

# ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ИОННОГО ОБМЕНА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Гарина Ольга  
Аксенова Светлана  
Криворучко Мария  
Б04-901

24 марта 2021 г.

**Цель работы:** определение изотерм ионного обмена между водными растворами электролитов и ионитами (катионитами на основе полисурьмяной кислоты) методом потенциометрии.

## 1 Теоретическая часть

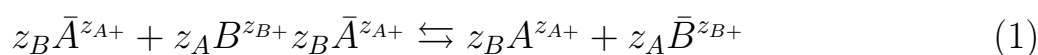
**Иониты** – твёрдые нерастворимые вещества, содержащие кислотные (катиониты) или основные (аниониты) группировки, способные обменивать свои ионы (катионы или анионы) на ионы контактирующего с ними раствора. Свойствами ионитов обладают различные природные и синтетические вещества.

Наибольшее практическое значение имеют синтетические органические иониты, получаемые на основе полимерных веществ – синтетических смол. Эти материалы состоят из неправильной высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепочек, на которых закреплены группы, несущие заряд (фиксированные ионы).

Данная лабораторная работа посвящена исследованию ионообменных свойств ионитов на основе полисурьмяной кислоты. Благодаря своим уникальным селективным свойствам они применяются в радиационной медицине. Полисурьмин нерастворим в воде и не всасывается в пищеварительном тракте, обеспечивая снижение резорбции радиоактивного стронция из кишечника на 95–97 %.

Полисурьмин представляет собой неорганический ионит класса смешанных оксигидратов сурьмы и кремния. Его можно рассматривать как неорганический полимер, состоящий из октаэдров  $[\text{SbO}_{6/2}]^-$  и  $[\text{SiO}_{6/2}]^-$  (рис. 1). Такая форма записи показывает, что в центре каждого октаэдра находится один атом сурьмы Sb или кремния Si, который связан с шестью атомами кислорода O, а в каждом угле октаэдра – один атом кислорода O, связанный с двумя атомами сурьмы Sb или кремния Si. Отрицательный заряд каркаса должен быть скомпенсирован положительным зарядом противоионов.

**Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором.** Независимо от того, идет обмен в объёме частицы или на поверхности, он подчиняется единым законам. Определяя обмен ионов как гетерогенную реакцию двойного обмена двух электролитов, один из которых является ионитом (члены уравнения с чертой):



было получено уравнение изотермы обмена в общем виде для обоих механизмов и их сочетания:

$$\left( \frac{\partial \Gamma_A}{\partial \lg a_A^{1/z_A}} \right)_{a_B} = \left( \frac{\partial \Gamma_B}{\partial \lg a_B^{1/z_B}} \right)_{a_A}, \quad (2)$$

при условии, что  $\Gamma^0 = \Gamma_A + \Gamma_B$ , где  $\Gamma^0$  - предельная обменная ёмкость,  $\Gamma_A$  и  $\Gamma_B$  - ёмкость (содержание в фазе ионита) ионов A и B,  $Z^{A+}$  и  $Z^{B+}$  - заряды ионов,  $a_A$  и  $a_B$  - их активности в растворе.

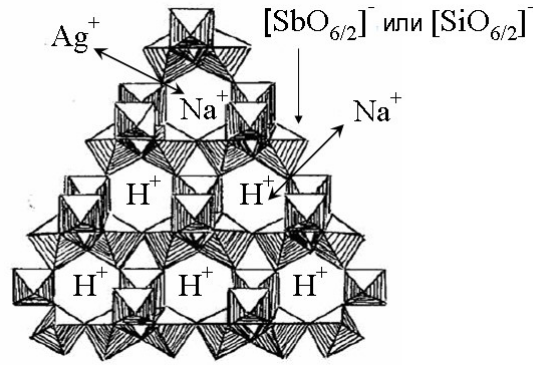


Рисунок 1 – Каркас из октаэдров  $[\text{SbO}_{6/2}]^-$  и  $[\text{SiO}_{6/2}]^-$  и положительные противоионы

В таком виде, уравнение изотермы применимо к любым ионитам (моно- и полифункциональным) независимо от механизма обмена, кислотно-основных свойств и типа активных групп. Его решение имеет вид:

$$\lg a_B = (z_B/z_A) \lg a_A + f(\Gamma_A), \quad (3)$$

где  $f(\Gamma_A)$  - некоторая функция от  $\Gamma_A$ . Конкретный вид функции был найден только для конкретного случая – монофункционального ионита, имеющего всего один тип активных групп, причем все связи каждого из двух обменивающихся ионов равноценны. В этом приближении уравнение изотермы обмена принимает форму закона действующих масс:

$$K = \frac{\bar{a}_B^{1/z_B} \cdot a_A^{1/z_A}}{\bar{a}_A^{1/z_A} \cdot a_B^{1/z_B}} \quad (4)$$

Если предположить, что взаимодействие ионов в твёрдой фазе ионита не зависит от степени замещения уравнение принимает вид:

$$K_a = \frac{\bar{\Gamma}_B^{1/z_B} \cdot a_A^{1/z_A}}{\bar{\Gamma}_A^{1/z_A} \cdot a_B^{1/z_B}} \quad (5)$$

Последние два уравнения носят имя Б.П. Никольского.

Следует отметить, что обмен протонов на многих ионитах (почвы, глины, цеолиты и др.) не подчиняется этим уравнениям. Эти иониты проявляют свойства кислот различной силы, вследствие неравноценности связей протона в их структуре или из-за того, что обменивающийся с ним ион не способен проникать в объем катионита и может сорбироваться только на поверхности твёрдой фазы. В этом случае закон действующих масс принимает усложнённую форму, содержащую несколько констант обмена. Наглядно характеризуют такие особенности ионитов кривые поглощения ионов в зависимости от равновесной концентрации протонов рис.2. Горизонтальный (или крутой) ход кривых показывает отсутствие (или наличие) буферных свойств у ионитов. Крутой симметричный ход кривой поглощения соответствует применимости закона действующих масс, а не применимости – растянутые буферные участки.

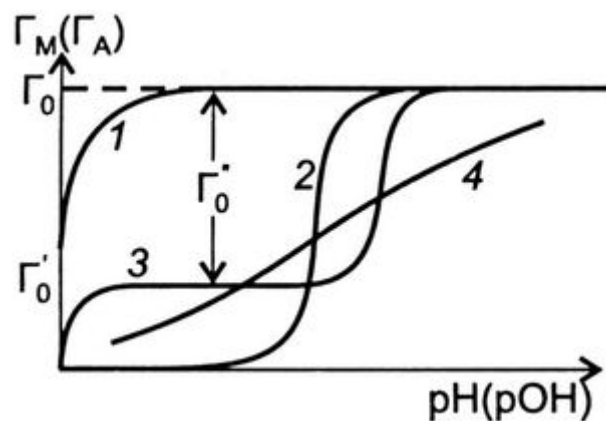


Рисунок 2 – Кривые поглощения катионов (или анионов) ионитами четырёх возможных классов в зависимости от pH (или pOH) равновесного раствора. 1 – ионит монофункциональный, типа сильной кислоты (или основания), 2 – ионит монофункциональный, типа слабой кислоты (или слабого основания), 3 – ионит с двумя активными группами, 4 – ионит с многими активными группами.

**Сущность потенциометрического метода анализа.** Потенциометрические методы анализа основаны на измерении равновесной разности потенциалов между двумя электродами, один из которых является индикаторным (или рабочим), другой – электродом сравнения. Равновесный потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации (точнее – активности) анализируемого компонента в растворе. При погружении двух электродов в анализируемый раствор возникающая разность потенциалов составляет электродвижущую силу гальванической цепи, которая измеряется практически в отсутствие тока:

$$\text{ЭДС} = |E_{\text{ср.}} - E_{\text{инд.}}| \quad (6)$$

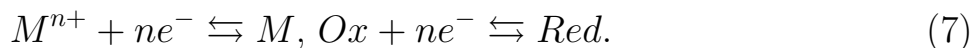
Измерительными устройствами в данном методе анализа служат потенциометры разных типов.

Потенциометрические методы анализа можно применять в соответствии с уравнением Нернста для определения активности (концентрации) компонента в растворе (прямая потенциметрия), а также для индикации точки эквивалентности в процессе титрования (потенциометрическое титрование).

В потенциометрическом титровании индикация точки эквивалентности проводится по резкому скачку величины измеряемой ЭДС, которая изменяется благодаря изменению равновесного потенциала индикаторного электрода в результате химической реакции с участием потенциалопределяющего компонента. Величина скачка связана с заменой одной потенциалопределяющей реакции, протекающей до точки эквивалентности, на другую после ее достижения.

Метод потенциометрического установления точки эквивалентности по своим возможностям превосходит титриметрические методы с применением цветных индикаторов. Он обладает большей точностью, чувствительностью, позволяет анализировать окрашенные и мутные растворы, допускает возможность дифференцированного определения веществ в одном растворе и позволяет автоматизировать процесс титрования.

**Индикаторные электроды и электроды сравнения.** Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом на границе раздела «металл – раствор». Это явление происходит, например, при погружении металла в раствор собственной соли, или индифферентного электрода из благородного металла в раствор, содержащий окислительно-восстановительную (редокс) пару:



При установлении динамического равновесия между электродом и раствором, электрод приобретает равновесный потенциал  $E$ . Зависимость равновесного потенциала электрода от активности потенциалопределяющих компонентов редокс - систем математически выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);  $F$  – число Фарадея (96490 Кл/моль);  $T$  – абсолютная температура (К);  $E$  – равновесный потенциал;  $E^0$  – стандартный потенциал редокс-пары, равный  $E$ , когда  $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ . После подстановки уравнение Нернста можно представить в виде

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (9)$$

**Индикаторные электроды.** Для проведения потенциометрического титрования, прежде всего, подбирают подходящий индикаторный электрод. Выбор индикаторного электрода основывается на существовании зависимости потенциала электрода от концентрации титруемых ионов или от концентрации реагента, который вступает в химическую реакцию с определяемым ионом, т. е. один из участников реакции титрования должен являться участником электродного процесса. Помимо этого требования, необходимо, чтобы электрод обладал химической инертностью по отношению к другим компонентам анализируемого раствора, а его потенциал должен быть воспроизводимым и устанавливаться достаточно быстро. В потенциометрии используют металлические (инертные, I и II рода) и мембранные электроды.

**Стеклянный электрод для измерения рН.** Наибольшее практическое применение для измерения рН раствора нашел индикаторный стеклянный электрод, являющийся разновидностью мембранных электродов с твердой мембраной (рис. 3а). Чаще других в паре с ним используют хлорсеребряный электрод сравнения, разновидность которого представлена на рис. 3б.

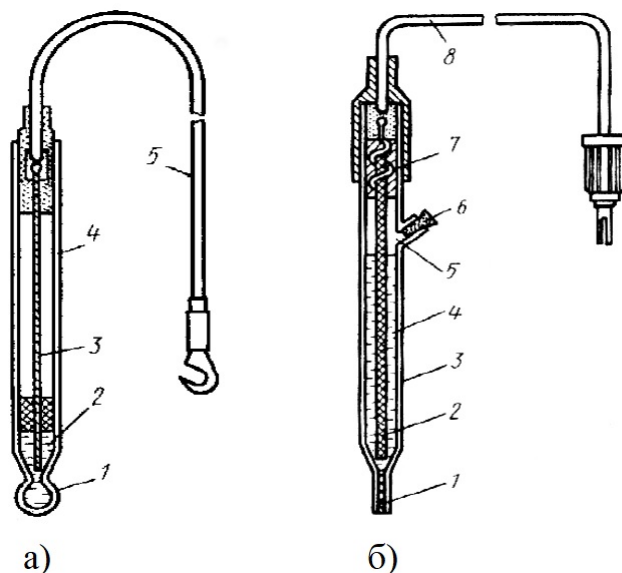


Рисунок 3 – а) Устройство индикаторного стеклянного электрода:  
 1 - стеклянная pH – чувствительная мембрана; 2 – 0,1М раствор I; 3 –хлорсеребряный электрод сравнения; 4 – стеклянная трубка; 5 – контакт для подключения к pH-метру

б) Устройство хлорсеребряного электрода сравнения:  
 1,2 - асбестовое волокно (электролитический контакт); 3 – стеклянный корпус; 4 –насыщенный раствор KCl; 5,6 – отверстие для заливки раствора I и пробка; 7 - серебряная проволока, покрытая AgCl; 8 – контакт для подключения к прибору.

## 2 Экспериментальная часть

**В работе используются:**

1. Иономер И-160М;
2. Магнитная мешалка;
3. Аналитические весы;
4. Микрошпатель для порошков;
5. Мерный цилиндр объемом 100 мл;
6. Стеклянный pH - чувствительный электрод;
7. Хлорсеребряный электрод сравнения;
8. Дозатор переменного объема 20-100 мкл;
9. Стеклянный стакан объемом 100 мл (3 шт.);
10. Катионит – полисурьмяная кислота (порошок);
11. Раствор хлорида лития (1 М);

12. Растворы хлорида и гидроксида натрия (1 М);
13. Раствор хлорида калия (1 М);
14. Деионизованная вода.

## 2.1 Выполнение эксперимента

1. Было набрано 100 мл деионизированной воды и перемещено в стакан с магнитным якорем-мешалкой.
2. На аналитических весах отобрано 0.5 г порошка катионита.
3. С помощью магнитной мешалки и ионометра И-160 М проводились все дальнейшие измерения
4. Было определено равновесное значение рН деионизованной воды перед началом каждого эксперимента (таблица 1).

	без NaCl	без LiCl	без KCl	без Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
рН	6,36	7,326	6,15	6,135

Таблица 1 – Начальное значение рН

5. Аккуратно засыпали в воду 0.5 г катионита и фиксировали значения рН в течение 5 минут с интервалом 1 минута.

t, с	0	1	2	3	4	5
рН	3,238	3,247	3,215	3,188	3,186	3,168

Таблица 2 – Изменение рН в течении времени

6. Добавляем в данную суспензию катионита по 50-100 мкл 1 М раствора хлорида натрия, каждый раз фиксируя равновесное значение рН, до тех пор, пока будут наблюдаться изменения рН после очередного добавления.
7. После проводим титрование полученной суспензии 1 М раствором гидроксида натрия.
8. Аналогичные процедуры провели с растворами хлоридов лития и калия (кроме титрования).

## 2.2 Обработка результатов

В ходе проделанной работы были получены следующие данные рН для разных солей с разной их концентрацией и для титрования раствора NaCl щелочью. (табл. 3) Мы добавляли NaCl по 50 мкл, все остальные растворы по 100 мкл (кроме некоторых).

№	pH(NaCl)	pH(NaOH)	pH(LiCl)	pH, (KCl)	pH, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0			3.330	3.328	3.330
1	2.940	2.404	3.008	2.881	2.615
2	2.790	2.455	2.903	2.692	2.402
3	2.710	2.535	2.846	2.584	2.288
4	2.620	2.630	2.812	2.532	2.232
5	2.570	2.779	2.790	2.495	2.207
6	2.525	2.877	2.763	2.467	2.191
7	2.489	3.055	2.753	2.456	2.175
8	2.463	3.295	2.737	2.436	2.160
9	2.430	3.603	2.726	2.429	2.153
10	2.407	4.017	2.713	2.418	2.150
11	2.390	4.561	2.704	2.409	2.148
12	2.380	5.223	2.695	2.403	2.143
13	1.364	6.012	(+110) 2.691	2.400	2.140
14	1.345	(+50 мкл) 6.438	(+110) 2.688	2.395	2.132
15	1.342	(+50 мкл) 6.944	2.676	•	2.127
16	•	(+50 мкл) 7.550	2.671	•	2.120
17	•	•	•	•	2.114
18	•	•	•	•	2.107

Таблица 3 – Результаты экспериментов

**Зависимость рН от V.** По данным эксперимента построим следующий график изменение рН от количества  $V_{(NaOH)}$  при титровании(рис. 4).

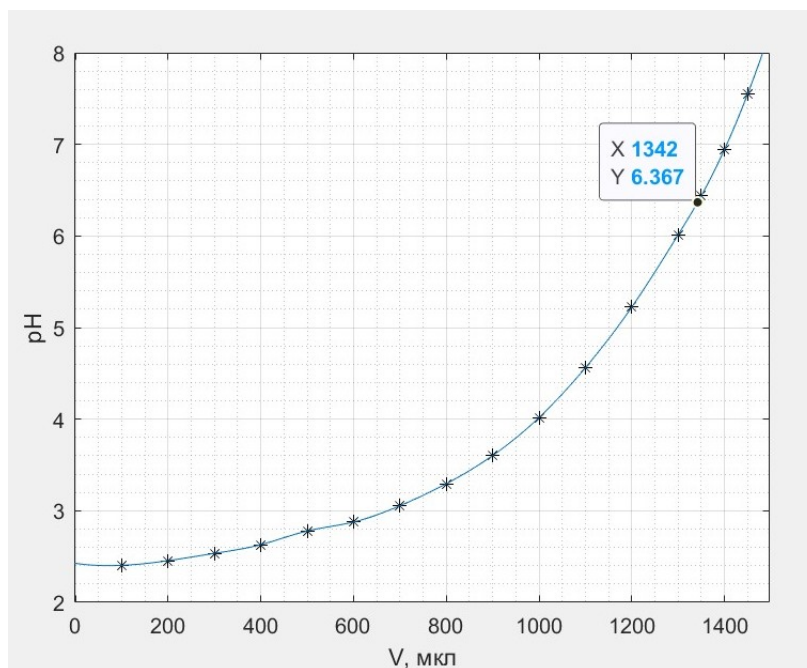


Рисунок 4 – Зависимость рН от  $V_{NaOH}$

По кривой титрования определяем емкость катионита следующим образом.



Смотрим сколько потребовалось NaOH (1М) для того, чтобы вернуть рН на уровень 6,36, т.е. на уровень рН воды без катионита.

$$pH = 6,36, V_{NaOH} = 1342 \text{мкл} \quad (10)$$

$$\Gamma^0 = \frac{C \times V_{NaOH}}{m_{\text{ион}}} = 2,684 \text{ммоль}, \quad (11)$$

где  $m_{\text{ион}} = 0,5\text{г}$  Также по данным из таблицы 3 строим графики зависимости рН от добавляемого катионита (рис. 4)

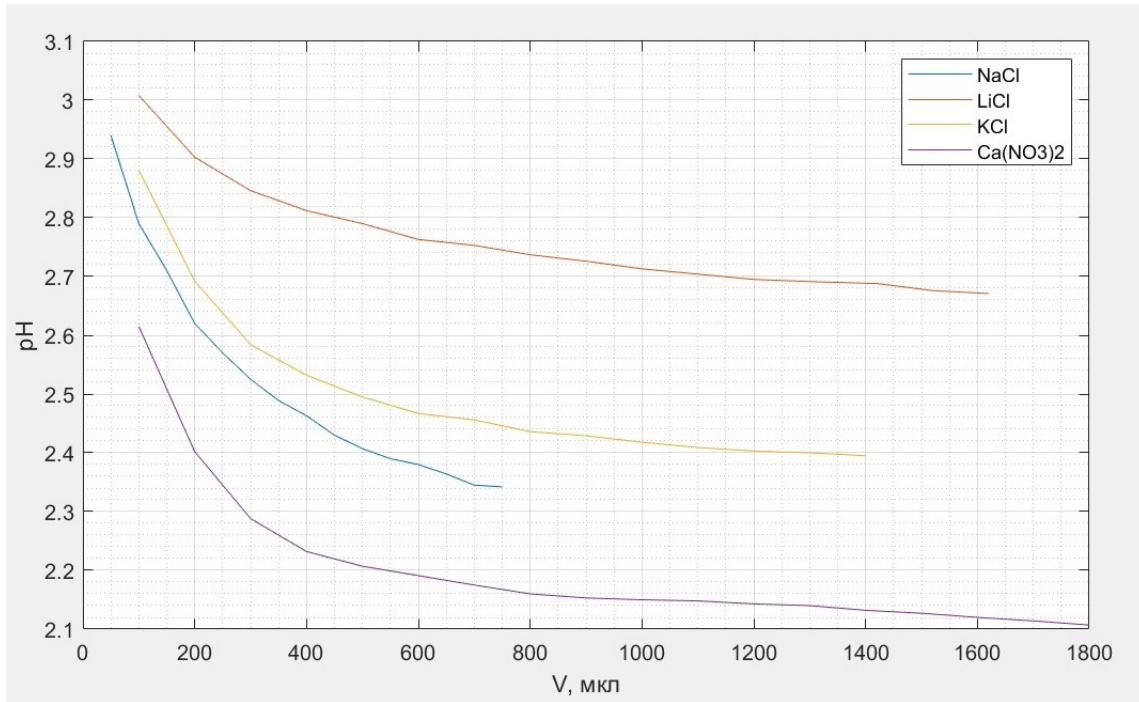


Рисунок 5 – Зависимость рН от  $V_{NaOH}$

**Изотермы ионного обмена.** Для построения изотерм ионного обмена по формулам были рассчитаны значения активностей металла  $a_{[Me^+]}$  и ионов водорода  $a_{[H^+]}$  и равновесные концентрации ионов металла  $\Gamma_{Me^+}$  и протонов  $\Gamma_{H^+}$  по формулам

$$a_{[H^+]} = 10^{-ph}$$

$$a_{[Me^+]} = \frac{V}{V + V_0} C_v - 10^{-\Delta ph}$$

$$\Gamma_{Me^+} = \frac{10^{-\Delta ph}(V + V_0)}{m}$$

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_0 - \frac{10^{-ph}(V + V_0)}{m},$$

где  $V$  - начальный объём раствора,  $V_0$  - объём добавленной соли,  $C_v$  - концентрация раствора соли,  $\Delta ph$  - начальное значение  $ph$  и  $m$  - масса катионита. В результате были построены изотермы ионного обмена (рис. 6).

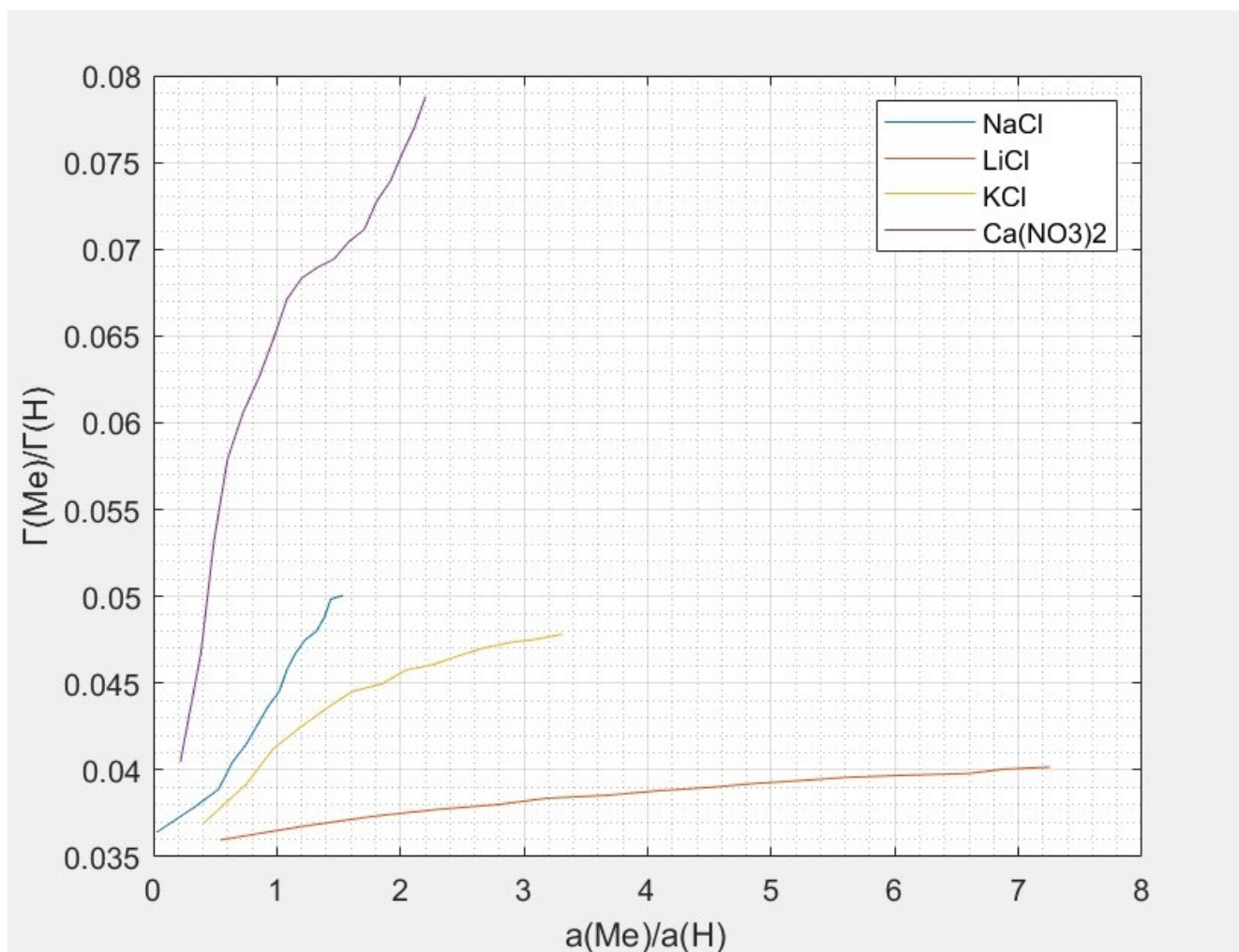


Рисунок 6 – Изотермы ионного обмена

### Константа равновесия.

Теперь определим константу равновесия по формуле:

$$K_a = \frac{\bar{\Gamma}_B^{1/z_B} \cdot a_A^{1/z_A}}{\bar{\Gamma}_A^{1/z_A} \cdot a_B^{1/z_B}} \quad (12)$$

$$K_a(\text{NaCl}) = 0.00051$$

$$K_a(\text{LiCl}) = 0.000553$$

$$K_a(\text{KCl}) = 0.000923$$

### 3 Вывод

В результате выполненной работы мы определили и построили изотермы ионного обмена между металлами и полисурьминной кислоты, исследовали ионообменных свойств ионитов на основе выше упомянутой кислоты. В следствии чего можем сказать, что связывающая способность полисурьмина по отношению к ионам кальция наибольшая, к ионам лития наименьшая.