



Научная статья

УДК 541.49

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-42-47

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ЕЕ ДИССОЦИИРОВАННЫЕ И НЕДИССОЦИИРОВАННЫЕ ФОРМЫ

Ф. Мираминзода¹, М. Рахимова¹, Э. Ф. Файзуллозода¹,
Дж. А. Давлатшоева¹, Г. Б. Бобоназарзода²

Фарида Мираминзода, соискатель химического факультета; **Мубаширхон Рахимова**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета; **Эркин Фатхулло Файзуллозода**, канд. хим. наук, декан химического факультета; **Джахонгул Асановна Давлатшоева**, канд. хим. наук, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии; **Гулрухсор Бобоназар Бобоназарзода**, канд. хим. наук, ст. науч. сотруд. лаборатории «Физическая химия гомогенных равновесий».

¹Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-кт Рудаки, 17. miraminzoda@mail.ru

²НИИ Таджикского национального университета, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-кт Рудаки, 17. eshova81@mail.ru

Ключевые слова:
потенциометрия,
лимонная кислота,
концентрация,
константы ионизации,
рН, диссоциированная
форма,
недиссоциированная
(молекулярная) форма,
функциональные группы

Аннотация. Кисотно-основные свойства лимонной кислоты изучены методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и концентрациях $C(\text{H}_3\text{Cit}(\text{OH}))$ 0,01 и 0,02 моль/л. Установлено, что результаты потенциометрического титрования зависят от концентрации веществ и времени установления равновесного значения рН титруемого раствора. Показано, что потенциометрическим методом могут быть определены три карбоксильные группы лимонной кислоты, которым соответствуют pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} . Значения показателей констант диссоциации лимонной кислоты для концентрации 0,02 моль/л составляют 2,75; 4,45 и 5,82. Для обеих изученных концентраций лимонной кислоты построены диаграммы распределения диссоциированных форм. Согласно полученным данным, кривые распределения с повышением концентрации кислоты смещаются по шкале рН направо.

Для цитирования:

Мираминзода Ф., Рахимова М., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Дж.А., Бобоназарзода Г.Б. Влияние концентрации лимонной кислоты на ее диссоциированные и недиссоциированные формы // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 42-47. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Гидроксикарбоновые кислоты встречаются в природе и обладают высокой биологической активностью [1, 2]. Например, лимонная кислота является бифункциональной сложной α -оксикарбоновой кислотой. Она содержит в своем составе четыре функциональные группы: три карбоксильные и одну гидроксильную группу, за счет которой отмечается усиление кислотных свойств.

Наиболее важная характеристика кислоты – это значение ее константы диссоциации, характеризующее реакционную способность и используемое для расчетов



равновесий. Кроме того, значения констант диссоциации дополняют базу термодинамических данных расчетных величин.

Изучение равновесий гидроксикарбоновых кислот в водной среде особо важно для физической и аналитической химий, но этот аспект исследован мало. В литературе обычно приводятся только три значения констант диссоциации лимонной кислоты: pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} , поэтому часто пишут её формулу как $H_3Cit(OH)$. Такие данные приводятся в работах [3, 4]: $pK_{a1} = 3,13$, $pK_{a2} = 4,71$, $pK_{a3} = 6,21$ (с использованием метода спектрофотометрии); $pK_{a1} = 3,02$, $pK_{a2} = 4,68$ и $pK_{a3} = 6,18$ (методом потенциометрии).

Целью данной работы является изучение кислотно-основных свойств лимонной кислоты методом потенциометрического титрования при $T = 298,15$ К и концентрации $0,02$ моль/л и сравнение их с полученными ранее данными при концентрации $0,01$ моль/л. Результаты будут использованы в дальнейшем при изучении процессов комплексообразования в системе $Fe^{II}-Fe^{III}-H_3Cit(OH)-H_2O$.

Для экспериментов была использована кристаллическая лимонная кислота марки «х.ч.», дополнительная очистка не проводилась. Раствор КОН готовили из фиксаналя. Нужное постоянное значение ионной силы раствора поддерживалось добавлением $NaNO_3$. Концентрация этой соли определялась весовым методом [5, 6]. Все расчеты осуществлены на компьютере по программе *Excel* [7, 8].

Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера «Эконикс-Эксперт-001». Прибор калибровался по буферным растворам в экспериментальных условиях при ионной силе рабочего раствора $I = 0,1$ моль/л ($NaNO_3$). Титрование проведено раствором КОН. Значения pH раствора лимонной кислоты изменялись в зависимости от прилитого объема щелочи, приведены в табл. 1.

В координатах $dpH/dV-V_T$ построена кривая дифференциального титрования (рис. 1). На ней точка эквивалентности соответствует максимуму кривой и поэтому определяется с высокой точностью. Точка эквивалентности и максимум кривой соответствуют константе ионизации с наибольшим значением. У лимонной кислоты значения последовательных констант диссоциации вполне сходны, поэтому на кривой титрования отдельные ступени не заметны [9].

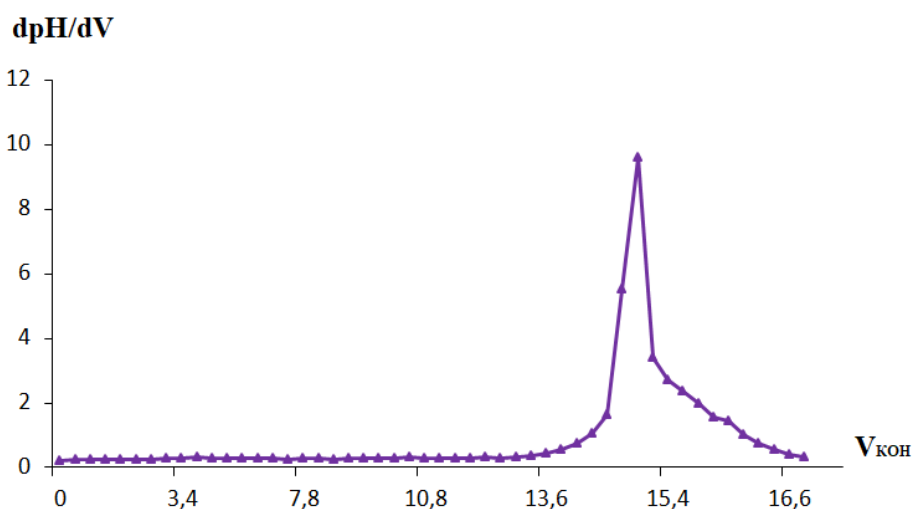


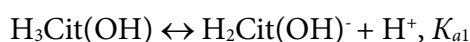
Рис. 1. Графическая дифференциальная кривая титрования лимонной кислоты – $H_3Cit(OH)$, $C_{KOH} = 0,2$ моль/л при температуре $298,15$ К и $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.



Таблица 1. Зависимость значений pH раствора лимонной кислоты от объема KOH при T=298,15 K; C_{H₃Cit(OH)} = 0,02 и I = 0,1 моль/л.

№	V _{KOH} , мл	pH	C _{KOH}	C _{H₃Cit(OH)}	№	V _{KOH} , мл	pH	C _{KOH}	C _{H₃Cit(OH)}
1	0	2,323	0	0,02	28	11,6	5,582	0,0116	0,016233766
2	0,4	2,411	0,0004	0,01984127	29	12,0	5,699	0,0120	0,016129032
3	0,8	2,509	0,0008	0,019685039	30	12,4	5,825	0,0124	0,016025641
4	1,4	2,660	0,0014	0,019455253	31	12,8	5,942	0,0128	0,015923567
5	1,8	2,755	0,0018	0,019305019	32	13,2	6,074	0,0132	0,015822785
6	2,0	2,807	0,0020	0,019230769	33	13,6	6,215	0,0136	0,01572327
7	2,4	2,914	0,0024	0,019083969	34	14,0	6,392	0,0140	0,01562500
8	3,0	3,074	0,0030	0,018867925	35	14,4	6,613	0,0144	0,01552795
9	3,4	3,186	0,0034	0,018726592	36	14,6	6,760	0,0146	0,015479876
10	4,4	3,487	0,0044	0,018382353	37	14,8	6,970	0,0148	0,015432099
11	5,0	3,678	0,0050	0,018181818	38	15,0	7,297	0,0150	0,015384615
12	5,4	3,797	0,0054	0,018050542	39	15,2	8,398	0,0152	0,015337423
13	5,8	3,917	0,0058	0,017921147	40	15,3	9,360	0,0153	0,015313936
14	6,4	4,097	0,0064	0,017730496	41	15,4	9,700	0,0154	0,015290520
15	6,8	4,212	0,0068	0,017605634	42	15,5	9,973	0,0155	0,015267176
16	7,2	4,323	0,0072	0,017482517	43	15,6	10,208	0,0156	0,015243902
17	7,8	4,482	0,0078	0,017301038	44	15,7	10,407	0,0157	0,015220700
18	8,0	4,536	0,0080	0,017241379	45	15,8	10,564	0,0158	0,015197568
19	8,4	4,655	0,0084	0,017123288	46	16,0	10,849	0,0160	0,015151515
20	8,8	4,761	0,0088	0,017006803	47	16,2	11,055	0,0162	0,015105740
21	9,2	4,875	0,0092	0,016891892	48	16,4	11,206	0,0164	0,015060241
22	9,6	4,991	0,0096	0,016778523	49	16,6	11,320	0,0166	0,015015015
23	10,0	5,109	0,0100	0,016666667	50	16,8	11,402	0,0168	0,014970060
24	10,4	5,228	0,0104	0,016556291	51	17,2	11,538	0,0172	0,014880952
25	10,8	5,351	0,0108	0,016447368	52	16,8	11,402	0,0168	0,014970060
26	11,2	5,470	0,0112	0,016339869	53	17,2	11,538	0,0172	0,014880952
27	11,4	5,525	0,0114	0,016286645					

Опишем электролитическую диссоциацию H₃Cit(OH) (лимонной кислоты) в водном растворе:



По компьютерным программам вычислены величины pK_{a1} (2,75±0,06), pK_{a2} (4,45±0,05) и pK_{a3} (5,82±0,08).

С использованием следующих уравнений далее определены мольные доли форм лимонной кислоты:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]^3 K_{a1}}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_{a1} + [\text{H}^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$



$$\alpha_2 = \frac{[H^+]^3 K_{a1,2}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[H^+]^3 K_{a1,2,3}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a1} + [H^+] K_{a1,2} + K_{a1,2,3}}$$

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Диаграмма распределения мольных долей различных форм диссоциации лимонной кислоты при ее концентрации 0,02 моль/л (рис. 2) показывает, что в интервале рН 1.0-6.0 образуется анионная форма $H_2Cit(OH)^-$, константа диссоциации которой равна $2,75 \pm 0,06$. Степень ее накопления составляет 78%. Затем в интервале рН 3,0-7,6 формируется $HCit(OH)^2-$, ее константа диссоциации равна $4,45 \pm 0,05$. Процентное содержание данной формы составляет 71,3%. Кислота находится в виде $Cit(OH)^3-$ при рН 4,4-8,6. Константа диссоциации равна $5,82 \pm 0,08$. Максимальное содержание этой формы кислоты равно 100% (табл. 3).

Таблица 2. Значения мольных долей (%) молекулярной и ионных форм лимонной кислоты при $C_{H_3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.

рН	α_0	α_1	α_2	α_3	рН	α_0	α_1	α_2	α_3
1,0	9,83E-01	0,017472	6,2E-06	8,75673E-11	6,0	6,49E-06	0,0115473	0,409712	0,578733971
1,2	9,73E-01	0,0274109	1,54E-05	3,45082E-10	6,2	1,94E-06	0,0054607	0,307077	0,687460187
1,4	9,57E-01	0,0427568	3,81E-05	1,35209E-09	6,4	5,51E-07	0,0024609	0,219329	0,778209342
1,6	9,34E-01	0,0661079	9,34E-05	5,25114E-09	6,6	1,51E-07	0,0010677	0,150818	0,848113805
1,8	8,99E-01	0,1008598	0,000226	2,01242E-08	6,8	4,01E-08	0,0004504	0,100837	0,898712352
2,0	8,49E-01	0,1508987	0,000535	7,56285E-08	7,0	1,05E-08	0,0001863	0,066102	0,933711946
2,2	7,79E-01	0,2195988	0,001235	2,76459E-07	7,2	2,70E-09	7,603E-05	0,042755	0,957168807
2,4	6,89E-01	0,3079162	0,002744	9,73717E-07	7,4	6,89E-10	3,076E-05	0,027410	0,972558813
2,6	5,82E-01	0,4120872	0,005821	3,27332E-06	7,6	1,75E-10	1,237E-05	0,017472	0,982515755
2,8	4,66E-01	0,5225594	0,011699	1,04264E-05	7,8	4,42E-11	4,956E-06	0,011096	0,988899410
3,0	3,52E-01	0,6258321	0,022205	3,13659E-05	8,0	1,11E-11	1,981E-06	0,007030	0,992968341
3,2	2,51E-01	0,7086301	0,039849	8,92112E-05	8,2	2,81E-12	7,908E-07	0,004447	0,995552241
3,4	1,70E-01	0,7614329	0,067863	0,000240786	8,4	7,06E-13	3,153E-07	0,002810	0,997189224
3,6	1,10E-01	0,7792399	0,110071	0,000618972	8,6	1,78E-13	1,257E-07	0,001775	0,998224752
3,8	6,78E-02	0,7604606	0,170246	0,001517318	8,8	4,46E-14	5,006E-08	0,001121	0,998879189
4,0	3,97E-02	0,7061851	0,250564	0,003539309	9,0	1,12E-14	1,994E-08	0,000707	0,999292535
4,2	2,20E-02	0,6209591	0,349191	0,007817412	9,2	2,82E-15	7,94E-09	0,000446	0,999553508
4,4	1,15E-02	0,5140699	0,458165	0,016256316	9,4	7,08E-16	3,161E-09	0,000282	0,999718238
4,6	5,64E-03	0,3990271	0,563641	0,031695845	9,6	1,78E-16	1,259E-09	0,000178	0,999822202
4,8	2,59E-03	0,2900939	0,649439	0,057881340	9,8	4,47E-17	5,011E-10	0,000112	0,999887810
5,0	1,11E-03	0,1978261	0,701914	0,099147919	10,0	1,12E-17	1,995E-10	7,08E-05	0,999929210
5,2	4,50E-04	0,1268088	0,713098	0,159642846	10,2	2,82E-18	7,943E-11	4,47E-05	0,999955334
5,4	1,71E-04	0,07647	0,681539	0,241819334	10,4	7,08E-19	3,162E-11	2,82E-05	0,999971817
5,6	6,12E-05	0,0433462	0,612281	0,344311146	10,6	1,78E-19	1,259E-11	1,78E-05	0,999982218
5,8	2,06E-05	0,023073	0,51654	0,460366613					

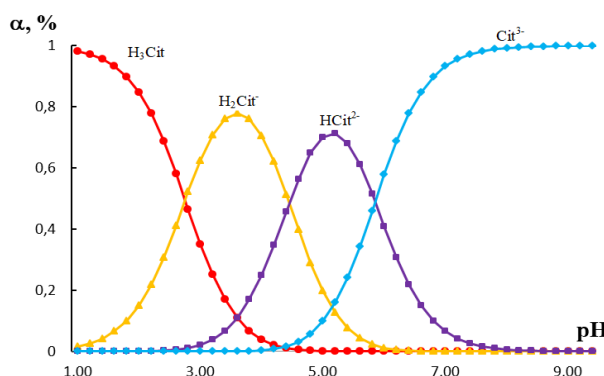


Рис. 2. Зависимость содержания форм лимонной кислоты от pH раствора при $C_{N3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.

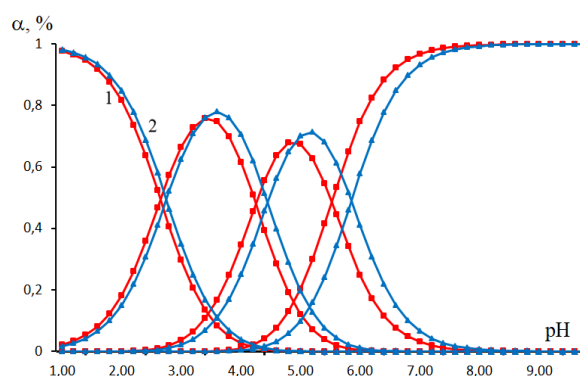


Рис. 3. Диаграмма распределения содержания форм лимонной кислоты от pH раствора при $T = 298,15$ К; $C_{кон} = 0,2$ и $I = 0,1$ моль/л; кривые относятся, моль/л: 1 – $C_{N3Cit(OH)} = 0,01$; 2 – $C_{N3Cit(OH)} = 0,02$.

Из представленного рисунка видно, что с изменением концентрации лимонной кислоты кривые диаграммы распределения смещаются в сторону больших значений pH (рис. 3). Кроме того, по диаграммам распределения определены максимальные мольные доли форм лимонной кислоты и области их доминирования (табл. 3).

Таблица 3. Численные значения логарифмов констант диссоциации и максимальной степени накопления лимонной кислоты в зависимости от pH при $C_{N3Cit(OH)} = 0,02$ моль/л.

№, п/п	Область домин по шкале pH	Ионная форма	pH _{max}	Значение lg константы диссоциации	Макс. степень накоп., %
1	1,0-4,4	$H_3Cit(OH)$	-	-	-
2	1,2-6,0	$H_2Cit(OH)^-$	3,6	2,75	77,9
3	3,0-7,6	$HCit(OH)^{2-}$	5,2	4,45	71,3
4	4,4-9,6	$Cit(OH)^{3-}$	8,6	5,82	100

Список источников

1. Буков Н.Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. Краснодар, 2007, 31 с.
2. Косицына А.С., Краснов П. О., Кукушкин А.А., Товбис М.С. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Определение констант ионизации органических соединений и констант скорости химических реакций: учеб. пособие. Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2018, 80 с.
3. Schwoebel S.D., Höhlich D., Mehner T., Lampke T. Stabilization of the Computation of Stability Constants and Species Distributions from Titration Curves. *Computation*, 2021, 9(5), 55-80. DOI: 10.3390/computation9050055. URL: <https://www.mdpi.com/2079-3197/9/5/55>.
4. Elbagermi M.A., Alajtal A.I., Edwards H.G.M., Azimi G.H., Verma K.D., Scowen I.J. Raman spectroscopic and potentiometric studies of acidity level and dissociation of citric acid in aqueous solution. *J. Appl. Chem. Sci. Int.*, 2015, 2(1), 1-11.
5. Волков А.И. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005, 607 с.
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: ИЛ, 1960, с. 383-386.



7. **Радион Е.В., Болвако А.К.** Компьютерный расчет кривых кислотно-основного титрования: метод. пособие. Минск: БГТУ, 2012. - 41 с.
8. **Долженков В. А., Колесников Ю. В.** Microsoft Excel 2002. СПб.: БХВ-Петербург, 2002, 1053 с.
9. **Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Гузик Т.В., Сухачёва А.И.** Математическая модель равновесия лимонной кислоты в растворах и ее экспериментальная проверка. *Известия ВУЗов. Пищевая технология*, 2015, 1, 22-25.

Поступила в редакцию 22.10.2024

Одобрена после рецензирования 14.01.2025

Принята к опубликованию 07.02.2025