

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.08

**УРАВНЕНИЕ СВЯЗИ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРЕ
ЭЛЕКТРОЛИТА. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО
КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ****Станислав Вадимович Ефимов**Лаборатория анализа медикаментов ООО, г. Ларго, Флорида, США,
stas118@yahoo.com

Аннотация. В работе рассматривается состояние системы, представляющей собой раствор электролита, содержащий кислоту и основание в разных соотношениях. Выведено уравнение связи концентрации компонентов в растворе (уравнение связи). Предложен метод решения уравнения для концентрации ионов водорода. Теоретические зависимости сопоставлены с экспериментальными кривыми титрования.

Ключевые слова: уравнение кривой титрования, раствор электролита, концентрация ионов водорода

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-2-130-139

Финансирование. Финансирование настоящего исследования осуществлялось за счет средств на текущие исследования лаборатории анализа медикаментов ООО, г. Ларго, Флорида, США.

Для цитирования: Ефимов С.В. Уравнение связи концентрации компонентов в растворе электролита. Решение уравнения относительно концентрации ионов водорода. Кривые титрования // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 2. С. 130–139.

Обозначения: K_1 , K_2 и K_3 – константы диссоциации; A – число молей кислоты, добавленной к раствору; B – число молей основания, добавленной к раствору; h – число молей ионов водорода (H^+) в растворе; W – константа ионизации воды (K_w); W/h – число молей ионов гидроксида (OH^-) в растворе.

ORIGINAL ARTICLE

**EQUATION OF CONNECTION OF CONCENTRATIONS OF COMPONENTS
IN AN ELECTROLYTE SOLUTION. SOLUTION OF THE EQUATION WITH
RESPECT TO CONCENTRATIONS OF HYDROGEN IONS. TITRATION
CURVES****Stanislav V. Yefimov**Pharmetric Laboratory LLC, 7265 Ulmerton Road Largo, FL 33771, USA,
stas118@yahoo.com

Abstract. The paper considers the state of a system, an electrolyte solution containing an acid and a base in various ratios. An equation of connection of concentrations of components in a solution (Connection Equation) is derived. A method for solving the equation for the concentration of hydrogen ions is proposed. Theoretical dependences are compared with experimental titration curves.

Keywords: titration curve equation, electrolyte solution, hydrogen ion concentration

Financial Support. This research was funded by the laboratory's budget for ongoing research projects.

For citation: Yefimov S.V. Equation of connection of concentrations of components in an electrolyte solution. Solution of the equation with respect to concentrations of hydrogen ions. Titration curves // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 2. S. 130–139.

Химики-аналитики постоянно сталкиваются с задачей определения или расчета кислотности растворов. Методы этих определений и расчетов хорошо известны и общеприняты [1–5]. Но многие не удовлетворены тем, что в каждом случае нужно использовать специальную формулу. Обычно для расчета кривой титрования кислоты щелочью используется одна формула до точки эквивалентности, другая формула в точке эквивалентности и третья после точки эквивалентности [1–2]. С практической точки зрения было бы гораздо удобнее иметь общую формулу. С точки зрения теории общая формула является моделью состояния системы. Попытки вывести общую формулу, описывающую кривую титрования предпринимались и ранее. Шарло Гастон опубликовал статью, в которой предложил вывод формулы для частного случая раствора слабой кислоты и ее соли, образованной с сильным основанием [6, 7]. Харви Д. Представил примеры программ для построения кривых титрования, основанных на подходе Роберта Де Леви [8]. Иной подход построения модели для водных растворов, в которых кислотно-основное взаимодействие сопровождается окислительно-восстановительными реакциями, предложен в работе [9]. Впоследствии этот подход был расширен и применен для математического моделирования карбонатной щелочности и общей щелочности растворов [10]. Настоящая работа развивает подходы Шарло Гастона и Роберта Де Леви и посвящена выводу общего уравнения связи концентраций компонентов в растворе электролита и его применению в конкретных ситуациях, включая процесс титрования.

Материалы и методы

Для расчетов использовали электронную таблицу Microsoft EXCEL. Эксперимент проводили на калибровочном рН-метре HI2221 (HANNA instrument) со стеклянным электродом HI1131. Прибор калибровали с использованием трех стандартных растворов: pHRed-4, pHYellow-7 и pHBlue-10 (Inorganic Ventures).

Реагенты. Соляная кислота 1,0 М стандартный раствор (Lab Chem); уксусная кислота ледяная (Sigma-Aldrich); 85%-я фосфорная кислота для ВЭЖХ (Sigma-Aldrich); гидроксид натрия твердый (Sigma-Aldrich); вода для ВЭЖХ (TEDIA). Вторичный стандартный раствор NaOH 0,9–1,1 М был приготовлен путем растворения 40 г твердого NaOH в воде с последующим титрованием стандартным раствором HCl для проверки концентрации. Растворы кислот с концентрацией около 0,001 М были приготовлены путем растворения аликвот кислот в 1 л воды с последующим титрованием стандартным раствором NaOH для контроля концентрации. Экспериментальные кривые титрования были получены путем титрования 1 л 0,0009–0,0011 М кислот стандартным титрантом NaOH 1,0 М. Регулировку объема не производили. Растворы были открыты для атмосферного воздуха.

Результаты и обсуждение

Вывод уравнения связи состоит из 7 этапов: 1) записывается схема реакции электролитической диссоциации кислоты и основания; 2) записывается уравнение для степени диссоциации (вспомогательная переменная); 3) записывается уравнение для константы диссоциации; 4) степень диссоциации выражается через константу диссоциации; 5) записывается уравнение электронейтральности; 6) все члены уравнения электронейтральности выражаются через известные переменные и коэффициенты; 7) полученное уравнение электронейтральности преобразуется в нормальный полином.

Мы предполагаем, что система имеет постоянный единичный объем 1 л. Для удобства вывода уравнения введем следующие временные сокращения:

B^+ – число молей катиона (B^+) в растворе

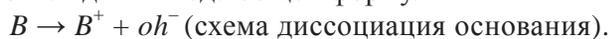
oh^- – число молей гидроксида (OH^-) в растворе, равное W/h .

Ah_n , $Ah_{(n-1)}^-$, $Ah_{(n-2)}^{2-}$ и $Ah_{(n-3)}^{3-}$ – число молей кислоты и диссоциированной кислоты, например, при $n = 3$ Ah_3 (недиссоциированная кислота),

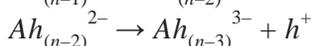
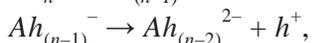
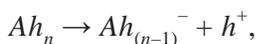
Ah_2^- , Ah^{2-} и A^{3-} , в частности, фосфорная кислота и продукты ее диссоциации (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

$C1$, $C2$ и $C3$ – степень диссоциации первой, второй и третьей ступеней диссоциации соответственно.

Запишем схемы и уравнения, которые понадобятся для вывода общей формулы:



Запишем три схемы диссоциации кислот:



Используем вспомогательную переменную – степень диссоциации (C):

$$Ah_{n-1}^- = C1 \times Ah_n,$$

$$Ah_{n-2}^{2-} = C2 \times Ah_{n-1}^-,$$

$$Ah_{n-3}^{3-} = C3 \times Ah_{n-2}^{2-}.$$

Составим цепочку преобразований, связывающую константы диссоциации K , степени диссоциации C и концентрации кислот:

$$K1 = \frac{Ah_{n-1}^- \times h}{Ah_n - Ah_{n-1}^-},$$

$$Ah_{n-1}^- = C1 \times Ah_n,$$

$$K1 = \frac{C1 \times h}{1 - C1},$$

$$C1 = \frac{K1}{K1 + h}.$$

Получим искомое выражение для Ah_{n-1}^- :

$$Ah_{n-1}^- = \frac{K1 \times Ah_n}{K1 + h}, \quad (1)$$

$$K2 = \frac{Ah_{n-2}^{2-} \times h}{Ah_{n-1}^- - Ah_{n-2}^{2-}},$$

$$Ah_{n-2}^{2-} = C2 \times Ah_{n-1}^-,$$

$$K2 = \frac{C2 \times h}{1 - C2},$$

$$C2 = \frac{K2}{K2 + h}.$$

Получим искомое выражение для Ah_{n-2}^{2-} :

$$Ah_{n-2}^{2-} = \frac{K2 \times Ah_{n-1}^-}{K2 + h}, \quad (2)$$

$$K3 = \frac{Ah_{n-3}^{3-} \times h}{Ah_{n-2}^{2-} - Ah_{n-3}^{3-}},$$

$$Ah_{n-3}^{3-} = C3 \times Ah_{n-2}^{2-},$$

$$K3 = \frac{C3 \times h}{1 - C3},$$

$$C3 = \frac{K3}{K3 + h}.$$

Получим искомое выражение для Ah_{n-3}^{3-} :

$$Ah_{n-3}^{3-} = \frac{K3 \times Ah_{n-2}^{2-}}{K3 + h},$$

$$Ah_{n-3}^{3-} = \frac{K1 \times K2 \times K3 \times Ah_n}{(K1 + h) \times (K2 + h) \times (K3 + h)}. \quad (3)$$

Запишем уравнение электронейтральности. Слева расположим отрицательно заряженные частицы, а справа – положительно заряженные частицы:

$$Ah_{n-1}^- + Ah_{n-2}^{2-} + Ah_{n-3}^{3-} + \frac{W}{h} = B + h. \quad (4)$$

Чтобы упростить уравнение, обозначим количество кислоты, добавленной к раствору, одной буквой « A » и перепишем уравнение (4), используя формулы (1)–(3):

$$\begin{aligned} & \frac{A \times K1}{K1 + h} + \frac{A \times K1 \times K2}{(K1 + h) \times (K2 + h)} + \\ & + \frac{A \times K1 \times K2 \times K3}{(K1 + h) \times (K2 + h) \times (K3 + h)} + \\ & + \frac{W}{h} = B + h. \end{aligned} \quad (5)$$

Получено уравнение связи, оно включает только известные или заданные переменные и константы: A – число молей кислоты, добавленной к раствору, B – число молей щелочи, добавленной к раствору, W – константа ионизации воды, K – константа диссоциации, h – число молей ионов водорода в растворе. Мы ограничились трехосновными кислотами, но можно аналогичным образом записать уравнение для n -основных кислот ($n > 3$). Теперь преобразуем дробную запись (5) в линейную и сгруппируем члены:

$$h^5 + a \times h^4 + b \times h^3 + c \times h^2 + d \times h + e = 0. \quad (6)$$

Это нормальная форма уравнения связи для водного раствора смеси трехосновной кислоты и сильного основания. Коэффициенты (a, b, c, d) представлены в таблице. Очевидно, что при $K3 = 0$ из уравнения (6) можно получить уравнение для двухосновной кислоты, а если $K3 = 0$ и $K2 = 0$, то получается уравнение для одноосновной кислоты¹ (таблица).

Смесь нескольких кислот

Уравнение связи смеси кислот выводится так же, как и в предыдущем случае. Уравнение включает количество каждой кислоты ($A1, A2, \dots, An$), константы диссоциации (K) и количество добавленного сильного основания (B). Выведем уравнение связи смеси двух кислот: дипротонной ($A1, K1, K2$) и монопротонной ($A2, K3$). После прохождения всех семи шагов вывода получаем уравнение (6). Коэффициенты a, b, c, d и e приведены в таблице. Используя этот метод, можно вывести уравнения связи для многих систем и использовать их для модельных экспериментов. Добавим к нашему рассмотрению два важных случая.

Слабое основание и слабая кислота

Составим уравнение состояния водного раствора смеси слабого основания и слабой кислоты. Уравнение будет содержать как константу диссоциации кислоты Ka , так и константу диссоциации основания Kb . Вывод уравнения аналогичен приведенному выше:

$$Ka = K1, Kb = K2,$$

$$Ca = \frac{K1}{K1 + h},$$

$$Cb = \frac{K2}{OH^-} = \frac{K2 \times h}{K2 \times h + W},$$

$$\frac{W}{h} + A \times Ca = h + B \times Cb$$

(уравнение электронейтральности)

$$\frac{A \times K1}{K1 + h} + \frac{W}{h} = h + \frac{K2 \times h}{K2 \times h + W}.$$

После преобразований получаем уравнение в нормальной форме:

$$h^4 + a \times h^3 + b \times h^2 + c \times h + d = 0, \text{ где}$$

$$a = B + K1 + \frac{W}{K2},$$

$$b = B \times K1 + \frac{W \times K1}{K2} - W - A \times K1,$$

$$c = -W \times K1 - \frac{A \times W \times K1}{K2} - \frac{W^2}{K2},$$

$$d = -\frac{K1 \times W^2}{K2}.$$

Частный случай, используемый в химической практике

Рассмотрим водный раствор, приготовленный путем растворения S молей соли слабой кислоты и сильного основания (например, ацетата натрия), к которому добавлено ΔA молей слабой кислоты. Состояние этой системы может быть достигнуто также путем добавления S молей сильного основания к водному раствору S молей кислоты (мы получим S молей соли) и еще ΔA молей кислоты, всего $(S + \Delta A)$ молей кислоты. Применим наше уравнение для слабой одноосновной кислоты и сильного основания (таблица):

$$h^3 + (B + K1) \times h^2 + (B \times K1) - W - (A \times K1) \times h - (W \times K1) = 0.$$

Сделав замену переменных $B = S, A = S + \Delta A$, мы получаем:

$$h^3 + (S + K1) \times h^2 + (K1 \times S - S - \Delta A) - W \times h - (W \times K1) = 0$$

или

$$h^3 + (S + K1) \times h^2 - (K1 \times \Delta A + W) \times h - (W \times K1) = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) – уравнение Шарло [6, 7] в наших обозначениях. Примечание¹ справедливо также для двух последних случаев.

¹ Уравнение связи водного раствора слабого основания и сильной кислоты симметрично уравнению (6). Константы диссоциации кислоты заменяются константами диссоциации основания, A заменяется на B, B заменяется на A, h – число молей гидроксид-ионов в растворе.

Полиномиальные коэффициенты уравнений связи концентраций компонентов в растворе слабой или сильной кислоты и сильного основания

Максимальная степень	Смесь двухосновной $A1(K1, K2)$ и одноосновной $A2(K3)$ кислот $h^5 + a \times h^4 + b \times h^3 + c \times h^2 + d \times h + e = 0$	Трехосновная кислота (AH_3) $h^5 + a \times h^4 + b \times h^3 + c \times h^2 + d \times h + e = 0$	Двухосновная кислота (AH_2) $h^4 + a \times h^3 + b \times h^2 + c \times h + d = 0$	Одноосновная кислота (AH) $h^3 + a \times h^2 + b \times h + c = 0$	Сильная кислота $h^2 + a \times h + b = 0$
h^5	1	1	0	0	0
h^4	$B + K1 + K2 + K3$	$B + K1 + K2 + K3$	1	0	0
h^3	$K1 \times K2 + K1 \times K3 + K2 \times K3 + B \times (K1 + K2 + K3) - W - A1 \times K1 - A2 \times K3$	$K1 \times K2 + K1 \times K3 + K2 \times K3 + B \times (K1 + K2 + K3) - W - A \times K1$	$B + K1 + K2$	1	0
h^2	$K1 \times K2 \times K3 + B \times (K1 \times K2 + K1 \times K3 + K2 \times K3) - W \times (K1 + K2 + K3) - A1 \times (2 \times K1 \times K2 + K1 \times K3) - A2 \times (K1 \times K3 + K2 \times K3)$	$K1 \times K2 \times K3 + B \times (K1 \times K2 + K1 \times K3 + K2 \times K3) - W \times (K1 + K2 + K3) - A \times (2 \times K1 \times K2 + K1 \times K3)$	$B \times (K1 \times K2) + (K1 \times K2 - W - A \times K1) \times K2$	$B + K1$	1
h	$B \times K1 \times K2 \times K3 - W \times (K1 \times K2 + K1 \times K3 + K2 \times K3) - A2 \times K1 \times K2 \times K3$	$B \times K1 \times K2 \times K3 - W \times (K1 \times K2 + K1 \times K3 + K2 \times K3) - 3 \times A \times K1 \times K2 \times K3$	$B \times K1 \times K2 - W \times (K1 \times K2) - 2 \times A \times K1 \times K2$	$B \times K1 - W - A \times K1$	$B - A$
h^0 (const.)	$-W \times K1 \times K2 \times K3$	$-W \times K1 \times K2 \times K3$	$-W \times K1 \times K2$	$-W \times K1$	$-W$

Связь с формулой Роберта Де Леви

Покажем, как вывести уравнение связи при постоянном объеме из формулы Де Леви (8) для титрования [8]:

$$Vb = Va \times \frac{Ca \times \& - D}{Cb + D}, \quad (8)$$

где

$$\& = \frac{K}{h + K},$$

$D = h - oh$, Va – объем кислоты, Vb – объем основания (титранта), Ca – молярность кислоты, Cb – молярность основания.

$$Vb \times Cb + (Vb \times D) = (Va \times Ca \times \&) - (Va \times D),$$

где

$$Vb \times Cb = B,$$

$$Va \times Ca = A,$$

$$B + D \times (Vb + Va) = A \times \&.$$

Сделаем одно упрощение. Будем считать, что общий объем равен 1 и константе, $Vb + Va = 1$. На практике это легко реализовать, например, растворить 0,001 моль аналита в 1 л воды и титровать 1,0 М титрантом. Изменение объема пренебрежимо мало, тогда:

$$B + D = A \times \&,$$

$$B + (h - oh) = A \times \frac{K}{h + k},$$

$$B + h - \frac{W}{h} = A \times \frac{K}{h + k},$$

$$B \times (h + K) + h \times (h + K) -$$

$$- W \times \frac{h + K}{h} = A \times K,$$

$$B \times h + (B \times K + h^2) +$$

$$+ (h \times K) - \frac{W \times h + W \times K}{h} = A \times K,$$

$$B \times h^2 + (B \times K \times h) + h^3 +$$

$$(h^2 \times K) - (W \times h) - (W \times K) - (A \times K \times h) = 0.$$

Итак, нормальная форма уравнения связи для слабой одноосновной кислоты имеет следующий вид (таблица):

$$h^3 + h^2 \times (B + K) +$$

$$+ h \times [B \times K - (A \times K) - W] - (W \times K) = 0.$$

Решение уравнений в радикалах

Следующая задача – решение полученных уравнений, т.е. нахождение их корней. Решение уравнений в радикалах даст нам формулу, с помощью которой мы можем построить зависимость концентрации ионов водорода от коэффициента уравнения B или A (количества основания или кислоты, добавленного к раствору). Другими словами, мы получим формулу кривой титрования. Мы знаем, как находить корни многочленов 2-й, 3-й и 4-й степени [11]. Каждое уравнение имеет число корней, соответствующее его степени, но нас интересует только один действительный положительный корень, и, как мы покажем ниже, такой корень существует. Для удобства и ясности изложения сформулируем вспомогательную теорему: уравнение связи, представленное в виде нормального полинома n -й степени с действительными коэффициентами ($h^n + a_1 h^{(n-1)} + \dots + a_{(n-1)} h + a_n = 0$), имеет по крайней мере один действительный положительный корень, если свободный член полинома отрицателен ($a_n < 0$). Если значение полинома при $h = 0$ положительно, то положительный корень может существовать, а может и не существовать.

Убедиться в том, что это так, можно, перемещая график, например кубического полинома, по координатной плоскости. В таблице в нижней строке показаны свободные члены полиномов, все они отрицательны, поэтому действительный положительный корень существует. Вспомогательная теорема является следствием теоремы Больцано для полиномов [12].

Сильная кислота и сильное основание

$$h^2 + (B - A) \times (h - W) = 0.$$

$$h = \frac{A - B}{2} + \sqrt{D}, \quad (9)$$

где

$$D = \frac{(A - B)^2}{4} + W$$

(дискриминант квадратного уравнения).

$$pH = -\log \left(\frac{A - B}{2} + \sqrt{D} \right). \quad (10)$$

Значение pH в точке эквивалентности по визуальной оценке составляет 7 (рис. 1, б). Это вполне ожидаемый результат.

Теоретическая кривая титрования сильной кислоты 10^{-3} М сильным основанием. Значки на

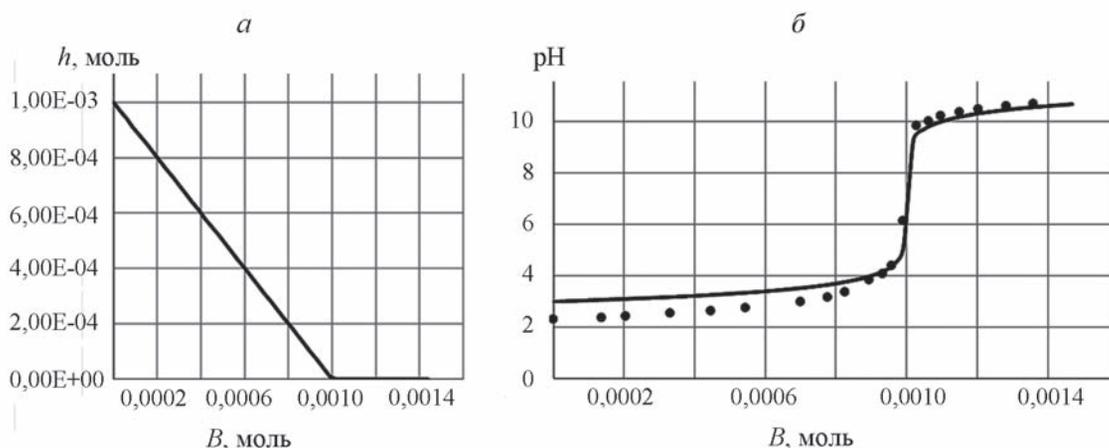


Рис. 1. Теоретическая кривая титрования сильной кислоты 10^{-3} М сильным основанием. Значки на рис. 1, б – экспериментальные точки титрования раствора соляной кислоты 10^{-3} М раствором гидроксида натрия 1 М

рис. 1, б – экспериментальные точки титрования раствора соляной кислоты 10^{-3} М раствором гидроксида натрия 1 М.

Следует иметь в виду, что теоретическая кривая титрования, полученная из уравнения связи является идеальной моделью, которая не учитывает неконтролируемые, но всегда присутствующие возмущения (например, растворенный в воде воздух). Отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой это отклонение от идеальности.

Слабая одноосновная кислота

$$h^3 + (a \times h^2) + (b \times h) + c = 0.$$

Корень дается уравнением:

$$h = y - \frac{a}{3},$$

где

$$y = 2 \times \sqrt{-\frac{p}{3}} \times \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right),$$

$$\varphi = \arccos\left(\frac{3 \times q \times \sqrt{\frac{-3}{p}}}{2 \times p}\right),$$

$$p = b - \frac{a^2}{3},$$

$$q = 2 \times \frac{a^3}{27} - a \times \frac{b}{3} + c.$$

Подробно см. Приложение № 1 (<http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/262/130.html>). На основе найденного корня полинома (h) построена теоретическая кривая титрования² с зависимостью pH от количества титранта (B) и коэффициентов полинома. Теоретическая кривая и экспериментальные точки представлены на рис. 2.

Двухосновная кислота ($АН_2$)

$$h^4 + (a \times h^3) + (b \times h^2) + (c \times h) + d = 0.$$

Чтобы найти корни, необходимо сделать несколько шагов и сделать несколько замен переменных. Корень (h) определяется уравнением:

$$h = x - \frac{a}{4},$$

где

$$x = \frac{K}{2} + \sqrt{D},$$

$$D = \frac{K^2}{4} - \left(\frac{t}{2} - L\right),$$

² Полученная нами теоретическая кривая титрования позволяет определить координаты точек эквивалентности и точек максимальной буферной емкости раствора с любой заданной степенью точности, но рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящей работы.

$$K = \sqrt{t - p},$$

$$L = \frac{q}{2 \times K},$$

$$t = y - \frac{\alpha}{3},$$

$$y = 2 \times \sqrt{-\frac{\Pi}{3}} \times \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right),$$

$$\varphi = \arccos\left(\frac{3 \times Q \times \sqrt{-\frac{\Pi}{3}}}{2 \times \Pi}\right),$$

$$\Pi = \beta - \frac{\alpha^2}{3},$$

$$Q = \frac{2 \times \alpha^3}{27} + \varepsilon - \frac{\alpha \times \beta}{3},$$

$$\alpha = -p,$$

$$\beta = -4 \times r,$$

$$\varepsilon = 4 \times p \times r - q^2,$$

$$p = b - \frac{3 \times a^2}{8},$$

$$q = \frac{a^3}{8} - \frac{b \times a}{2} + c,$$

$$r = d - \frac{c \times a}{4} + \frac{b \times a^2}{16} - \frac{3 \times a^4}{256}.$$

Подробнее см. Приложение № 2 (<http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/262/130.html>).

Теоретическая кривая титрования, основанная на корне полинома, представлена на рис. 3, б (сплошная линия).

Использование второго способа построения теоретической кривой титрования непосредственно из уравнения (11) путем преобразования позволяет получать зависимость $B = f(h)$ (12).

$$\begin{aligned} & h^4 + (B + K1 + K2) \times h^3 + B \times K1 + K2 + \\ & + K1 \times K2 - W - A \times K1 \times h^2 + B \times K1 \times K2 - \\ & W \times K1 + K2 - 2 \times A \times K1 \times K2 \times h - W \times K1 + \\ & + K2 = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

$$B = \frac{W \times K1 \times K2 - h^4 - h^3 \times (K1 + K2) - h^2 \times (K1 \times K2 - W - A \times K1) + h \times (K1 \times W + K2 \times W + 2 \times A \times K1 \times K2)}{h^3 + h^2 \times (K1 + K2) + h \times K1 \times K2}. \quad (12)$$

В результате мы имеем теоретические кривые титрования, построенные двумя способами: во-первых, по зависимости корня уравнения состояния (h) от величины B (титранта), которая является независимой переменной, и, во-вторых, по зависимости B от независимой переменной h с использованием формулы (12). Кривые совпадают (рис. 3, б).

Трехосновная кислота (AN_3)

Как мы видели из предыдущего параграфа, кривую титрования можно рассчитать двумя способами на основе уравнения связи. Поскольку общего решения уравнения пятой степени в радикалах не существует [11], воспользуемся вторым способом. Выразим B непосредственно из уравнения связи и построим кривую титрования (рис. 4, б) в координатах рН – B :

$$\begin{aligned} B = & [(W \times K1 \times K2 \times K3) - h^5 - (h^4 \times K1 + K2 + K3) - \\ & - h^3 \times (K1 \times K2) + (K1 \times K3) + (K2 \times K3) - W - \\ & - (A \times K1) - (h^2 \times (K1 \times K2 \times K3) - (W \times K1) + \\ & + K2 + K3 - (A \times 2 \times K1 \times K2) + (K1 \times K3) + \\ & + (h \times W \times K1 \times K2) + (K1 \times K3) + (K2 \times K3) + \\ & + (3 \times A \times K1 \times K2 \times K3)] / [h^4 + (h^3 \times K1) + K2 + \\ & + K3 + (h^2 \times K1 \times K2) + (K1 \times K3) + (K2 \times K3) + \\ & + (h \times K1 \times K2 \times K3)]. \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, что при $K3 = 0$ формула (13) переходит в (12). Для построения теоретической кривой титрования с помощью формул (12) и (13) предварительно необходимо определить область изменения h . Для этого положим $B = 0$ и найдем корень (h) полученного уравнения. В этом случае нет необходимости искать решение в радикалах, достаточно найти численное значение любым численным методом, например методом касательных (Ньютона). Можно также оценить величину h при $B = 0$ с помощью электронной таблицы EXCEL, варьируя значения h и визуально определяя точку пересечения кривой оси 0 – рН.

Заключение

Разработан метод построения уравнения связи для растворов слабых кислот и сильного основания, растворов слабых оснований и сильной кислоты, а также растворов слабых кислот и слабых оснований. Кривые титрования, полученные на основе уравнений связи,

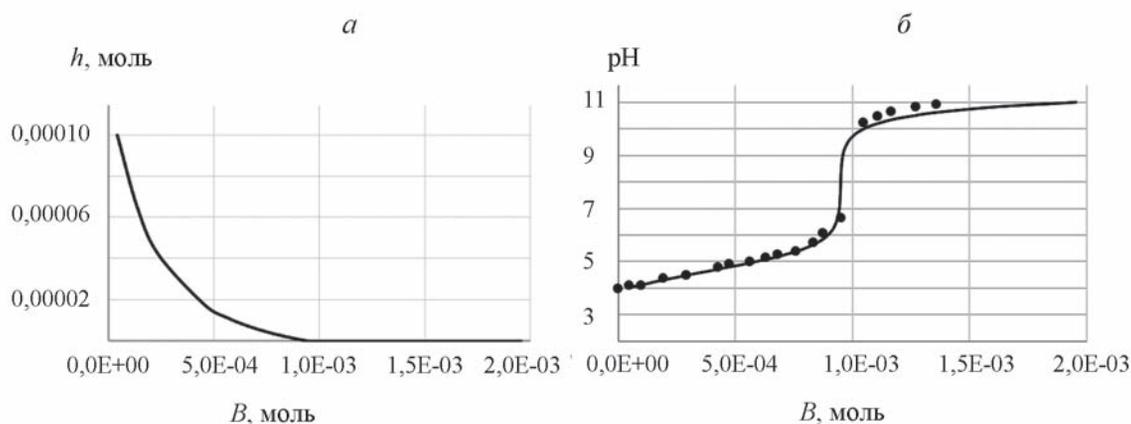


Рис. 2. Теоретическая кривая титрования слабой кислоты $0,95 \times 10^{-3}$ М, ($Ka = 1,75 \times 10^{-5}$ М) сильным основанием. Значки на рис. 2, б – экспериментальные точки титрования раствора уксусной кислоты $0,95 \times 10^{-3}$ М раствором гидроксида натрия 1 М

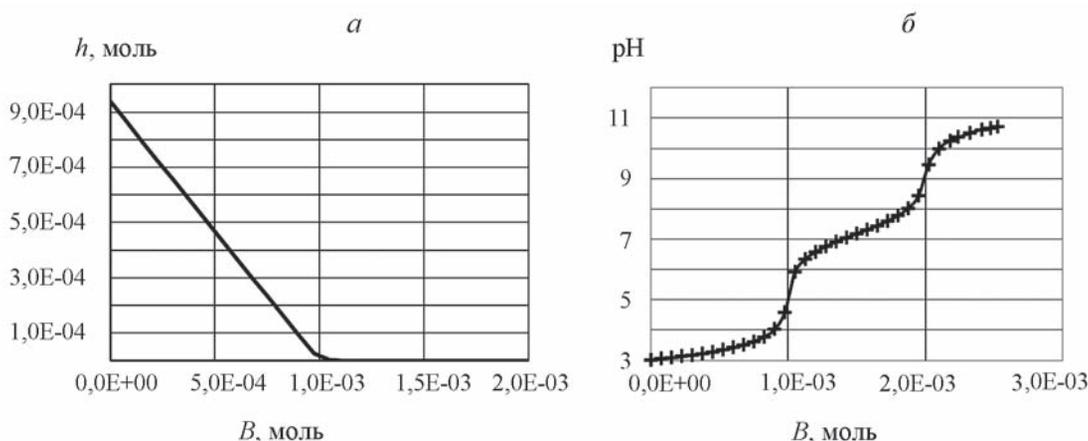


Рис. 3. Теоретическая кривая титрования двухосновной слабой кислоты 10^{-3} М, ($K1 = 0,014$ М, $K2 = 6,5 \times 10^{-8}$ М) сильным основанием. На рис. 3, б сплошная линия – теоретическая кривая титрования, полученная путем нахождения корня уравнения связи. Значки – кривая зависимости $B = f(h)$ (формула (12))

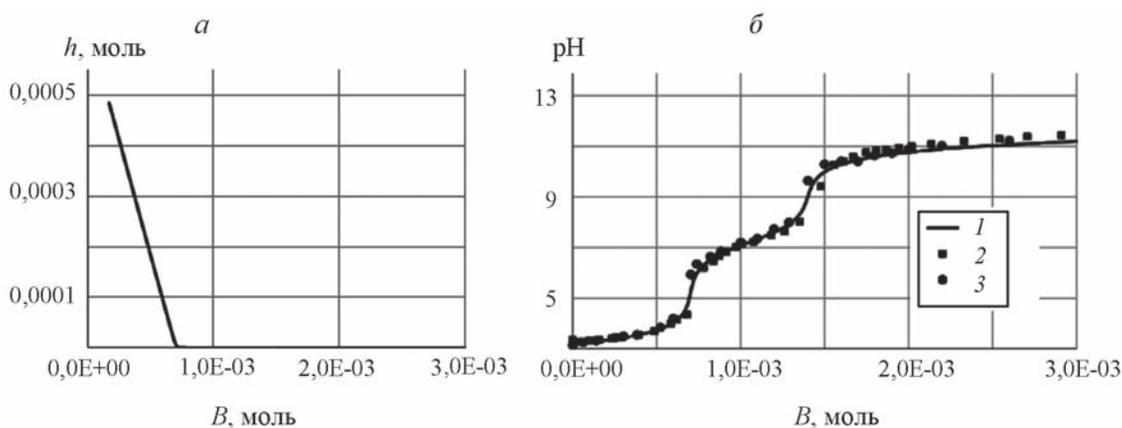


Рис. 4. Теоретическая кривая титрования трехосновной слабой кислоты 7×10^{-4} М, ($K1 = 6,9 \times 10^{-3}$ М, $K2 = 6,2 \times 10^{-8}$ М, $K3 = 4,8 \times 10^{-13}$ М) сильным основанием. Значки на рис. 4, б – экспериментальные точки титрования раствора фосфорной кислоты 7×10^{-4} М раствором гидроксида натрия 1 М: 2 – эксперимент 1, 3 – эксперимент 2

представляют собой непрерывные монотонные функции, что является преимуществом по сравнению с используемыми в настоящее время кусочно-непрерывными.

Проверку правильности теоретической модели проводили несколькими способами.

1. Показано, что ранее опубликованное уравнение Шарло является частным случаем уравнения связи и выведено из него. Формула кривой титрования Де Леви преобразуется в уравнение связи.

2. Теоретические кривые титрования, построенные на основе уравнения связи, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

3. Независимо рассчитанные или известные особые точки кривой титрования (в частности, точки эквивалентности) совпадают с точками теоретической кривой.

В следующей работе будет описано получение координат особых точек кривой титрования (точек эквивалентности и точек максимальной буферной емкости) с помощью уравнения связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И., Основы аналитической химии, кн. 2. Методы химического анализа. М., 1996. С. 38.
2. Dickerson R.E., Gray H.B., Haight G.P. 1979. Chemical Principles. Third Edition. Menlo Park, CA. Chapter 5, P. 190 ([https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chemical_Principles_\(Dickerson\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chemical_Principles_(Dickerson))).
3. pH at The Equivalence Point (2023) (<https://general.chemistrysteps.com/titration-of-a-weak-base-by-a-strong-acid/>).
4. Titrations and pH Curves. (2020) ([https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_\(Tro\)/17%3A_Aqueous_Ionic_Equilibrium/17.04%3A_Titrations_and_pH_Curves](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_(Tro)/17%3A_Aqueous_Ionic_Equilibrium/17.04%3A_Titrations_and_pH_Curves)).
5. Khan Academy (2023) (<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/titrations-and-solubility-equilibria/a/acid-base-titration-curves>).
6. Charlot, Gaston (1947). "Utilité de la définition de Brönsted des acides et des bases en chimie analytique". *Analytica Chimica Acta*. 1: 59–68.
7. Charlot equation (2023) (https://en.wikipedia.org/wiki/Charlot_equation).
8. Harvey D. (2016). Functions for Generating and Plotting Titration Curves (<https://cran.r-project.org/web/packages/titrationCurves/vignettes/titrationCurves.pdf>).
9. Michalowski T. and Lesiak A. (1994) Acid-Base Titration Curves in Disproportionating Redox Systems. *Journal of Chemical Education*, 71, 632-636 (<http://dx.doi.org/10.1021/ed071p632>).
10. Michalowski T. and Asuero A. (2012): New Approaches in Modeling Carbonate Alkalinity and Total Alkalinity, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42:3, 220–244 (DOI: 10.1080/10408347.2012.660067).
11. Утешев А.Ю. (2022) Решение уравнений в радикалах (<http://vmath.ru/vf5/polynomial/radical>).
12. Утешев А.Ю. (2022) Теорема [Больцано для полиномов] (https://vmath.ru/vf5/polynomial/geometry#veschestvennye_korni).

Информация об авторе

Станислав Вадимович Ефимов Ph.D. – химик аналитик Лаборатория анализа медикаментов ООО, г. Ларго, Флорида, США (stas118@yahoo.com).

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 31.12.24;
одобрена после рецензирования 07.05.25;
принята к публикации 25.09.2025.