

Лабораторный практикум по химической термодинамике

Лабораторная работа №5

Изучение термодинамических параметров гетерогенных реакций ионного обмена методом потенциометрии

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

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

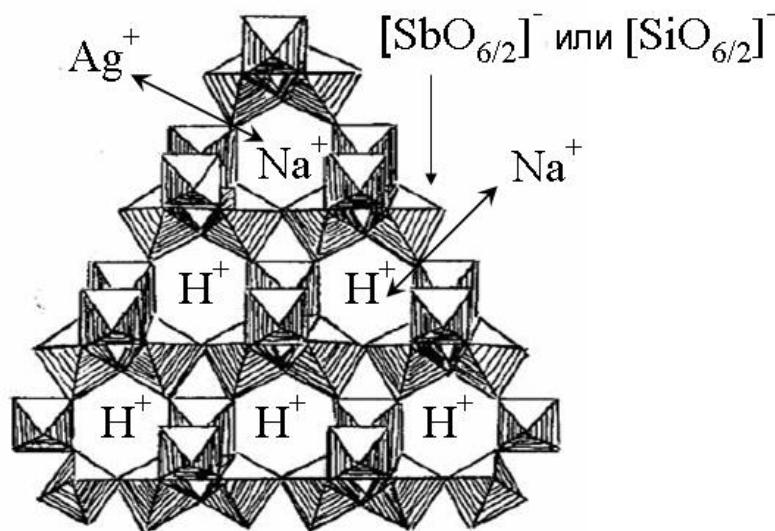
Иониты – твёрдые нерастворимые вещества, содержащие кислотные (*катиониты*) или основные (*аниониты*) группировки, способные обменивать свои ионы (катионы или анионы) на ионы контактирующего с ними раствора. Свойствами ионитов обладают различные природные и синтетические вещества. Например, природные *алюмосиликаты* (цеолиты, глины), в основном, обладают катионообменными свойствами. *Гуминовые органические вещества* – являются *амфолитами*, они способны осуществлять одновременный обмен катионов и анионов. 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*). Они часто применяются в ионообменных и электродиализных установках водоподготовки для уменьшения жесткости и обессоливания воды. У катионитов это группы $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$; у анионитов группы $-\text{NH}_3^+$, $>\text{NH}_2^+$ и др.

Искусственно синтезированные цеолиты (пермутиты) находят широкое применение в водоочистительных приборах в качестве адсорбентов, ионообменников, молекулярных сит. Используются в вакуумных насосах сорбционного типа. Также цеолиты получили весьма широкое применение как катализаторы многих процессов нефтехимии и нефтепереработки. Кристаллическая структура природных и искусственных цеолитов образована тетраэдрическими группами $\text{SiO}_{2/4}^-$ и $\text{AlO}_{2/4}^-$, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 2—15 ангстремов. Открытая каркасно-полостная структура цеолитов $[\text{AlSi}] \text{O}_4^-$ имеет отрицательный заряд, компенсирующийся противоионами – протонами, катионами металлов, аммония, и др.

Отметим, что биологические макромолекулы (ДНК, белки, кислые полисахариды и др.), тоже являются ионитами, ионный обмен в которых, играет ключевую роль в живых системах.

Данная лабораторная работа посвящена исследованию ионообменных свойств ионитов на основе *полисурьмяной кислоты*. Благодаря своим уникальным селективным свойствам они применяются в радиационной медицине. Широко известный препарат *полисурьмин* используемый для ускорения выведения радиоактивного *стронция-90* из желудочно-кишечного тракта является сополимером кремниевой и сурьмяной кислоты. Полисурьмин обладает высокой избирательностью к ионам стронция и бария. Связывающая способность полисурьмина по отношению к ионам стронция в 2 раза выше, чем к ионам кальция, в 5 раз выше, чем к ионам натрия, и в 7 раз больше, чем к ионам калия, в связи, с чем препарат способен извлекать микроколичества ионов стронция в присутствии больших концентраций других щелочноземельных элементов. 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 $[\text{SiO}_{6/2}]^-$. 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.



Наряду с кремнием, сурьмяная кислота способна образовывать сополимеры (*антимонаты*) с оксидами фосфора, циркония, титана и других элементов (всего около 20). Введение второго элемента существенно влияет на селективные свойства данных катионитов. Например, исследования кремнефосфорносурьмяного катионита показало, что введение кремния способствует сорбции двух- и трёхзарядных катионов. Увеличение содержания фосфора приводит к противоположному эффекту.

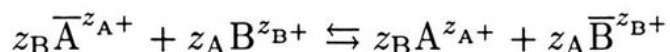
В заключении, отметим, что полисульфамная кислота и соединения на её основе являются низкотемпературными *суперионными проводниками*, обладающими высокой протонной проводимостью, низкой растворимостью, а также высокой химической и радиационной стойкостью. Материалы на их основе перспективны в качестве мембран низкотемпературных топливных элементов и других электрохимических устройств.

Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором

Способность почв поглощать соли, была известна уже в древности. Так, Аристотель сообщал об очистке морской воды и питьевой воды путем фильтрования её через песок. Бэкон получил питьевую воду из морской, пропуская последнюю через ряд ящиков с песком. В 1850 году англичане Томпсон и Уэй одновременно сообщили о способности почвы обменивать ионы составляющих её веществ, на ионы, содержащиеся в контактирующих с ней растворах.

Долгое время существовали две непримиримые точки зрения на природу обмена ионов: химическая (Уэй) и физическая (Либих). В первом случае обмен ионов рассматривался как химическая реакция двойного обмена, протекающая во всем объеме почвенной частицы; во втором – как обменная адсорбция ионов на поверхности частицы.

Основные положения термодинамической теории обмена ионов между твёрдой фазой и раствором были сформулированы в работе [1]. В ней Б.П. Никольский показал, что 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:

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

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

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:

$$a_B^{1/z_B} / a_A^{1/z_A} = f'(\Gamma_A)$$

или

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

где $f(\Gamma_A)$ – некоторая функция от Γ_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:

$$K = \frac{\bar{a}_B^{1/z_B} \cdot a_A^{1/z_A}}{\bar{a}_A^{1/z_A} \cdot a_B^{1/z_B}}.$$

Здесь K – константа равновесия реакции обмена ионов между твёрдой фазой и раствором.

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

$$K_a = \frac{\Gamma_B^{1/z_B} \cdot a_A^{1/z_A}}{\Gamma_A^{1/z_A} \cdot a_B^{1/z_B}}$$

Последние два уравнения носят имя Б.П. Никольского. Их экспериментальной проверке посвящено множество работ, в которых изучены многие ионообменные материалы природного и искусственного происхождения. Было показано, что теория ионного обмена катионов распространяется и на обмен анионов.

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.1. 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.

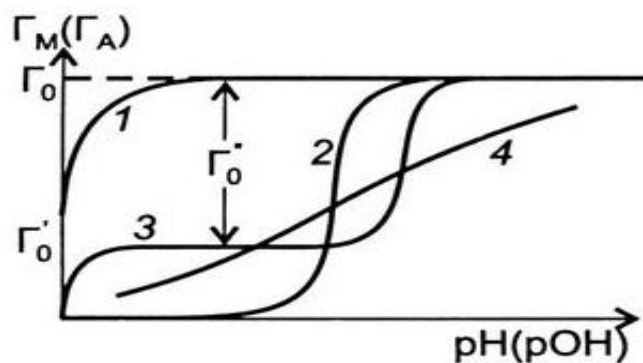
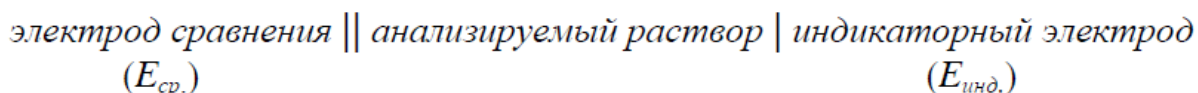


Рис.1 Кривые поглощения катионов (или анионов) ионитами четырёх возможных классов в зависимости от pH (или pOH) равновесного раствора.

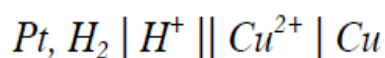
1 – ионит монофункциональный, типа сильной кислоты (или основания), 2- ионит монофункциональный, типа слабой кислоты (или слабого основания), 3 – ионит с двумя активными группами, 4 – ионит с многими активными группами.

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. Для измерения разности потенциалов (ЭДС) собирают электрохимическую ячейку, включающую *гальваническую цепь* из двух полуэлементов:



Например:



При погружении двух электродов в анализируемый раствор возникающая разность потенциалов составляет электродвижущую силу гальванической цепи, которая измеряется практически в отсутствие тока:

$$\text{ЭДС} = |E_{\text{ср.}} - E_{\text{инд.}}|$$

Измерительными устройствами в данном методе анализа служат потенциометры разных типов.

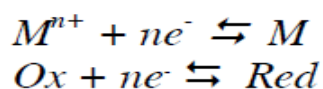
Потенциометрические методы анализа можно применять в соответствии с уравнением Нернста для определения активности (концентрации) компонента в растворе (*прямая потенциометрия*), а также для индикации точки эквивалентности в процессе титрования (*потенциометрическое титрование*).

В **потенциометрическом титровании** индикация точки эквивалентности проводится по резкому скачку величины измеряемой ЭДС, которая изменяется благодаря изменению равновесного потенциала индикаторного электрода ($E_{инд.}$) 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. Кривые титрования, построенные в координатах ЭДС (мВ) – объем титранта (мл), аналогичны расчетным кривым титрования в разных методах титриметрии с использованием индикаторов.

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.* Как и в обычном титриметрическом анализе, в потенциометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Требования к реакциям титрования те же, что и при химической индикации: высокая скорость прямой реакции; строгая стехиометричность и практическая необратимость, отсутствие побочных реакций. Для проведения потенциометрического титрования, прежде всего, подбирают подходящий индикаторный электрод, электрод сравнения и тип электрохимической ячейки (*с переносом или без переноса*).

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**:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

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 постоянных величин и переходя к десятичным логарифмам, получаем коэффициенты 0,059 при 25 °С и 0,058 при 20 °С. Тогда уравнение Нернста при 25 °С можно представить в виде:

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

При использовании общих (аналитических) концентраций окисленной и восстановленной форм (C_{Ox} и C_{Red}) с учетом известных соотношений, выраженных через коэффициенты активности γ_{Ox} , γ_{Red} и молярные доли α_{Ox} , α_{Red} компонентов полуреакции:

$a_{Ox} = \gamma_{Ox} \cdot [Ox]$, где $[Ox] = \alpha_{Ox} \cdot C_{Ox}$ и $a_{Red} = \gamma_{Red} \cdot [Red]$, где $[Red] = \alpha_{Red} C_{Red}$, уравнение Нернста можно записать в следующем виде:

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox} \alpha_{Ox}}{\gamma_{Red} \alpha_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$$

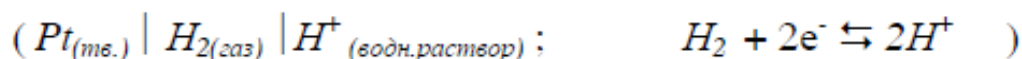
Сумма первых двух членов в этом уравнении представляет собой формальный потенциал $E'^0_{Ox/Red}$, применимый к данным условиям. Он равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1. Коэффициент γ зависит от ионной силы раствора, а коэффициент α - от концентрации компонентов, сохраняющих свою степень окисления, но реагирующих с участниками потенциалоопределяющей реакции.

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.

1. Инертные или редокс-электроды представляют собой благородный металл (Pt, Au, Pd, Ir), погруженный в раствор, содержащий компоненты редокс-пары. Потенциал такого электрода

определяется окислительно-восстановительными свойствами компонентов потенциалоопределяющей реакции и их концентрацией. Если в равновесии участвуют компоненты газовой фазы, то равновесный потенциал электрода зависит и от давления газа. Примерами таких газовых электродов являются кислородный и водородный электроды. Равновесный (реальный) потенциал водородного электрода:

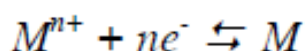


при постоянных температуре и давлении газа 1 атм (101,3 кПа) зависит от pH раствора:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H^+}^2 = -0,059pH$$

В стандартных условиях (25 °С, 1 атм, $a(H^+) = 1$) он принят за 0,000 В – *стандартный водородный электрод*. Несмотря на удобную зависимость равновесного потенциала водородного электрода от pH раствора, в лабораторной практике кислотно-основного титрования он используется редко из-за проблем работы с газообразным водородом.

2. Электроды I рода представляют собой металл, погруженный в раствор собственных ионов. Для реакции:



их потенциал определяется активностью катиона (например, Ag^+ для серебряного электрода):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

3. К электродам II рода относятся металлические электроды, покрытые пленкой малорастворимого электролита, в состав которого входит металл и анион, в раствор которого погружен электрод. Потенциал электродов II рода определяется активностью аниона X:

$$MX + ne^- \rightleftharpoons M + X^-$$

$$E = E^0_{MX/M, X^-} + 0,059 \lg 1/a_{X^-} = E^0_{MX/M, X^-} - 0,059 \lg a_{X^-}$$

Примерами индикаторных электродов II рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Более широко они используются в качестве электродов сравнения.

4. В мембранных электродах потенциалоопределяющая реакция включает, и разность потенциалов на границе раздела фаз, и равновесие ионного обмена между подвижным ионом мембраны и раствора. Мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор. Потенциал мембранного электрода зависит от активности основного иона

и состава раствора. При отсутствии мешающих ионов, конкурирующих с основным ионом в реакции ионного обмена в мембране, потенциал электрода определяется уравнением Доннана:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

При наличии мешающих ионов равновесный потенциал мембранного электрода зависит и от их активностей (уравнение Никольского - Эйземана):

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + \sum_j k_{ij} a_j^{z_i/z_j}),$$

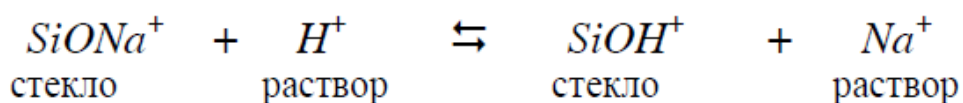
где E_M^0 – постоянная при данных условиях величина, определяющаяся свойствами (строением, толщиной) мембраны; k_{ij} – *потенциометрический коэффициент селективности i -того иона по отношению к j -иону*.

Благодаря высокой селективности мембранные или *ионоселективные* электроды широко используются в прямой потенциометрии (ионометрии), а стеклянный мембранный электрод находит широкое применение и в потенциометрическом титровании по методу нейтрализации.

Стеклянный электрод для измерения pH

Наибольшее практическое применение для измерения pH раствора нашел индикаторный стеклянный электрод, являющийся разновидностью мембранных электродов с твердой мембраной (рис. 2). Чаще других в паре с ним используют хлорсеребряный электрод сравнения, разновидность которого представлена на рис. 3.

Чувствительным элементом стеклянного электрода является шарик (мембрана) диаметром 15-20 мм с толщиной стенок 0,06-0,1 мм, изготовленной из стекла особого состава, расположенной на конце стеклянной трубки (рис. 2). Внутри шарика – раствор с определенным значением pH (чаще 0,1М HCl), в который погружен хлорсеребряный электрод сравнения. Перед работой стеклянный электрод некоторое время выдерживают в 0,1М HCl. При этом ионы H^+ из раствора обмениваются на ионы Na^+ из мембраны, и в системе устанавливается равновесие:



При этом на стеклянной мембране образуется тонкий (порядка 100 нм) слой гидратированной поликремниевой кислоты, в котором происходит обмен протонами с жидкой фазой.

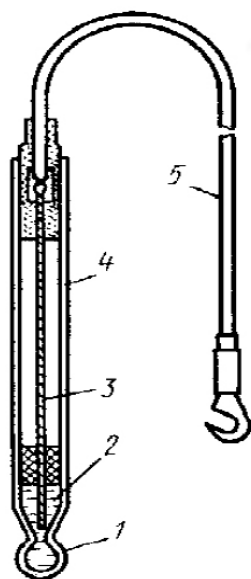


Рис. 2. Устройство индикаторного стеклянного электрода
 1- стеклянная рН – чувствительная мембрана;
 2 – 0,1М раствор HCl;
 3 –хлорсеребряный электрод сравнения;
 4 – стеклянная трубка;
 5 – контакт для подключения к рН-метру.

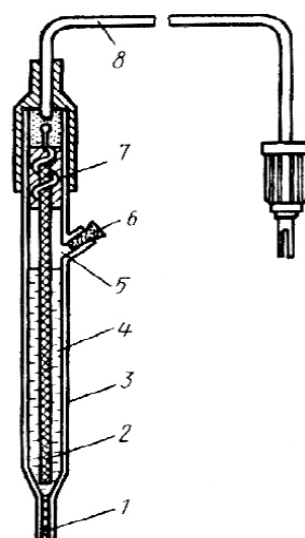


Рис. 3. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения.
 1,2 - асбестовое волокно (электролитический контакт);
 3 – стеклянный корпус;
 4 –насыщенный раствор KCl;
 5,6 – отверстие для заливки раствора KCl и пробка;
 7 - серебряная проволока, покрытая AgCl;
 8 – контакт для подключения к прибору.

Если подготовленный таким образом электрод опустить в анализируемый раствор, содержащий ионы H^+ , установится ионообменное равновесие между раствором и внешней поверхностью мембраны, приводящее к возникновению потенциала E_1 :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(X)}}{\bar{a}_{H^+(см.1)}}$$

На внутренней поверхности стекла также возникает потенциал, E_2 , который остается постоянным в растворе, где является постоянной a_{H^+} .

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(p-p)}}{\bar{a}_{H^+(см.2)}}$$

При этом опытами с изотопом водорода показано, что ионы H^+ не проходят сквозь мембрану. Предполагается, что переносчиками тока являются ионы Na^+ , которые передвигаются только на несколько атомных диаметров и передают свою энергию другому носителю (подобно шарам, уложенным в ряд: если ударить по крайнему справа, крайний слева откатится).

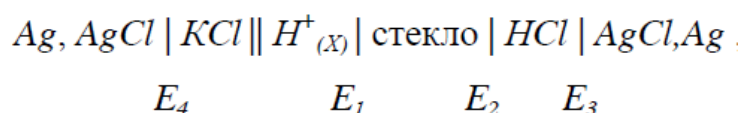
Суммарный потенциал стеклянной мембраны будет равен:

$$E_M = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(X)} \bar{a}_{H^+(см.2)}}{\bar{a}_{H^+(см.1)} a_{H^+(p-p)}}$$

С учетом постоянных величин:

$$E_M = const + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{H^+(X)}$$

Для определения pH в исследуемый раствор погружается стеклянный индикаторный электрод и проточный хлорсеребряный электрод сравнения. В *комбинированном стеклянном электроде* в одну трубку помещены хлорсеребряный электрод сравнения и стеклянный с разделением электролитических контактов и контактов к прибору. В обоих случаях измерение pH со стеклянным электродом сводится к измерению ЭДС цепи:



которая складывается из алгебраической суммы потенциалов, возникающих на отдельных поверхностях разделов фаз:

$$\text{ЭДС} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

Очевидно, что переменной величиной, зависящей от pH исследуемого раствора, является только E_1 и, соответственно, величина измеряемой ЭДС:

$$\text{ЭДС} = const - 2,303 \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(X)} = const + 2,303 \frac{RT}{F} pH$$

В константу (*const*), обозначаемую иногда как $E^0_{\text{стекл.}}$, входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения, а также потенциал асимметрии. Он связан с формирующимся при изготовлении или эксплуатации различием структуры и состава стекла внешней и внутренней поверхности мембраны (по сути – это отклонение от нуля $E_M = E_1 - E_2$ при одинаковом составе внешнего и внутреннего растворов. Очевидно, что E_M и измеряемая ЭДС зависят от температуры, и следует корректировать показания с помощью температурного компенсатора.

Диапазон pH , в котором стеклянный электрод сохраняет линейную зависимость потенциала (и ЭДС) от pH , т. е. выполняет электродную функцию, зависит от сорта стекла.

Например, для состава I (корнинг 015: 22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂), это интервал pH от 0 до 9, а для состава II (SiO₂, CaO, BaO, Cs₂O, Li₂O, La₂O₃) – от 0,5 до 14. При pH > 9-10 для состава I возникает “щелочная ошибка” вследствие обмена ионов Na⁺ из раствора, поскольку становится справедливым уравнение Никольского - Эйзмана. Для состава II даже при высоком pH *потенциометрический коэффициент селективности* k_{H^+, Na^+} менее 10⁻³. При не высоких pH, данный коэффициент для стеклянного электрода – 10⁻¹⁰ – 10⁻¹⁴. Это лучший, на сегодняшний день ионоселективный электрод. Следует отметить, что точность показаний стеклянного электрода снижается в присутствии белков и других органических соединений с большими молекулами, способными адсорбироваться на поверхности стекла, но мало зависит от присутствия окислителей и восстановителей.

Правила обращения со стеклянным (комбинированным) электродом

Подготовленный к работе электрод хранят в дистиллированной воде или 0,1М растворе HCl. Перед проведением измерений электрод следует тщательно промыть дистиллированной водой. Перед погружением в буферный раствор остатки воды удалить осторожным промоканием фильтровальной бумагой. При погружении комбинированного электрода в исследуемые растворы следует следить за глубиной погружения: место выхода электролитического контакта с внутренним раствором электрода должно находиться в исследуемом растворе. При проведении титрования следует избегать повреждения мембраны якорьком магнитной мешалки, поэтому расстояние от дна стакана для титрования до мембраны должно быть ~1,5 см. После окончания измерений электрод следует промыть и погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

Калибровка pH-метра (иономера И-160 М)

Калибровка иономеров проводится согласно инструкции конкретного прибора. Обычно используют два буферных раствора с известными значениями pH, которые готовят растворением стандартных коммерческих препаратов – фиксаналов в 1 л кипяченой дистиллированной воды. Для измерений других ионов с помощью соответствующих ионоселективных электродов, иономер калибруют также по двум стандартным растворам, согласно инструкциям к данным электродам и прибору.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы

1. Иономер И-160М
2. Магнитная мешалка
3. Аналитические весы
4. Микрошпатель для порошков
5. Мерный цилиндр объемом 100 мл
6. Стекланный *pH* - чувствительный электрод
7. Хлорсеребряный электрод сравнения
8. Дозатор переменного объема 20-100 мкл
9. Стекланный 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

Выполнение эксперимента

1. С помощью мерного цилиндра отмерить 100 мл деионизованной воды.
2. Перелить её в стакан объемом 100 мл, поместить в него магнитный якорь-мешалку.
3. На аналитических весах взвесить 0.25 г порошка катионита.
4. Стакан с водой поставить на магнитную мешалку, опустить в воду электродную пару для измерения *pH* (стекланный электрод и электрод сравнения).
5. Включить магнитную мешалку и иономер И-160 М.
6. Записать равновесное значение *pH* деионизованной воды.
7. Аккуратно засыпать в воду 0.25 г катионита и фиксировать значения *pH* в течение 5 минут с интервалом 1 минута.
8. Добавлять в данную суспензию катионита по 50-100 мкл 1 М раствора хлорида натрия, каждый раз фиксируя равновесное значение *pH*, до тех пор, пока будут наблюдаться изменения *pH* после очередного добавления.
9. Провести титрование полученной суспензии 1 М раствором гидроксида натрия.
10. Провести аналогичные процедуры с растворами хлоридов лития и калия, исключая титрование раствором гидроксида натрия.

Обработка данных

1. Построить кривую титрования.
2. По кривой титрования определить ёмкость катионита в единицах мг-экв/г.
3. Используя полученное значение для ёмкости катионита построить изотермы ионного обмена для катионов лития, натрия и калия.
4. Определить константы равновесия этих реакций.
5. Охарактеризовать исследованный ионит.
6. Представить полученные данные в виде отчета о проделанной работе.

Контрольные вопросы

1. Что такое иониты? Какие они бывают? Где их применяют?
2. Что такое изотерма ионного обмена? Что она характеризует?
3. Что такое селективность ионита и каковы её причины?
4. Какой ионообменный процесс идет на границе мембрана-раствор?
5. Как формируется потенциал стеклянного электрода?
6. Порядок работы на рН-метре.
7. Какие компоненты входят в состав стекла, используемого в качестве мембраны?
8. Какие ионы переносят ток в толще и в поверхностных слоях стекла?
9. Опишите конструкцию комбинированного стеклянного электрода.

Литература

1. Никольский Б.П., Парамонова В.И. // Успехи химии. 1939. Т. 8, № 10. С. 1535 – 1567.
2. Р. Гриссбах. Теория и практика ионного обмена. ИЛ, 1963 г.
3. И. Корыта, ИОНЫ. ЭЛЕКТРОДЫ. МЕМБРАНЫ. Москва, «Мир», 1983.
4. Электроаналитические методы, ред. Ф. Шольц, Москва, БИНОМ, 2009 г.
5. Ф.А. Ярошенко. Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров модифицированных полисурьмяной кислотой. Дисс. к.х.н., Челябинск 2020 г.