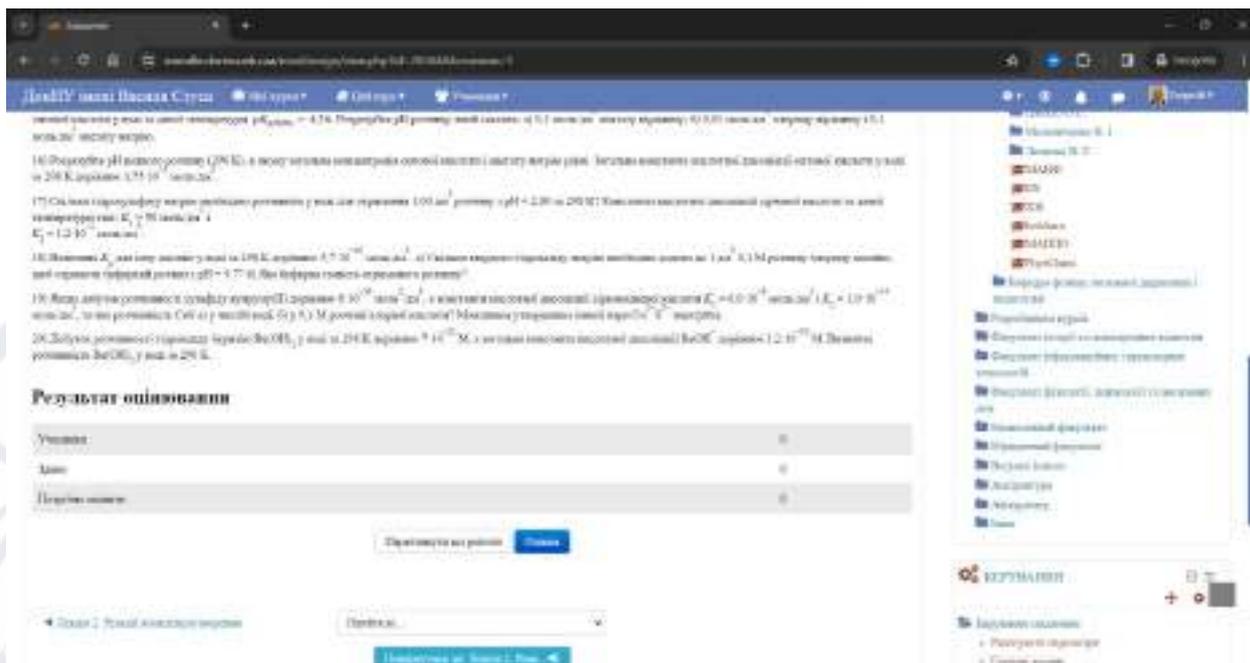


Рис. 3.5. Вигляд елемента «Завдання» з точки зору викладача курсу

Для того, щоб виставити оцінку здобувачеві, необхідно [23]:

1. Натиснути на посилання «оцінка» біля прізвища здобувача.
2. Вибрати оцінку зі списку в полі «Оцінка».
3. Написати коментар.
4. Натиснути на кнопку «Зберегти».

Здобувач отримує оцінку з коментарями викладача.

Приклади задач для самостійної роботи здобувачів за матеріалом лекцій 1 і 2 наведено нижче. Повний комплект задач розміщений у Додатку В.

1) Добуток розчинності йодиду меркурію(I) Hg_2I_2 у воді за 298 К дорівнює $4,5 \cdot 10^{-29}$ моль³/дм⁹. Яка концентрація іона меркурію(I) Hg_2^{2+} в насиченому водному розчині йодиду меркурію(I) за 298 К? Йодид меркурію(I) розчиняється у воді за рівнянням:



2) До 100 см³ 0,01 М іодату натрію додали по краплях 0,1 М нітрату стронцію $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Утворення незникаючого осаду було видно після

додавання $3,6 \text{ см}^3$ нітрату стронцію. Який добуток розчинності іодату стронцію в умовах експерименту?

3) Добуток розчинності фториду кальцію CaF_2 у воді за 298 К дорівнює $4,9 \cdot 10^{-11} \text{ моль}^3/\text{дм}^9$. Розрахуйте розчинність фториду кальцію при 298 К а) у чистій воді; б) у $0,01 \text{ М}$ водному розчині фториду натрію; в) у $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ водному розчині фториду натрію; г) у $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ водному розчині перхлорату кальцію.

4) Розчинність 3-метилбензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ у воді за 298 К дорівнює $0,855 \text{ г}/\text{дм}^3$. Формульна маса кислоти дорівнює $136,14$, а її загальна константа дисоціації дорівнює $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3$. Яка розчинність кислоти в $0,01 \text{ М}$ водному розчині соляної кислоти за 298 К ?

5) Для приготування розчину оцтової кислоти до $0,01 \text{ моль}$ оцтової кислоти додавали воду до загального об'єму 1000 см^3 . Рівноважна концентрація ацетат-іону в розчині дорівнює $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Визначте загальну константу кислотної дисоціації K_a оцтової кислоти.

6) $0,01 \text{ моль}$ трибромоцтової кислоти Br_3CCOOH розчинили в такій кількості води, щоб кінцевий об'єм становив 1000 см^3 . Концентрація іонів гідрогену в розчині $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Визначте загальну константу кислотної дисоціації кислоти.

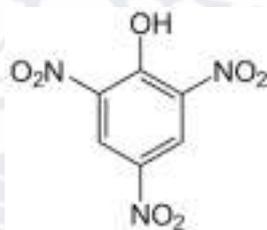
7) Перевести кожен із приведених нижче концентрацій іону гідрогену у величину рН: а) $0,206 \text{ М}$; б) $3,00 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; в) $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$.

8) Зобразіть кожен з вказаних нижче величин в експоненціальній формі: а) $\text{pH} = 3,50$; б) $\text{pH} = -0,40$; в) $\text{pH} = 5,10$; г) $\text{p}K_a = 9,60$; д) $\text{p}K_a = 14,47$; е) $\text{pH} = 6,70$.

9) За 298 К величина K_a для бензойної кислоти дорівнює $6,14 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3$. Визначте рН водних розчинів бензойної кислоти із загальною концентрацією: а) $0,04 \text{ М}$; б) $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; в) $2,00 \cdot 10^{-7} \text{ М}$.

10) Визначити рН розчину, який містить соляну і йодну кислоту із загальною концентрацією $0,01$ і $0,10 \text{ М}$ відповідно. Величина K_a для йодної кислоти дорівнює $0,166 \text{ моль}/\text{дм}^3$.

11) Визначити рН розчину, в якому загальна концентрація трихлороцтової кислоти (Cl_3CCOOH ; $K_a = 0,20$ моль/дм³) дорівнює 0,50 М, а загальна концентрація пікринової кислоти



($K_a = 0,42$ моль/дм³) дорівнює 0,10 М.

12) Визначте концентрацією іонів гідроксонію, гідроксалат-іонів HC_2O_4^- і оксалат-іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ за 298 К у водному розчині з загальною концентрацією щавлевої кислоти 0,1 М. Загальні константи кислотної дисоціації щавлевої кислоти за даної температури дорівнює $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ і $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

13) Розрахуйте рН водного розчину (298 К), в якому загальна концентрація оцтової кислоти і ацетату натрію рівні. Загальна константа кислотної дисоціації оцтової кислоти у воді за 298 К дорівнює $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

14) Якщо добуток розчинності сульфиду купруму(II) дорівнює $6 \cdot 10^{-36}$ моль²/дм⁶, а константи кислотної дисоціації сірководневої кислоти $K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ і $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$ моль/дм³, то яка розчинність CuS : а) у чистій воді; б) у 0,1 М розчині хлорної кислоти? Можливим утворенням іонної пари $\text{Cu}^{2+}\text{S}^{2-}$ знехтуйте.

15) Добуток розчинності гідроксиду берилію $\text{Be}(\text{OH})_2$ у воді за 298 К дорівнює $7 \cdot 10^{-22}$ М, а загальна константа кислотної дисоціації BeOH^+ дорівнює $3,2 \cdot 10^{-10}$ М. Визначте розчинність $\text{Be}(\text{OH})_2$ у воді за 298 К.

ВИСНОВКИ

За результатами магістерської роботи встановлено, що:

1. Моделювання рівноваг у розчині є актуальною задачею сучасної хімії. Аналіз літератури показав, що до розв'язку цієї задачі є декілька підходів, застосування яких обумовлено конкретними умовами тієї чи іншої рівноважної системи.
2. Платформа дистанційного навчання MOODLE є зручним інструментом для наочного представлення лекційного матеріалу і практичних задач з моделювання рівноваг у розчині.
3. На основі аналізу літературних даних розроблено лекційні матеріали і задачі для самостійної роботи здобувачів, які розміщено у дистанційному курсі на платформі MOODLE.
4. Створений курс може бути впроваджений у навчальний процес здобувачів СО «Бакалавр» спеціальності 102 «Хімія».

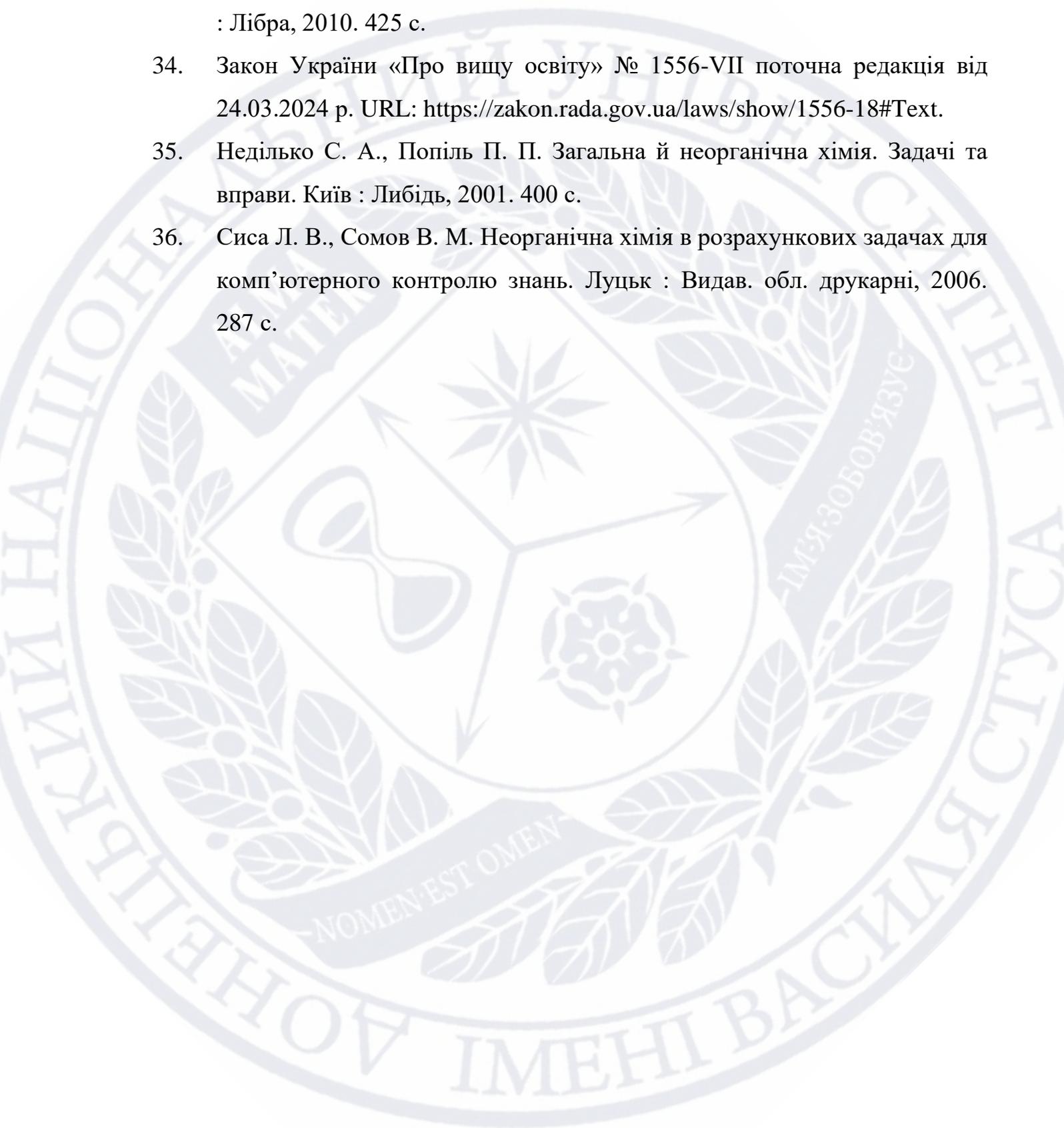
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кириченко В. І. Загальна хімія: Навч. посібник. Київ : Вища школа, 2017. 432 с.
2. Романова Н. С. Загальна та неорганічна хімія. Київ : Вища школа, 2017. 432 с.
3. Загальна хімія: Підручник / В. В. Григор'єва та ін.; за ред. Голуба О. А. Київ : Вища школа, 2019. 471 с.
4. Панасенко О. І., Голуб А. М., Андрійко О. О. Неорганічна хімія: Підручник. Запоріжжя : Карат, 2016. 462 с.
5. Meites L. An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics. Berkeley, USA : Pergamon international library, 2008. 549 p.
6. Ткаченко С. В., Грузнова С. В., Замай Ж. В. Загальна та неорганічна хімія (Частина 1. Загальна хімія): навчально-методичний посібник для самостійної та аудиторної роботи здобувачів першого рівня вищої освіти за спеціальністю 226 Фармація, промислова фармація. Чернігів : НУЧК, 2020. 144 с.
7. Основи загальної хімії / В. С. Телегус та ін. Львів : Світ, 2000. 424 с.
8. Строк О. М., Іващенко І. А. Загальна хімія: конспект лекцій. Луцьк : Волинський національний університет імені Лесі Українки, 2020. 166 с.
9. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г. Загальна та неорганічна хімія. Київ : Педагогічна преса, 2002. 765 с.
10. Назарко І. С., Вічко О. І. Загальна хімія: навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей. Тернопіль : Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2019. 192 с.
11. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посібник. Київ : Знання, 2009. 548 с.
12. Рейтер Л. Г., Степаненко О. М., Басов В. П. Теоретичні розділи загальної хімії: Навчальний посібник. Київ : Каравела, 2003. 344 с.

13. Soustell M. *Chemical Equilibria*. Hoboken, USA : John Wiley & Sons, 2015. 188 p.
14. Togni A. Teaching Acid-Base Equilibria by Using Log-log Diagrams: *Chemical Education. Chimia*. 2022. Vol. 76, no. 5. P. 481.
15. Clegg S. L., Waters J. F., Turner D. R., Dickson A. G. Chemical speciation models based upon the Pitzer activity coefficient equations, including the propagation of uncertainties. III. Seawater from the freezing point to 45 °C, including acid-base equilibria. *Marine Chemistry*. 2023. Vol. 250. P. 104196.
16. Pereira R. W., Ramabhadran R. O. Accurate Computation of Aqueous pK_a s of Biologically Relevant Organic Acids: Overcoming the Challenges Posed by Multiple Conformers, Tautomeric Equilibria, and Disparate Functional Groups with the Fully Black-Box pK -Yay Method. *J. Phys. Chem. A*. 2023. Vol. 127, no. 43. P. 9121–9138.
17. Wallace M., Abiama N., Chipembere M. Measurement of the pK_a Values of Organic Molecules in Aqueous–Organic Solvent Mixtures by ^1H NMR without External Calibrants. *Anal. Chem*. 2023. Vol. 95, no. 42. P. 15628–15635.
18. Bouchkira I., Benjelloun S., Khamar L., Latifi A. M. Thermodynamic modeling and parameter estimability analysis of a wet phosphoric acid process with impurities. *Fluid Phase Equilibria*. 2023. No. 564. P. 113594.
19. Стрілець С. І., Запорожченко Т. П. Основи роботи в середовищі Moodle: навч. посібник. Чернігів : Десна Поліграф, 2015. 60 с.
20. Робота викладачів і студентів в системі управління навчанням Moodle: навч. посібник / С. В. Лисоченко та ін. Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012. 64 с.
21. Технології дистанційного навчання: методологія створення та супроводу навчальних курсів: навч. посібник / А. І. Прокопенко та ін. Харків : Мітра, 2019. 81 с.
22. Нерсесов В. Р. Moodle Made Easy: персоналізація, розробка та ефективне використання LMS Moodle 4. Київ : UNDP, 2023. 100 с.

23. Федько Н. Ф., Ведута В. В. Створення дистанційних навчальних курсів на базі платформи Moodle: навч. посібник. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 68 с.
24. Триус Ю. В., Герасименко І. В, Франчук В. М. Система електронного навчання ВНЗ на базі MOODLE: навч. посібник. Черкаси : Черкаський державний технологічний університет, 2012. 220 с.
25. Ярковий А. О. MOODLE – електронна система керування навчальним процесом: навч. посібник. Київ : ІПДО НУХТ, 2020. 43 с.
26. Кухаренко В. М. Тьютор дистанційного та змішаного навчання: навч. посібник. Харків : Міленіум, 2019. 307 с.
27. Жерновнікова Я. В., Пятисоцька С. С. Особливості використання платформи Moodle під час вивчення дисципліни «Інформатика». *Науково-методичні основи використання інформаційних технологій в галузі фізичної культури та спорту*. 2020. № 4. С. 26–29.
28. Костюченко А. О. Система управління навчанням Moodle: навч. посібник. Чернігів : ФОП Баликіна О. В., 2016. 178 с.
29. Вплив дистанційної форми навчання на психічне та фізичне здоров'я студента / О. В. Землянська та ін. *Енергозбереження та промислова безпека: виклики та перспективи* : науково-технічний збірник : матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 2–3 червня 2020 року. Київ : Основа, 2020. С. 280–286.
30. Галадза М., Прядка В., Коляденко Н. Вплив переходу на дистанційну форму навчання на психічні стани студентів медичних спеціальностей. *Психологічне здоров'я*. 2022. Т. 2, № 7. С. 55–63.
31. Ядрова Д. А., Панасюк І. В. Вплив дистанційного навчання на емоційний та психічний стан учнів і студентів. *Сучасні електромеханічні та інформаційні системи* : монографія / за заг. ред. І. В. Панасюка. Київ : КНУТД, 2021. С. 50–60.
32. Режим дня студентів. URL: https://pidruchniki.com/14520624/pedagogika/rezhim_dnya_studentiv.

33. Охорона праці та промислова безпека: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / К. Н. Ткачук та ін.; за заг. ред. К. Н. Ткачука, В. В. Зацарного. Київ : Лібра, 2010. 425 с.
34. Закон України «Про вищу освіту» № 1556-VII поточна редакція від 24.03.2024 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1556-18#Text>.
35. Неділько С. А., Попіль П. П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. Київ : Либідь, 2001. 400 с.
36. Сиса Л. В., Сомов В. М. Неорганічна хімія в розрахункових задачах для комп'ютерного контролю знань. Луцьк : Видав. обл. друкарні, 2006. 287 с.



ДОДАТКИ

ДОДАТОК А. Лекція 1. Кислотно-основні рівноваги у водних розчинах

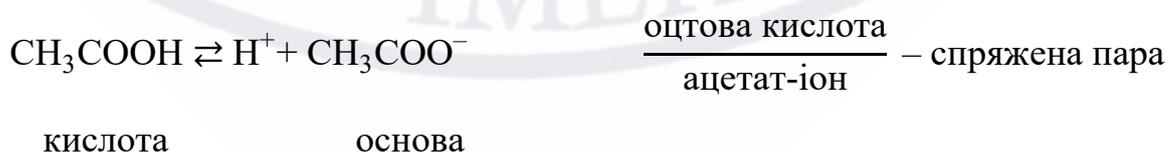
А1. Кислоти та основи. Нейтралізація

Найбільш зручними для водних розчинів є положення Лоурі–Бренстеда про віднесення речовин до кислот, основ та амфолітів. Інші теорії (Льюїса, Пірсона, іонотропії тощо) більш зручні для опису кислотно-основних взаємодій у неводних розчинниках. В принципі їх, звичайно ж, можна пристосувати і для водних рівноваг, проте вони не такі зручні і прості, як теорія Лоурі–Бренстеда. Згідно з останньою, *кислота* – речовина, здатна віддавати протони (донор протонів), *основа* – речовина, здатна приєднувати протони (акцептор протонів), *амфоліт* – речовина, здатна і віддавати, і приєднувати протони (табл. А1). Як до кислот, так і до основ можуть відноситися як заряджені частинки, так і нейтральні молекули.

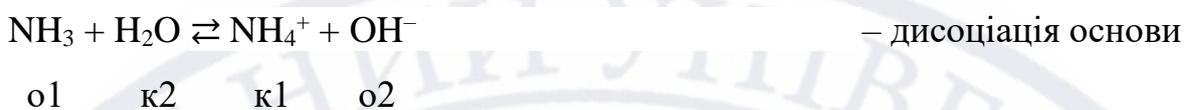
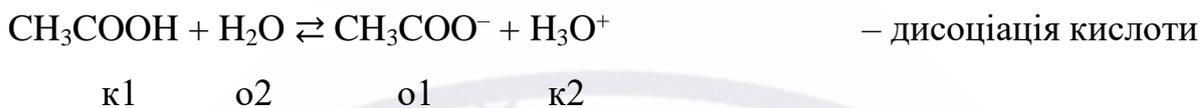
Таблиця А1. – Віднесення частинок до кислот, основ або амфолітів за Лоурі–Бренстедом

Кислоти	Основи	Амфоліти
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
HCl	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻
H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃	H ₂ O
NH ₃ OH ⁺	NH ₂ OH	HOCCOO ⁻

Реакція нейтралізації (кислотно-основна реакція) – це реакція перенесення протону від кислоти до основи з утворенням нових кислоти та основи, спряжених з вихідними.



Тоді:



І кислоти, й основи помітно відрізняються за силою. Якщо кислота легко віддає протон – вона сильна, а спряжена з нею основа буде слабкою, і навпаки. Збільшення ступеня ковалентності зв'язку між протоном та основою послаблює силу спряженої кислоти. Тому OH^- – сильніша основа, ніж NH_3 , оскільки зв'язок $\text{H}-\text{OH}$ міцніше за зв'язок $\text{H}-\text{NH}_3$, зате NH_4^+ сильніша кислота, ніж H_2O .

Силу кислот виражають константою дисоціації K_a :



Силу основ виражають константою дисоціації K_b :



Останніми роками з цих констант у довідковій літературі все частіше віддається перевага величині K_a , тоді як K_b відсутня. Проте тут немає нічого страшного, оскільки K_a і K_b для спряженої пари взаємопов'язані: $K_a \cdot K_b = K_w$ (для H_2O 10^{-14} за 25°C). Варто мати на увазі, що на силу кислоти (основи) впливає розчинник. Оцтова кислота належить до слабких у водному розчині з двох причин:

- 3) CH_3COOH – слабкий донор H^+ ,
- 4) H_2O – слабкий акцептор H^+ . Ця кислота в рідкому аміаку належить до сильних, оскільки NH_3 – сильний акцептор H^+ .

A2. Кислотність розчинів кислот та основ

1) Одноосновна кислота. HA (загальна концентрація – C_a , моль/л; K_a)

Хімічна модель

Математична модель



дисоціація кислоти (замість $H_3O^+ \rightarrow H^+$)



автопротолиз води

Рівняння матеріального балансу $C_a = [HA] + [A^-]$

Рівняння електронейтральності $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

Таким чином, ми маємо 4 рівняння та 4 невідомі рівноваг концентрації: $[H^+]$; $[OH^-]$; $[HA]$ і $[A^-]$.

Для визначення $pH = -\lg[H^+]$ в цьому розчині слід розпочати з рівняння електронейтральності, тобто виразити $[OH^-]$ і $[A^-]$ через $[H^+]$.

У випадку $[OH^-]$ це дуже легко зробити:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

У випадку $[A^-]$ це не набагато складніше:

$$C_a = [HA] + [A^-] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-] = \frac{[A^-]([H^+] + K_a)}{K_a};$$

$$[A^-] = \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a}$$

Тепер значення $[A^-]$ і $[OH^-]$ можна підставити у рівняння:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-].$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 = K_w [H^+] + K_w K_a + C_a K_a [H^+] \text{ або}$$

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_w + C_a K_a) [H^+] - K_w K_a = 0 \quad (A1)$$

За наявності ЕВМ вирішити це рівняння не складно. Після знаходження

$[H^+]$ можна вирахувати:

$$[A^-] = \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a}; \quad HA = C_a - \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{[H^+] C_a}{[H^+] + K_a} \quad \text{і} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Тобто, знаходження рН – найбільш складне завдання. Варто зазначити, що не завжди має сенс використовувати загальне рівняння (A1). Найчастіше можна запровадити певні наближення, що спрощують завдання, іноді навіть суттєво. Так, якщо $\frac{C_a K_a}{K_w} > 10^3$, можна не враховувати члени з K_w :

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - C_a K_a [H^+] = 0 \quad \text{або} \quad [H^+]^2 + K_a [H^+] - C_a K_a = 0 \quad (A2)$$

Розв'язок рівняння (A2) не вимагає ЕВМ і може бути швидко виконаний. Дане наближення можливе в не дуже розведених розчинах за умови $K_a \gg K_w$, що дозволяє не враховувати протони від дисоціації води. У випадку $\frac{C_a}{K_a} > 10^3$ можливі два випадки:

а) $\frac{C_a K_a}{K_w} > 10^3$

Із $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ можна отримати $[A^-] = \frac{C_a K_a}{[H^+]}$, оскільки $C_a \approx [HA]$, і підставити у рівняння електронейтральності:

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]}; \quad [H^+]^2 = C_a K_a + K_w \quad (A3)$$

Варто зазначити, що дана ситуація можлива у випадку слабких кислот.

б) $\frac{C_a K_a}{K_w} < 10^3$

Тоді без урахування дисоціації H_2O ,

$$[H^+] = [A^-], \quad \text{а} \quad [HA] \approx C_a [H^+]^2 = C_a K_a \quad (A4)$$

Вибір одного з наведених рівнянь залежить від досвіду дослідника та наявності лічильної техніки.

2) Однокислотна основа A^- (загальна концентрація – C_b , моль/л; K_b)



$$C_b = [A^-] + [HA]$$

$$C_b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

C_b – концентрація катіона, спряженого з А.

$$C_b + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b K_w}{K_w + K_b [H^+]} \quad C_b + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{C_b K_a}{K_a + [H^+]}$$

$$[H^+]^3 + (C_b + K_a)[H^+]^2 - K_w[H^+] - K_a K_w = 0 \text{ – загальна формула}$$

Логічно знехтувати членом $[H^+]^3$, оскільки для лужного середовища він буде дуже малий.

$$\text{Тоді } (C_b + K_a)[H^+]^2 - K_w[H^+] - K_a K_w = 0.$$

Якщо не враховувати дисоціацію H_2O , тоді $[H^+]^2 = \frac{K_a K_w}{C_b + K_a} + \frac{K_w}{[H^+]}$, якщо

$$C_b \gg K_a \quad [H^+]^2 = \frac{K_a K_w}{C_b}.$$

Як і у разі кислот, можливі всі 4 варіанти рівнянь для розрахунку рН у розчині.

Важливо розуміти, що наведені рівняння застосовні лише у разі вмісту розчині лише однієї кислоти чи основи. Тобто єдиною конкуруючою реакцією є автопротоліз води. Подібна ситуація в реальних розчинах зустрічається вкрай рідко, тому є сенс розглянути випадки складніших рівноваг.

А3. Конкуруючі рівноваги у сумішах

1) Суміш кислот НА (K_{a1} ; C_{a1}) і НВ (K_{a2} ; C_{a2}).

$$HA = H^+ + A^- \quad K_{a1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad C_{a1} = [A^-] + [HA]$$

$$HB = H^+ + B^- \quad K_{a2} = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} \quad C_{a2} = [B^-] + [HB]$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+][OH^-]$$

Основним рівнянням, що описує суміш двох кислот у розчині, є рівняння електронейтральності:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] + [B^-]$$

Концентрації $[A^-]$ і $[B^-]$ знаходимо, як і раніше:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_{a1}C_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} + \frac{K_{a2}C_{a2}}{[H^+] + K_{a2}}$$

$$\begin{aligned} [H^+]^4 + (K_{a1} + K_{a2})[H^+]^3 - (K_{a1}K_{a2} - C_{a1}K_{a1} - C_{a2}K_{a2} - K_w)[H^+]^2 - \\ - (K_{a1}K_w + K_{a2}K_w + C_{a1}K_{a1}K_{a2} + C_{a2}K_{a1}K_{a2})[H^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \end{aligned}$$

У випадку, коли $\frac{C_{a1}}{K_{a1}} > 10^3$ і $\frac{C_{a2}}{K_{a2}} > 10^3$, а $\frac{C_{a1}K_{a1}}{K_w} < 10^3$ і $\frac{C_{a2}K_{a2}}{K_w} < 10^3$

$$[H^+]^4 - (C_{a1}K_{a1} + C_{a2}K_{a2} + K_w)[H^+]^2 = 0$$

$$[H^+]^2 = C_{a1}K_{a1} + C_{a2}K_{a2} + K_w \quad (A5)$$

Якщо $\frac{K_{a1}C_{a1}}{K_w} > 10^3$ і $\frac{K_{a2}C_{a2}}{K_w} > 10^3$, $[H^+]^2 = C_{a1}K_{a1} + C_{a2}K_{a2} + K_w$.

В цих випадках $C_{a1}K_{a1}$ і $C_{a2}K_{a2}$ відрізняються менш ніж в 10^3 раз. Якщо ж одна із кислот набагато сильніше, то дисоціація і визначає загальне значення рН: $[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] - C_{a1}K_{a1} = 0$.

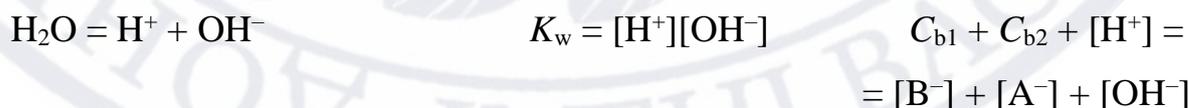
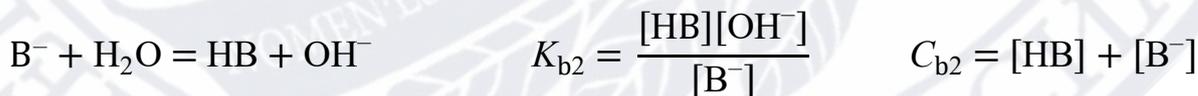
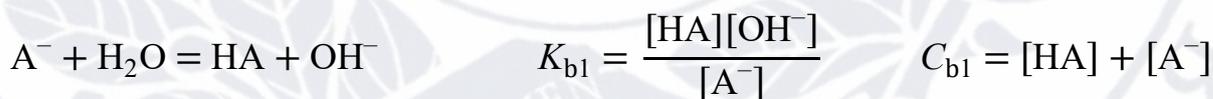
Без урахування дисоціації води:

$$[H^+] = \frac{C_{a1}K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} + \frac{C_{a2}K_{a2}}{[H^+] + K_{a2}} + K_w$$

$$[H^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2})[H^+]^2 - (C_{a1}K_{a1} + C_{a2}K_{a2})[H^+] - K_{a1}K_{a2}(C_{a1} + C_{a2} - 1) = 0$$

або $[H^+]^2 = C_{a1}K_{a1} + C_{a2}K_{a2}$, що впливає із повного рівняння при $\frac{C_{a1}}{K_{a1}} > 10^3$ і $\frac{C_{a2}}{K_{a2}} > 10^3$.

2) Суміш основ $(A^-, C_{b1}, K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a1}}) + (B^-, C_{b2}, K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a2}})$



$$C_{b1} + C_{b2} + [H^+] = \frac{C_{b1}K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} + \frac{C_{b2}K_{a2}}{[H^+] + K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[\text{H}^+]^4 + (K_{a1} + K_{a2} + C_{b1} + C_{b2})[\text{H}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} + C_{b2}K_{a1} + C_{b1}K_{a2})[\text{H}^+]^2 - (K_{a1}K_w + K_{a2}K_w)[\text{H}^+] - K_{a2}K_w = 0$$

Скорочене рівняння: $(K_{a1}K_{a2} + C_{b2}K_{a1} + C_{b1}K_{a2})[\text{H}^+]^2 - K_{a1}K_{a2}K_w = 0$.

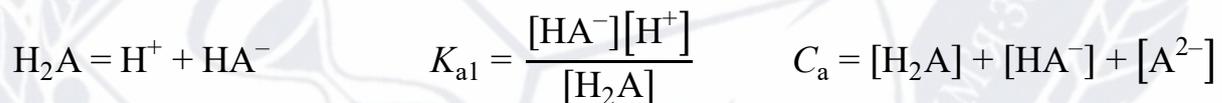
$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_w K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + C_{b2} K_{a1} + C_{b1} K_{a2}} = \frac{K_w}{1 + \frac{C_{b2}}{K_{a2}} + \frac{C_{b1}}{K_{a1}}} \quad (\text{A6})$$

Використання рівнянь (A5) і (A6) завжди виправдано, оскільки вони виконуються для дуже слабких кислот або основ.

Крім того, виведення рівняння $[\text{H}^+]$ для слабких кислот і основ може виконуватися з інших передумов.

У математичній моделі можна скористатися частинними рівняннями: $[\text{OH}^-] = [\text{HA}] + [\text{HB}] + [\text{H}^+]$. Однак виходять ті ж рівняння, що з рівняння електронейтральності.

3) Багатоосновні кислоти та основи



З матеріального балансу можна отримати:

$$C_a = [\text{H}_2\text{A}] + \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a2}K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2};$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C_a} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \alpha_{\text{H}_3\text{A}}$$

$$C_a = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} + [\text{HA}^-] + \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]};$$

$$\frac{[\text{HA}^-]}{C_a} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \alpha_{\text{HA}^-}$$

$$C_a = \frac{[A^{2-}][H^+]}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+][A^{2-}]}{K_{a2}} + [A^{2-}]; \quad \frac{[A^{2-}]}{C_a} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} = \alpha_{A^{2-}}$$

Величини α отримали назви – функції утворення. Вони є мольними частками різних форм іонів. Тепер концентрації $[HA^-]$ та $[A^{2-}]$ можна підставити в рівняння електронейтральності:

$$[H^+] = \frac{(K_{a1}[H^+] + 2K_{a1}K_{a2})C_a}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_{a1}C_a - K_w)[H^+]^2 - (2K_{a1}K_{a2}C_a + K_wK_{a1})[H^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0$$

Користуватися цим рівнянням слід, якщо K_{a1} , K_{a2} і K_w відрізняються трохи більше, ніж у 10^3 раз. Однак найчастіше з них найбільша K_{a1} , тому $[H^+]$ можна розраховувати, як у розчині одноосновної кислоти:

$$[H^+]^2 = K_{a1}[H^+] - C_aK_a = 0.$$

Розраховану величину $[H^+]$ можна підставити у вираз α , і вирахувати всі інші концентрації.

$$[A^{2-}] + H_2O = HA^- + OH^- \quad K_{b1} = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$C_{b1} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$HA^- + H_2O = H_2A + OH^- \quad K_{b2} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$2C_b + [H^+] = 2[A^{2-}] + [HA^-] + [OH^-]$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+][OH^-]$$

$$\alpha_{H_2O} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$2C_b + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{(K_{a1}[\text{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2})C_b}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[\text{H}^+]^4 + (K_{a1} + 2C_b)[\text{H}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} + C_bK_{a1} - K_w)[\text{H}^+]^2 - K_{a1}K_w[\text{H}^+] - K_wK_{a1}K_{a2} = 0$$

Або якщо враховувати лише першу стадію:

$$(C_b + K_{a1})[\text{H}^+]^2 - K_w[\text{H}^+] - K_{a1}K_w = 0,$$

далі можна розрахувати всі α та концентрації.

4) Розчини амфолітів

$$(1) \text{HA}^- = \text{H}^+ + \text{A}^{2-}; \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

$$(2) \text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-; \quad K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}};$$

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + \text{A}^{2-}$$

$$(3) \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-; K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]; [\text{H}^+] + C = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

$$(4) 2\text{HA}^- = \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-}; K = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}; \alpha_{\text{HA}^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}; [\text{H}^+] + C = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{(K_{a1}[\text{H}^+] + 2K_{a1}K_{a2})C}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[\text{H}^+]^4 + (K_{a1} + C)[\text{H}^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_w)[\text{H}^+]^2 - (K_wK_{a1} + CK_{a1}K_{a2})[\text{H}^+] - K_wK_{a1}K_{a2} = 0$$

Це універсальне рівняння, що дозволяє точно розрахувати рН у розчині.

Однак дуже часто замість трьох перших рівнянь можна скористатися

тільки (4) за умови, що $K \gg K_{a2}, K_{b2}, K_w$. Тоді $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$ і $\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[\text{A}^{2-}]^2}{[\text{HA}^-]^2}$. Із

$$K_{a2} \frac{[\text{A}^{2-}]^2}{[\text{HA}^-]^2} = \frac{K_{a2}^2}{[\text{H}^+]^2} \text{ і } \frac{K_{a2}^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} [\text{H}^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$$

Але будьте уважними і не спокушайтеся простотою цього рівняння.

Якщо необхідно використати 1 і 4 рівняння (K_{a1} і $K \gg K_{a2}$ і K_w), тоді:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}]; [\text{H}^+] = \frac{2K_{a1}K_{a2}C - [\text{H}^+]^2 C}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[H^+]^3 + (K_{a1} + C)[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] - K_{a1}K_{a2} + C = 0$$

$$\text{Якщо } K_{a2} \gg \text{інших, тоді } [H^+]^2 + K_{a2}[H^+] - K_{a2}C = 0$$

Останні два випадки дуже важливі. Їх необхідно розглядати в сукупності K_i і C . Справа в тому, що рівновага (4) практично не залежить від C , тоді як (1) залежить. Тому, навіть якщо $K \gg K_2$, у розведених розчинах необхідно врахувати обидві рівноваги.

5) Суміш кислот і основ

$$(1) \text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-; K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; C_A = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

$$(2) \text{B}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HB} + \text{OH}^-; K_{a2} = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{K_w}{K_{a2}}; C_B = [\text{B}^-] + [\text{HB}]$$

$$(3) \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-; K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$(4) \text{HA} + \text{B} = \text{HB} + \text{A}^-; K = \frac{[\text{HB}][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}; [\text{H}^+] + C_B = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{HB}]$$

Якщо $K \gg$ інших констант, а $C_A \neq C_B$, $\frac{C_A}{K_{a1}}$ і $\frac{C_B}{K_{a2}} > 10^3$.

Розглянемо тільки рівновагу (4):

$$[\text{HB}] = [\text{A}^-]; [\text{HA}] \approx C_A; [\text{B}^-] \approx C_B$$

$$K = \frac{[\text{A}^{2-}]^2}{C_A C_B} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}. \text{ Із рівноваги (1) } \frac{[\text{A}^-]}{C_A} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]}, \frac{[\text{A}^{2-}]^2}{C_A^2} = \frac{K_{a1}^2}{[\text{H}^+]^2}, \text{ і, нарешті,}$$

$$\frac{[\text{A}^{2-}]^2}{C_A} = \frac{C_A K_{a1}^2}{[\text{H}^+]^2}.$$

$$\text{Підставляємо в } K \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{C_A K_{a1}^2}{[\text{H}^+]^2 C_B}.$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{C_A}{C_B} K_{a1} K_{a2}$$

Якщо $C_A = C_B$ $[\text{H}^+]^2 = K_{a1} K_{a2}$.

Це найбільш розповсюджений випадок.

Рідше слід розглядати випадок з рівняннями (1) і (4) і (2) і (4), особливо, якщо справа йде про надлишок кислоти або основи. Тоді для рівноваг (1) і (4):

$$[A^-] = [H^+] + [HB]; [H^+] = [A^-] - [HB]$$

$$[H^+] = \frac{K_{a1} + C_A}{2[H^+] + K_{a1}} - \frac{[H^+] + C_B}{2[H^+] + K_{a2}}$$

$$[H^+]^3 + (K_{a1} + K_{a2} + C_B - [H^+]^2) - (K_{a1}K_{a2} + K_{a1}C_B - K_{a1}C_A)[H^+] - K_wK_{a1}C_A = 0$$

У випадку рівноваг (2) і (4):

$$[HB] = [A^-] + [OH^-]; [OH^-] = [HB] - [A^-]$$

$$\frac{K_w}{[H^+]} = [HB] - [A^-]; \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{C_B[H^+]}{[H^+] + K_{a2}} - \frac{C_A K_a}{[H^+] + K_{a1}}$$

$$C_B[H^+]^3 + (C_B K_{a1} - C_A K_{a1} - K_w)[H^+]^2 - (C_A K_{a1} K_{a2} + K_w K_{a2} - K_w K_{a1})[H^+] - K_w K_{a1} K_{a2} = 0$$

Дуже рідко виникає необхідність враховувати усі чотири рівноваги:

$$[H^+] + C_B = [A^-] + [B^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] + C_B = \frac{K_{a1} \cdot C_A}{[H^+] + K_{a1}} + \frac{K_{a2} \cdot C_B}{[H^+] K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

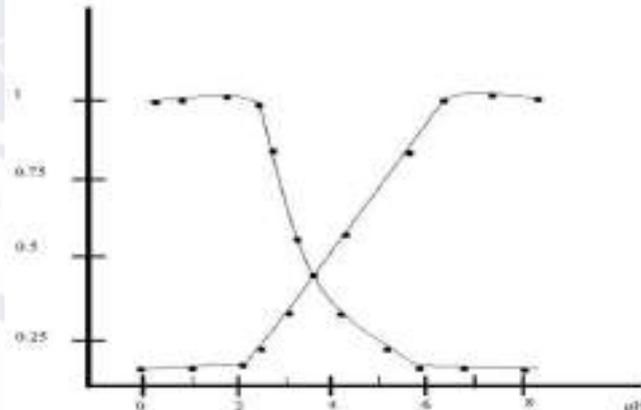
$$[H^+]^4 + (K_{a1} + K_{a2} + C_B)[H^+]^3 - (K_{a1}K_{a2} + K_{a1}C_B - K_{a1})[H^+]^2 - (C_A K_{a1} K_{a2} + K_w K_{a1} + K_w K_{a2})[H^+] - K_w K_{a1} K_{a2} = 0$$

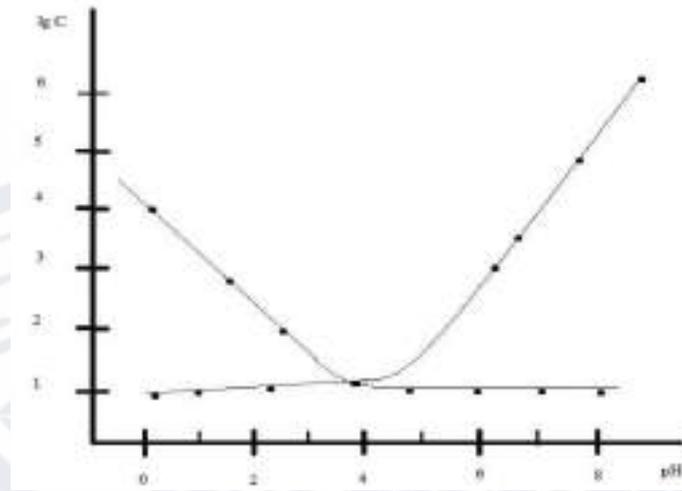
A4. Діаграмні розподіли іонів у кислотно-основних рівновагах

A) одноосновна кислота: $A_{HA} = \frac{0[H^+]}{[H^+] + K_a}$; $A_{HA} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$;

$K = 6,14 \cdot 10^{-5}$; $C_a = 0,1$ моль/л

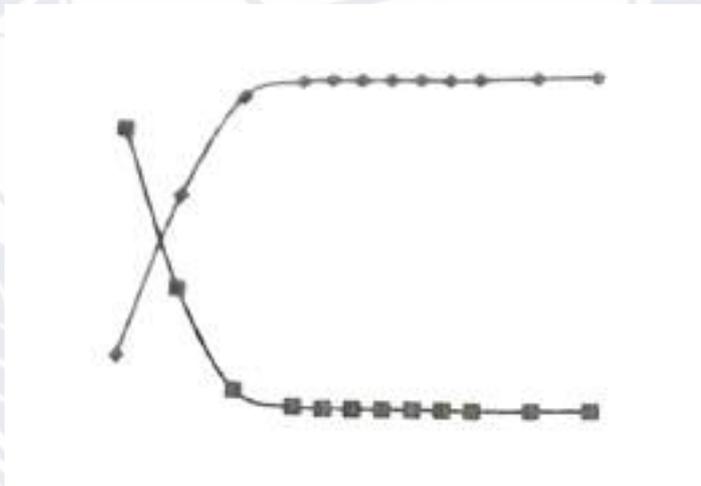
pH	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
AC ₆ H ₅ COOH	1	0,999	0,994	0,942	0,837	0,620	0,140	0,140	0,014	0,002	0	0
AC ₆ H ₅ COO ⁻	$1,94 \times 10^{-4}$	$6,14 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-3}$	$5,78 \times 10^{-2}$	0,163	0,340	0,660	0,860	0,984	0,998	0,999	1





б) *однокислотні основи*: $\alpha_{B^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$; $\alpha_{HB} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

pH	4	5	6	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	11	12
$\alpha_{NH_4^+}$	0,847	0,357	0,053	0,006	0,001	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{NH_4 \cdot H_2O}$	0,153	0,643	0,947	0,994	0,999	1	1	1	1	1	1	1



в) *Багатоосновна кислота (щавлева* $K_{a1} = 5,36 \cdot 10^{-2}$); $K_{a2} = 5,42 \cdot 10^{-5}$;
 $C_a = 0,1$ моль/л

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{HC_2O_4^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{H_2C_2O_4} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

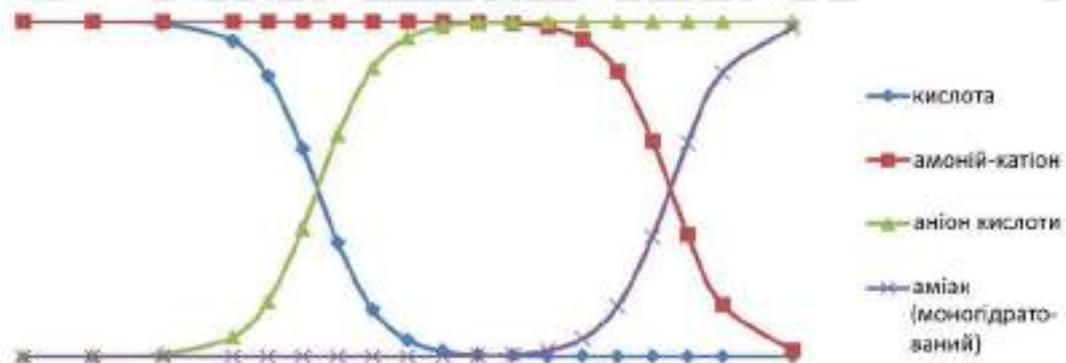
$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \alpha_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} (\text{pH} = \text{p}K_{a2})$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \alpha_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} (\text{pH} = \text{p}K_{a1})$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \alpha_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \left(\text{pH} = \frac{(\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1})}{2} \right)$$

pH	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	9
$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$	0	0	0			0,051	0,144	0,35	0	0,844		0,98		0,998			
$\alpha_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}$	0,051	0,35	0,629	0,837	0,929	0,932	0,851	0,648	0,368	0,156		0,051		0,002			
$\alpha_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	0,949	0,644	0,371	0,1585	0,055	0,017		0,001	0,635	0,001		0		0			

pH	0	1	2	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1	0,999	0,993	0,942	0,837	0,619	0,34	0,14	0,049	0,016	0,005	0,002	$5,15 \cdot 10^{-5}$	0,001	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$
$\alpha_{\text{NH}_4^+}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,998	0,994	0,983	0,947	0,851	0,643	0,363	0,153	0,017
$\alpha_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}$	$6,14 \cdot 10^{-5}$	0,001	0,007	0,058	0,163	0,381	0,66	0,86	0,951	0,984	0,995	0,998	0,999	0,999	0,999	1	1	1	1
$\alpha_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$5,55 \cdot 10^{-9}$	$5,55 \cdot 10^{-8}$	$5,55 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$5,55 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$5,55 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$5,55 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$5,26 \cdot 10^{-2}$	0,149	0,357	0,637	0,847	0,982



$$\alpha_{\text{HA}} = \alpha_{\text{A}^-}; \text{pH} = \text{p}K_{a1}; \alpha_{\text{HB}} = \alpha_{\text{B}^-}; \text{pH} = \text{p}K_{a2};$$

$$\alpha_{\text{HA}} = \alpha_{\text{B}^-}; [\text{H}^+]^2 - (K_{a2} - K_{a1})[\text{H}^+] - K_{a1}K_{a2} = 0$$

$$\text{Точки перетину: } C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \frac{[\text{H}^+]C_{\text{A}}}{[\text{H}^+] + K_{a1}} = \frac{K_{a2}C_{\text{B}}}{[\text{H}^+] + K_{a2}}$$

$$C_{\text{A}}[\text{H}^+]^2 + (C_{\text{A}}K_{a2} - K_{a2}C_{\text{B}})[\text{H}^+] - K_{a1}K_{a2}C_{\text{B}} = 0$$

Аналогічним чином можна отримати діаграми розподілу для суміші декількох кислот або основ. Відповідно, у всіх приведених вище міркуваннях опускалося питання про вплив іонної сили розчину і вважалось, що концентраційні і термодинамічні константи співпадають. У випадку розведених розчинів таке припущення цілком можливе, однак при $C > 10^{-2}$ моль/л необхідно як мінімум перевести K° у K_c , використовуючи теорію Дебая – Хюккеля для одноосновної кислоти.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{\text{I}} C_{\text{I}} Z_{\text{I}}^2 \rightarrow \lg f_{\pm} = \frac{0,51 |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,2\mu \rightarrow K_a = \frac{K^\circ}{f_{\pm}^2}$$

ДОДАТОК Б. Лекція 2. Реакції комплексоутворення

Б1. Ступінчасте комплексоутворення

а) Константи рівноваги

$$M + 4L = ML_4; K_y = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4} - \text{константа стійкості}$$

$$K_H = \frac{1}{K_y} = \frac{[M][L]^4}{[ML_4]} - \text{константа нестійкості}$$

$$M + L = ML; K_I = \beta_I = \frac{[ML]}{[M][L]} - \text{константа утворення (загальні)}$$

$$M + 2L = ML_2; \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M + 3L = ML_3; \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

$$M + 4L = ML_4; K_y = \beta_4 = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$$

$$ML + L = ML_2; K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} - \text{константа утворення по стадіях}$$

$$ML_2 + L = ML_3; K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}; K_3 = \frac{1}{K_1} - \text{константа дисоціації}$$

$$ML_3 + L = ML_4; K_4 = \frac{[ML_4]}{[ML_3][L]}$$

Найбільш зручним при моделюванні є константи утворення як загальні, так і по стадіях. Слід відмітити, що між константами існує взаємозв'язок.

Так, $\beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4$; $K_2 = \frac{\beta_2}{K_I}$ тощо. В довідковій літературі частіше використовують величини $p\beta = -\lg\beta$; тоді $p\beta_2 = pK_1 + pK_2$. Подібний взаємозв'язок легко виводиться термодинамічно, виходячи з:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (\Delta G = -RT \ln K) \quad K = K_1 K_2$$

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2; K = \frac{K_1}{K_2}$$

б) Ліганд не бере участі в кислотно-основних рівновагах

$$M^{2+} + L^- = ML^+; \beta_1 = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]}$$

$$M^{2+} + 2L^- = ML_2; \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^{2+}][L^-]^2}$$

$$M^{2+} + 3L^- = ML_3^-; \beta_3 = \frac{[ML_3^-]}{[M^{2+}][L^-]^3}$$

$$M^{2+} + 2L^- = ML_4^{2-}; \beta_4 = \frac{[ML_4^{2-}]}{[M^{2+}][L^-]^4}$$

$$C_M = [M^{2+}] + [ML^+] + [ML_2] + [ML_3^-] + [ML_4^{2-}]$$

$$C_L = [L^-] + [ML^+] + 2[ML_2] + 3[ML_3^-] + 4[ML_4^{2-}]$$

$$2[M^{2+}] + C_L + [ML^+] = [L^-] + [ML_3^-] + 2[ML_4^{2-}] + 2C_M$$

Таким чином, рівняння в математичній моделі достатньо для рішення отриманої системи лінійних і нелінійних рівнянь. В даному випадку також корисно скористатись функціями утворення:

$$C_M = [M^{2+}] + \beta_1[M^{2+}][L^-] + \beta_2[M^{2+}][L^-]^2 + \beta_3[M^{2+}][L^-]^3 + \beta_4[M^{2+}][L^-]^4$$

$$\alpha_{M^{2+}} = \frac{[M^{2+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

$$C_M = [ML^+] + \frac{[ML^+]}{\beta_1[L^-]} + \frac{\beta_2[ML^+][L^-]}{\beta_1} + \frac{\beta_3[ML^+][L^-]^2}{\beta_1} + \frac{\beta_4[ML^+][L^-]^3}{\beta_1}$$

$$\alpha_{ML^+} = \frac{[ML^+]}{C_M} = \frac{\beta_1[L^-]}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

$$C_M = [ML_2] + \frac{\beta_1[ML_2]}{\beta_1[L^-]} + \frac{\beta_2[ML_3^-]}{\beta_3[L^-]} + \frac{\beta_4[ML_2][L^-]^2}{\beta_2} + \frac{[ML_2]}{\beta_2[L^-]^2}$$

$$\alpha_{ML_2} = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{\beta_2[L^-]^2}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

$$C_M = [ML_3^-] + \frac{\beta_1[ML_3^-]}{\beta_4[L^-]} + \frac{\beta_2[ML_3^-]}{\beta_4[L^-]^2} + \frac{\beta_4[ML_3^-][L^-]}{\beta_4[L^-]^3} + \frac{[ML_3^-]}{\beta_4[L^-]^4}$$

$$\alpha_{ML_3^-} = \frac{[ML_3^-]}{C_M} = \frac{\beta_3[L^-]^3}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

$$C_M = [ML_4^{2-}] + \frac{\beta_3[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]} + \frac{\beta_2[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]^2} + \frac{\beta_1[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]^3} + \frac{[ML_4^{2-}]}{\beta_4[L^-]^4}$$

$$\alpha_{ML_4^{2-}} = \frac{[ML_4^{2-}]}{C_M} = \frac{\beta_4[L^-]^4}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

$$C_I = [L^-] + \frac{C_M\beta_1[L^-] + 2C_M\beta_2[L^-]^2 + 3C_M\beta_3[L^-]^3 + 4C_M\beta_4[L^-]^4}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3 + \beta_4[L^-]^4}$$

$$\begin{aligned} &\beta_4[L^-]^5 + (4C_M\beta_4 + \beta_3 - C_I\beta_4)[L^-]^4 + (4C_M\beta_4 + \beta_3 - C_I\beta_4)[L^-]^4 \\ &+ (3C_M\beta_3 + \beta_2 - C_I\beta_3)[L^-]^3 + (3C_M\beta_2 + \beta_1 - C_I\beta_2)[L^-]^2 \\ &+ (C_M\beta_4 + 1 - C_I\beta_1)[L^-] - C_I = 0 \end{aligned}$$

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(p-p)}; \beta_1 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+][Cl^-]}; \lg\beta_1 = 2,7; \beta_1 = 5 \cdot 10^2$$

$$Ag^+ + 2Cl^- = AgCl_2^-; \beta_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2}; \lg\beta_2 = 4,8; \beta_2 = 6 \cdot 10^4$$

$$Ag^+ + 3Cl^- = AgCl_3^{2-}; \beta_3 = \frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Ag^+][Cl^-]^3}; \lg\beta_3 = 5,5; \beta_3 = 3 \cdot 10^5$$

$$Ag^+ + 4Cl^- = AgCl_4^{3-}; \beta_4 = \frac{[AgCl_4^{3-}]}{[Ag^+][Cl^-]^4}; \lg\beta_4 = 6,0; \beta_4 = 9 \cdot 10^5$$

$$C_{Ag^+} = 1 \text{ моль/л}$$

C_{Cl^-}	5	3	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
α_{Ag^+}	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,159	0,205	0,283	0,44	0,667	0,727	0,8	0,889	0,852
α_{AgCl}	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,194	0,362	0,674	0,793	0,769	0,707	0,554	0,333	0,273	0,2	0,111	0,048
$\alpha_{AgCl_2^-}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,076	0,138	0,31	0,576	0,636	0,685	0,669	0,487	0,409	0,298	0,143	0,038	0,024	0,019	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_{AgCl_3^{2-}}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,238	0,284	0,344	0,388	0,288	0,238	0,171	$8,42 \cdot 10^{-2}$	0,024	0,015	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0
$\alpha_{AgCl_4^{3-}}$	0,935	0,894	0,714	0,639	0,516	0,291	0,086	0,054	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0	0	0

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

$$\alpha_{\text{AgCl}} = \frac{\beta_1[\text{Cl}^-]}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

$$\alpha_{\text{AgCl}_2^-} = \frac{\beta_2[\text{Cl}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

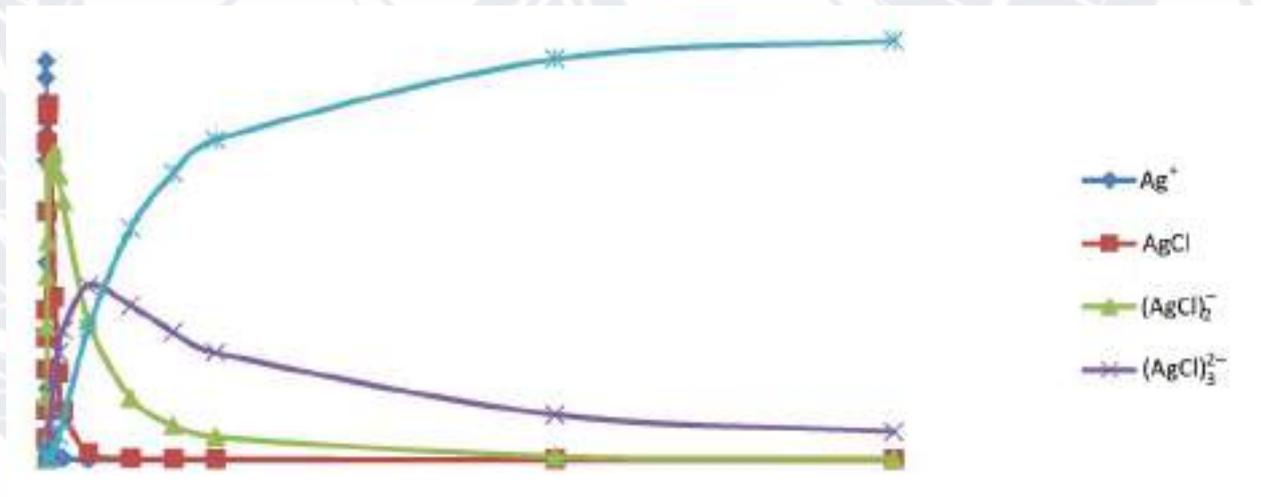
$$\alpha_{\text{AgCl}_3^{2-}} = \frac{\beta_3[\text{Cl}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

$$\alpha_{\text{AgCl}_4^{3-}} = \frac{\beta_4[\text{Cl}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}$$

$$\beta_2[\text{Cl}^-]^2 + 2\beta_3[\text{Cl}^-]^3 + 3\beta_4[\text{Cl}^-]^4 - 1 = 0$$

$$\beta_3[\text{Cl}^-]^3 + 2\beta_4[\text{Cl}^-]^4 - \beta_1[\text{Cl}^-] - 2 = 0$$

$$\beta_4[\text{Cl}^-]^4 - \beta_2[\text{Cl}^-]^2 - 2\beta_1[\text{Cl}^-] - 3 = 0$$



в) Криві утворення, розрахунок констант

\bar{n} – середня кількість L, пов'язаних з одним іоном M.

Б2. Лише один комплекс

$$M + L = ML; \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; C_M = [M] + [ML]; C_L = [L] + [ML]$$

Якщо є можливість змінити концентрацію хоча б однієї з частинок, дві інші легко розраховуються:

$$\bar{n} = \frac{[ML]}{C_M} = \alpha_{ML}; \bar{n} = \frac{[ML]}{[M] + [L]} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L]}$$

Тоді, знаючи величини \bar{n} , можна вирахувати $\beta_1 = \frac{\bar{n}}{[L](1-\bar{n})}$

При $\bar{n} = \frac{1}{2}$; $\beta_1 = \frac{1}{[L]}$ або $\lg\beta_1 = pC_1$.

Зобразивши графік $\bar{n} = f(\lg[L])$, можна легко знайти L при $\bar{n} = \frac{1}{2}$.

Інший спосіб більш ефективний:

$$\beta_1[L] = \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})} \text{ або } \lg \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})} = \\ = \lg[L] + \lg\beta_1, \text{ графік залежності } \lg \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})} \text{ від } \lg[L] \text{ – пряма лінія.}$$

Відрізок на осі ординат дорівнює $\lg\beta_1$ (при $\lg \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})} = 0$; $\lg\beta_1 = -\lg[L]$)

Для ступінчастого комплексоутворення:

$$M + L = ML; \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; C_M = [M] + [ML] + [ML_2]$$

$$M + 2L = ML_2; \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}; C_I = [L] + [ML] + 2[ML_2]$$

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

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

Можна побудувати графік залежності: $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L]}$ від $\frac{(2-\bar{n})}{(1-\bar{n})} [L]$

Відрізок на осі ординат β_1 , а також кута нахилу β_2 , якщо $K_1, K_2, K_3 \dots$ відрізняється один від одного більш ніж на три порядки, знайти легко.

г) Кислотність та комплексоутворення

$$M^+ + L^- = ML; \beta_1 = \frac{[ML]}{[M^+][L^-]}; [M^+] + C_1 + [H^+] = C_m + [OH^-] + [L^-]$$

$$L + H_2O = HL + OH^-; K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HL][OH^-]}{[L^-]}$$

$$C_M = [M^+] + [ML]; C_L = [L] + [HL] + [ML]$$

Можна вивести, що не зв'язані з M ліганди $[L] = [L] + [HL]$

$$\text{Тоді } [\bar{L}]\alpha_I = [\bar{L}]\alpha_I = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}; \beta_I = \frac{[ML]}{[M^+][\bar{L}]\alpha_I}$$

$$\alpha_I\beta_I = \beta_I^* \frac{[ML]}{[M^+][\bar{L}]} = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[\bar{L}]}$$

Величина β_I називається умовною константою утворення:

$$\bar{n} = \frac{\alpha_I\beta_I[\bar{L}]}{1 + \alpha_I\beta_I[\bar{L}]}$$

Крива утворення залежності від рН, якщо рН < рK_a + 1, а в більш лужному – ні.

Для ступінчастого комплексоутворення:

$$M^+ + L^- = ML; \beta_1 = \frac{[ML]}{[M^+][L^-]}; C_M = [M^+] + [ML] + [ML_2^-]$$

$$M^+ + 2L^- = ML_2; \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M^+][L^-]^2}; C_I = [L^-] + [ML] + [HL] + 2[ML_2^-]$$

$$L + H_2O = HL + OH^-; K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HL][OH^-]}{[L^-]}$$

$$[M^+] + C_I + [H^+] = C_M + [OH^-] + [ML_2^-] + [L^-]$$

$$\bar{n} = \alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2^-} \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2}{1 - \beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2}; [\bar{L}] = [L^-] + [HL]$$

$$\bar{n} = \frac{\beta_1\alpha_I[\bar{L}] + 2\beta_2\alpha_I^2[\bar{L}]^2}{1 - \beta_1\alpha_I[\bar{L}] + 2\beta_2\alpha_I^2[\bar{L}]^2}; \text{де } \alpha_I = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

C_{F^-}	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$[F^-]$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

$$C_{Sn} = 0,001$$

Побудувати залежність \bar{n} від $\lg[F]$ і $\bar{n} = \lg \frac{n}{(1-n)}$ від $\lg[F]$.

Визначити β , якщо можливо SnF^+ і SnF_2 .

$$\bar{n} = \alpha_{SnF^+} = \frac{[SnF^+]}{C_{Sn}} \text{ або } \bar{n} = \frac{[SnF^+] + 2[SnF_2]}{C_{Sn}}$$

ДОДАТОК В. Задачі

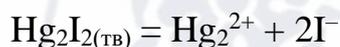
В1) Концентрація іона талію(I) (Tl^+) у насиченому водному розчині хлориду талію(I) за 298 К дорівнює 0,013 М. Знайдіть добуток розчинності хлориду талію(I) у воді за 298 К.

В2) У насиченому водному розчині оксиду срібляг Ag_2O за 298 К міститься $1,6 \cdot 10^{-4}$ М гідроксид-іонів. Який добуток розчинності оксиду срібляг у воді 298 К? При розчиненні оксиду срібляг у воді перебігає реакція:



В3) До $1,00 \cdot 10^{-4}$ М водного розчину гідроксиду натрію за 298 К додали надлишок твердого оксиду срібляг. Яка концентрація гідроксид-іона в розчині при рівновазі?

В4) Добуток розчинності йодиду ртутью(I) Hg_2I_2 у воді за 298 К дорівнює $4,5 \cdot 10^{-29}$ моль³/дм⁹. Яка концентрація іона ртутью(I) Hg_2^{2+} в насиченому водному розчині йодиду ртутью(I) за 298 К? Йодид ртутью(I) розчиняється у воді за рівнянням:



В5) До 100 см³ 0,01 М іодату натрію додали по краплях 0,1 М нітрату стронцію $Sr(NO_3)_2$. Утворення незникаючого осаду було видно після додавання 3,6 см³ нітрату стронцію. Який добуток розчинності іодату стронцію в умовах експерименту?

В6) До $1,00 \cdot 10^{-3}$ М розчину іодату калію додали надлишок твердого фториду свинцю. Добуток розчинності фториду свинцю і йодиду свинцю за даних умов дорівнює: $DP_{PbF_2} = 2,7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{моль}^3}{\text{дм}^9}$ і $DP_{PbI_2} = 7,1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}^3}{\text{дм}^9}$, відповідно. Яка концентрація йодид-іону у розчині після встановлення рівноваги?

В7) Добуток розчинності бромату срібляг $AgBrO_3$ у воді за 298 К дорівнює $5,2 \cdot 10^{-5}$ моль²/дм⁶. Розрахуйте розчинність бромату срібляг за

298 К а) у чистій воді; б) у 0,1 М водному розчині бромату натрію; в) у $1,00 \cdot 10^{-3}$ М водному розчині бромату натрію; г) у $1,00 \cdot 10^{-2}$ М водному розчині бромату натрію.

В8) Добуток розчинності фториду кальцію CaF_2 у воді за 298 К дорівнює $4,9 \cdot 10^{-11}$ моль³/дм⁹. Розрахуйте розчинність фториду кальцію при 298К а) у чистій воді; б) у 0,01 М водному розчині фториду натрію; в) у $1,00 \cdot 10^{-4}$ М водному розчині фториду натрію; г) у $1,00 \cdot 10^{-4}$ М водному розчині перхлорату кальцію.

В9) Розчинність сульфату барію у воді за 298 К дорівнює 2,46 мг/дм³, а формульна маса BaSO_4 дорівнює 233,40. Розрахуйте добуток розчинності сульфату барію у воді за 298 К.

В10) Добуток розчинності бромату талію(I) TlBrO_3 у воді за 298 К дорівнює $8,5 \cdot 10^{-5}$ моль²/дм⁶, тоді як добуток розчинності бромату аргентуму у воді дорівнює $5,2 \cdot 10^{-5}$ моль²/дм⁶. Розрахуйте розчинність кожної з цих сполук у водному розчині, насиченому відносно обох сполук, за 298 К.

В11) Розчинність 3-метилбензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ у воді за 298 К дорівнює 0,855 г/дм³. Формульна маса кислоти дорівнює 136,14, а її загальна константа дисоціації дорівнює $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Яка розчинність кислоти в 0,01 М водному розчині соляної кислоти за 298 К?

В12) Добуток розчинності оксалату купруму(II) CuC_2O_4 у воді за 298 К дорівнює $2,3 \cdot 10^{-8}$ моль²/дм⁶, а константа дисоціації іонної пари $\text{Cu}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ дорівнює $6 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. а) Яка розчинність оксалату купруму(II) у воді за 298 К? б) Яка його розчинність у розчині оксалату натрію, який містить 0,01 М оксалат-іонів?

В13) Скільки моль оксалату натрію ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) необхідно розчинити у воді за 298 К, щоб отримати 1 дм³ 0,1 М розчину оксалат-іонів? Оцініть K_d іонної пари $\text{Na}^+\text{C}_2\text{O}_4^-$.

В14) Концентрація іонів гідрогену в розчині, що містить 0,01 моль/дм³ аміаку і 1,90 моль/дм³ хлориду амонію, дорівнює $1,00 \cdot 10^{-7}$ М. Визначте загальну константу кислотної дисоціації K_a іона амонію.

В15) Для приготування розчину оцтової кислоти до 0,01 моль оцтової кислоти додавали воду до загального об'єму 1000 см³. Рівноважна концентрація ацетат-іону в розчині дорівнює $1,33 \cdot 10^{-3}$ М. Визначте загальну константу кислотної дисоціації K_a оцтової кислоти.

В16) 0,01 моль трибromoцтової кислоти Br_3CCOOH розчинили в такій кількості води, щоб кінцевий об'єм становив 1000 см³. Концентрація іонів гідрогену в розчині $9,5 \cdot 10^{-3}$ М. Визначте загальну константу кислотної дисоціації кислоти.

В17) Концентрація іонів гідрогену у чистій воді за 373 К дорівнює $7,25 \cdot 10^{-7}$ М. Визначте константу автопротолізу води за даної температури.

В18) Константа автопротолізу рідкого аміаку за 223 К дорівнює $1 \cdot 10^{-33}$ моль²/дм⁶. Визначте концентрацію амід-іону NH_2^- в чистому рідкому аміаку за даної температури.

В19) Перевести кожен із приведених нижче концентрацій іону гідрогену у величину рН: а) 0,206 М; б) $3,00 \cdot 10^{-6}$ М; в) $4,5 \cdot 10^{-9}$ М.

В20) Зобразіть кожен з вказаних нижче величин в експоненціальній формі: а) рН = 3,50; б) рН = -0,40; в) рН = 5,10; г) $\text{p}K_a = 9,60$; д) $\text{p}K_a = 14,47$; е) рН = 6,70.

В21) Хлорна кислота HClO_4 у водних розчинах повністю іонізована і дисоційована. Знайдіть рН водного розчину, якщо загальна концентрація хлорної кислоти у ньому: а) $2,00 \cdot 10^{-3}$ М; б) $2,00 \cdot 10^{-8}$ М.

В22) Визначте рН водного розчину йодної кислоти HIO_3 із загальною концентрацією 0,100 моль/дм³. Загальна константа дисоціації йодної кислоти дорівнює 0,166 моль/дм³.

В23) За 298 К величина K_a для бензойної кислоти дорівнює $6,14 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Визначте рН водних розчинів бензойної кислоти із загальною концентрацією: а) 0,04 М; б) $1,00 \cdot 10^{-4}$ М; в) $2,00 \cdot 10^{-7}$ М.

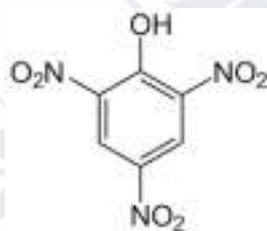
В24) Іон триметиламонію $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ є спряженою кислотою триметиламіну $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. У воді за 298 К загальна константа кислотної дисоціації іона триметиламонію дорівнює $1,60 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. Визначте рН

розчину із вказаною нижче загальною концентрацією розчиненої речовини:

- а) $0,1 \text{ моль/дм}^3$ хлориду триметиламонію; б) $0,1 \text{ моль/дм}^3$ триметиламіну; в) $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ хлориду триметиламонію.

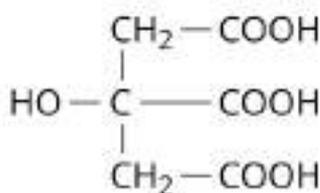
В25) Визначити рН розчину, який містить соляну і йодну кислоту із загальною концентрацією $0,01$ і $0,10 \text{ М}$ відповідно. Величина K_a для йодної кислоти дорівнює $0,166 \text{ моль/дм}^3$.

В26) Визначити рН розчину, в якому загальна концентрація трихлороцтової кислоти (Cl_3CCOOH ; $K_a = 0,20 \text{ моль/дм}^3$) дорівнює $0,50 \text{ М}$, а загальна концентрація пікринової кислоти



($K_a = 0,42 \text{ моль/дм}^3$) дорівнює $0,10 \text{ М}$.

В27) У воді за 298 К загальні константи кислотної дисоціації лимонної кислоти



дорівнюють $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$. Є зразок лимонного соку з рН $1,90$. Вважаючи, що в лимонному соці присутня лимонна кислота, розрахуйте її загальну концентрацію.

В28) Визначте концентрацією іонів гідроксонію, гідроксалат-іонів HC_2O_4^- і оксалат-іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ за 298 К у водному розчині з загальною концентрацією щавлевої кислоти $0,1 \text{ М}$. Загальні константи кислотної дисоціації щавлевої кислоти за даної температури дорівнює $K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ і $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

В29) Загальні константи дисоціації ортофосфорної кислоти H_3PO_4 за 298 К у водних розчинах такі: $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3$,

$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$ моль/дм³. Визначте рН розчину із загальною концентрацією розчиненої речовини: а) 0,01 моль/дм³ тринатрійфосфату; б) 0,01 моль/дм³ гідрофосфату натрію; в) 0,01 моль/дм³ дигідрофосфату натрію; г) 0,01 моль/дм³ ортофосфорної кислоти.

В30) Іон піридинію $C_5H_5NH^+$ є спряженою кислотою піридину C_5H_5N . Загальна константа кислотної дисоціації іону піридинію у воді за 298 К відповідає $pK_{a,pyH^+} = 5,22$. Для оцтової кислоти у воді за даної температури $pK_{a,HOAc} = 4,76$. Розрахуйте рН розчину, який містить: а) 0,1 моль/дм³ ацетату піридину; б) 0,01 моль/дм³ хлориду піридину і 0,1 моль/дм³ ацетату натрію.

В31) Розрахуйте рН водного розчину (298 К), в якому загальна концентрація оцтової кислоти і ацетату натрію рівні. Загальна константа кислотної дисоціації оцтової кислоти у воді за 298 К дорівнює $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

В32) Скільки гідросульфату натрію необхідно розчинити у воді для отримання 1,00 дм³ розчину з рН = 2,00 за 298 К? Константи кислотної дисоціації сірчаної кислоти за даної температури такі: $K_1 = 50$ моль/дм³ і $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

В33) Величина K_a для іону амонію у воді за 298 К дорівнює $5,7 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. а) Скільки твердого гідроксиду натрію необхідно додати до 1 дм³ 0,1 М розчину хлориду амонію, щоб отримати буферний розчин з рсН = 9,7? б) Яка буферна ємність отриманого розчину?

В34) Якщо добуток розчинності сульфиду купруму(II) дорівнює $6 \cdot 10^{-36}$ моль²/дм⁶, а константи кислотної дисоціації сірководневої кислоти $K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ і $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$ моль/дм³, то яка розчинність CuS : а) у чистій воді; б) у 0,1 М розчині хлорної кислоти? Можливим утворенням іонної пари $Cu^{2+}S^{2-}$ знехтуйте.

В35) Добуток розчинності гідроксиду берилію $Be(OH)_2$ у воді за 298 К дорівнює $7 \cdot 10^{-22}$ М, а загальна константа кислотної дисоціації $BeOH^+$ дорівнює $3,2 \cdot 10^{-10}$ М. Визначте розчинність $Be(OH)_2$ у воді за 298 К.