

预习报告

张锦程 材 84 2018012082

电势—pH 曲线的测定:

实验目的

测定 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ —EDTA 体系的电势—pH 图, 掌握测量原理和 pH 计的使用方法。

基本原理

很多氧化还原反应的发生不仅与溶液的浓度和离子强度有关, 还与溶液 pH 值有关。在一定浓度的溶液中, 改变溶液的 pH 值, 同时测定电极电势和溶液的 pH 值, 然后以电极电势对 pH 作图, 就可以得到等温、等浓度的电势—pH 曲线。

根据能斯特(Nernst)公式, 溶液的平衡电极电势与溶液的浓度关系为:

可以看到, 在一定温度下, 体系的电极电势将与溶液中氧化态和还原态浓度比值的对数呈线性关系。对于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ —EDTA 络合体系, 在低 pH 和高 pH 值时, 它的电极电势不仅与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值有关, 而且也溶液的 pH 有关。在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值不变时, 其电势—pH 为线性关系。

实验用品

酸度计, 数字电压表, 铂片电极(或铂丝电极), 饱和甘汞电极, 复合电极, 磁力搅拌器, 滴瓶(25ml), 碱式滴定管(50ml), 量筒(100ml), 超级恒温槽, EDTA, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (或硫酸亚铁铵), HCl 溶液($4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), NaOH 溶液 ($1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

操作简介

1. 仪器装置

将复合电极, 甘汞电极和铂电极分别插入反应器三个孔内, 反应器的夹套与恒温槽的循环水相连, 用电磁搅拌器搅拌。

2. 配制溶液

用台称称取 7g EDTA, 放入小烧杯中, 加 40ml 蒸馏水加热溶解, 冷至 $35 \sim 45^\circ\text{C}$, 转移到反应器中。

迅速称取 1.72g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.18g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (或 2.33g 硫酸亚铁铵) 立即转移到反应器中。

打开搅拌器的电源, 调节合适的搅拌速度, 注意搅拌子不要碰到电极。

3. 电势和 pH 的测定

调节超级恒温槽水温为 25°C , 并将恒温水通入反应器的恒温水套中, 用碱式滴定管缓慢滴加 $1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 直至溶液 pH=8 左右, 此时溶液为褐红色 (要防止生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀)。

测定此时溶液的 pH 值和电势值。

用小滴瓶, 从反应器的一个小孔滴入 2~3 滴 $4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, 待搅拌半分钟, 重新测定体系的 pH 及电势值。如此, 每滴加一次 HCl 后 (其滴加量以引起 pH 改变 0.2 左右为限), 测一个 pH 值和电势值, 得出该溶液的一系列电极电势和 pH 值, 直至溶液变浑浊(pH 约等于 2.3 左右)为止。

两点法标准缓冲溶液对酸度计进行校正

尽管 pH 计种类很多，但其校准方法均采用两点校准法，即选择两种标准缓冲液：一种是标准缓冲 pH7 标准液，第二种是 pH9 标准缓冲液或 pH4 标准缓冲液。先用 pH7 标准缓冲液对电计进行定位，再根据待测溶液的酸碱性选择第二种标准缓冲液。如果待测溶液呈酸性，则选用 pH4 标准缓冲液；如果待测溶液呈碱性，则选用 pH9 标准缓冲液。若是手动调节的 pH 计，应在两种标准缓冲液之间反复操作几次，直至不需再调节

数据处理

1. 将测得的电池电动势和 pH 值数据列表，以测得的电池电动值(即相对于饱和甘汞电极的体系的电极电势)为纵轴，pH 值为横轴，作出 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -EDTA 络合体系的电势-pH 曲线。从曲线上水平段确定 FeY^- 和 FeY_2 -稳定存在的 pH 范围。

2. Fe^{3+} -EDTA 溶液可以与天然气中的 H_2S 发生反应从而除去有害物质，同时溶液中 Fe^{3+} -EDTA 络合物被还原为 Fe^{2+} -EDTA 络合物；通过不断通入空气使低铁络合物被氧化为 Fe^{3+} -EDTA 络合物，使溶液得到再生，就可以不断循环使用。电极反应： $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}$ ； $\varepsilon = -0.072 - 0.0296 \lg (P_{\text{H}_2\text{S}}/P^0) - 0.0591 \text{pH}$

将 pH=2, 5, 8 所对应的值列表，在同一图上作 ε -pH 直线，求直线与曲线交点的 pH 值，并指出脱硫最合适的 pH 值。根据实际测得的 ε -pH，从热力学角度说明，用 EDTA 络合物铁盐法脱除天然气 H_2S 时脱硫液的 pH 选择在 6.5-8 之间或高于 8 都是合理的

思考题

1. 写出 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -EDTA 络合体系在电势平台区、低 pH 和高 pH 时，体系的基本电极反应及其所对应的 Nernst 公式的具体形式，并指出每项的物理意义。

平台区：电极反应 $\text{FeY}^- + \text{e}^- = \text{FeY}_2^-$ ；Nernst 公式： $\varepsilon = (\varepsilon_2 + b) + 2.303RT/F \lg (c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}})$

低 pH：电极反应 $\text{FeY}^- + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{FeHY}^-$ ；Nernst 公式： $\varepsilon = (\varepsilon_2 + b) + 2.303RT/F \lg (c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}}) - 2.303RT/F \text{pH}$

高 pH：电极反应 $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}_2^- + \text{e}^- = \text{FeY}_2^- + \text{OH}^-$ ；Nernst 公式： $\varepsilon = (\varepsilon_2 + b) + 2.303RT/F \lg (c_{\text{Fe}^{3+}}/c_{\text{Fe}^{2+}}) - 2.303RT/F \text{pH}$

2. 复合电极有何优缺点？其使用注意事项是什么？

复合电极优点是测量 pH 时使用方便，不必另外选择参比，准确度高；缺点是在测定 pH 超过 9 的溶液时会产生“钠差”（由于在强碱性溶液中 H^+ 浓度很小，钠玻璃中的 Na^+ 扩散作用的影响相应增大），而且玻璃泡比较脆弱，需要小心使用。

使用注意事项：使用前先标定，测量前用去离子水清洗并用滤纸吸干，并注意小心轻放；使用后浸入饱和 KCl 溶液中保存。

3. 用酸度计和电位差计测电动势的原理各有什么不同？它们的测量精确度各是多少？

电位差计是采用补偿（对消）法原理设计的。精确度可达 10^{-5} 量级。

酸度计是测量用标准 pH 的溶液 S 替换未知溶液 X 后的电池电动势 E_s ，测量误差约为 0.1%。

B-Z 振荡:

实验目的

1. 了解 Belousov-Zhabotinski 反应 (简称 B-Z 反应) 的机理。
2. 通过测定电位—时间曲线求得振荡反应的表观活化能。

基本原理

所谓化学振荡就是反应系统中某些物理量如组分的浓度随时间作周期性的变化。

对 B-Z 反应而言, 当 Br^- 浓度较小时, $[\text{HBrO}_2]$ 通过自催化反应很快增加, 导致 $[\text{Br}^-]$ 迅速下降。于是系统的主要过程从 A 转换到 B。B 中产生的 Ce^{4+} 通过 C 使 Br^- 再生, $[\text{Br}^-]$ 慢慢回升; 当 Br^- 浓度较大时, 体系中 HBrO_2 的自催化生成受到抑制, 系统又从 B 转换到 A, 从而完成一个循环。

系统中 $[\text{Br}^-]$ 、 $[\text{HBrO}_2]$ 和 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 都随时间作周期性地变化。在实验中我们可以用溴离子选择电极和铂丝电极分别测定 $[\text{Br}^-]$ 和 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 随时间变化的曲线。另外, 如果用 $1/t_{\text{诱}}$ 和 $1/t_{\text{振}}$ 分别衡量诱导期和振荡周期反应速率的快慢, 那么通过测定不同温度下的 $t_{\text{诱}}$ 和 $t_{\text{振}}$ 可估算表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 和 $E_{\text{振}}$ 。

实验用品

计算机及接口一套 (或其他电势差数据记录设备); HS-4 型精密恒温浴槽; 电磁搅拌器; 反应器 1 个; 铂电极 1 个; 饱和甘汞电极 1 个; 滴瓶 3 个; 量筒 3 个; 2ml 移液管 1 支; 洗瓶 1 个; 镊子 1 把; $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸铈铵; $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 丙二酸; $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 溴酸钾; $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸。

操作简介

1. 检查仪器药品。
2. 按装置图接好线路。
3. 接通相应设备电源, 准备数据采集。
4. 调节恒温槽温度为 20°C 。分别取 7ml 丙二酸、15ml 溴酸钾、18ml 硫酸溶液于干净的反应器中, 开动搅拌。打开数据记录设备, 开始数据采集, 待基线走稳后, 用移液管加入 2ml 硝酸铈铵溶液。
5. 观察溶液的颜色变化, 观察反应曲线, 出现振荡后, 待振荡周期完整重复 8~10 次后, 停止数据记录, 保存数据文件后记录恒温槽温度, 从数据文件中读出相应的诱导期 $t_{\text{诱}}$ 和振荡周期 $t_{\text{振}}$ 。
6. 升高温度 $3\sim 5^\circ\text{C}$, 重复步骤 4 和 5, 直到 35°C 左右。
7. 向反应器中加入 6ml $0.4\text{M KBrO}_3 + 0.5\text{ml } 1.0\text{M KBr}$ 混合后产生红褐色溴溶液, 再迅速加入 1ml 1M 丙二酸, 等待约 5 分钟后红褐色褪去。再加入 4 滴硫酸亚铁 (0.025M)—邻菲罗啉 (0.083M) 溶液。摇晃一下后平放, 观察现象 (反应液颜色变化与振荡周期的关系)

数据处理

1. 根据记录的电位振荡曲线分析体系中 $[\text{Br}^-]$ 和 $[\text{Ce}^{4+}]$ 的变化规律, 并由此说明溶液的颜色变化。
2. 分别作 $\ln(s/t) - 1/T$ 和 $\ln(s/t_{\text{振}}) - 1/T$, 由直线的斜率求出表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 和 $E_{\text{振}}$

思考题

1. 已知卤素离子 (Cl^- , Br^- , I^-) 都很容易和 HBrO_2 反应, 如果在振荡反应的开始或是中间加入这些离子,

将会出现什么现象? 试用 FKN 机理加以分析。

若开始加入, 则因卤素离子与 HBrO_2 反应, 会减缓 HBrO_2 的积累速率, 如果卤素太多, 会导致 HBrO_2 无法达到振荡反应的临界浓度, 无法发生振荡;

若在振荡中间加入, 因临界溴离子浓度较小, 会使得 $c[\text{Br}^-] > [\text{Br}^-]_{\text{临界}}$, 体系转化至步骤 A, 如果量大的话, 可能会使得振荡反应终止。

2. 为什么 B-Z 反应有诱导期? 反应何时进入振荡期?

因为振荡涉及的关键物质 HBrO_2 在一开始并不存在, 需要由一系列的反应来进行积累, 而且还存在着自身的分解反应, 故需要一个较长的积累期, 当它的生成速率与分解速率相等时, 反应便进入振荡期。

3. 影响诱导期的主要因素有哪些?

反应温度、反应物浓度、卤素离子等杂质浓度、搅拌均匀程度

4. 体系中什么样的反应步骤对振荡行为最为关键?

步骤 A、B 形成竞争关系, 通过 HBrO_2 这个关键物质的生成、分解反应的相互竞争, 来调配振荡过程的进行, 通过催化剂铈离子来体现周期性的电位变化、颜色转化, 而这个振荡所需的能量则由反应物丙二酸和溴酸根离子来提供, 二者发生氧化还原反应来维持振荡, 当这两者消耗完或者低于某一临界浓度时, 振荡终止。