

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики

Лабораторная работа по химической физике
"Изучение термодинамических параметров
гетерогенных реакций ионного обмена методом
потенциометрии".

Авторы:
Беляев Юрий
Борисов Павел
Фейзрахманов Эмир
группа Б04-202

15 марта 2024 г.

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

Оборудование:

1. Иономер И-160М
2. Магнитная мешалка
3. Аналитические весы
4. Микрошпатель для порошков
5. Мерный цилиндр объемом 100 мл
6. Стеклянный рН - 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

1 Теоретические сведения

Иониты (ионообменники) - твёрдые нерастворимые вещества, содержащие кислотные (катиониты) или основные (аниониты) группировки, способные обменивать свои ионы (катионы или анионы) на ионы контактирующего с ними раствора. В нашей работе в качестве ионита мы будем использовать катионит - полисурьмяную кислоту.

Как мы уже сказали, можно провести такую классификацию ионитов:

- Катиониты. Являясь кислотами, они поглощают положительные ионы и обменивают их на другие положительные ионы.
- Аниониты. Являясь основаниями, поглощают отрицательные ионы и обменивают их на другие отрицательные ионы. Для регенерации анионита его подвергают действию щёлочи.
- Амфотерные иониты или полиамфолиты. В разных ситуациях они могут вести себя или как катиониты, или как аниониты. Для регенерации амфотерных ионитов их промывают водой.

Принцип работы ионита такой: рассмотрим для определённости катионит, содержащий катионы водорода. Если через такой катионит пропустить вещество без ионов, например, дистиллированную воду, то ни вещество, ни катионит никак не изменятся. Однако если пропустить раствор соли, то этот раствор превратится в кислоту, а катионит будет содержать уже не катионы водорода, а катионы соли — произойдёт ионообмен. Чтобы вернуть катионит в исходное состояние, через него нужно пропустить кислоту — катионы соли в катионите вновь заменятся

на катионы водорода — а затем отмыть от остатков кислоты. Подобным же образом аниониты обменивают свои анионы на анионы среды, в которую их помещают.

Определяя обмен ионов как гетерогенную реакцию двойного обмена двух электролитов, один из которых является ионитом, было получено уравнение изотермы обмена в общем виде для обоих механизмов и их сочетания. Его решение

$$\lg a_{H^+} = (z_{H^+}/z_{Me^+}) \lg a_{Me^+} + f(\Gamma_{Me^+}), \text{ где} \quad (1)$$

z - стехиометрический коэффициент,

a - активность ионов в растворе,

Γ - обменная ёмкость,

$f(\Gamma)$ - некоторая функция от Γ .

Конкретный вид функции был найден только для конкретного случая - монофункционального ионита (имеющего всего один тип активных групп, т.е. в ионите одинаковые функциональные группы) в предположении равноценности всех связей между каждым из двух обменивающихся ионов и независимости взаимодействия ионов от степени заселенности твердой фазы. В этом случае уравнение изотермы обмена принимает форму закона действующих масс:

$$K_a = \frac{\Gamma_{Me^+}}{\Gamma_{H^+}} \cdot \frac{a_{H^+}}{a_{Me^+}}, \text{ где} \quad (2)$$

K_a - константа кислотности.

Активность ионов a в растворе какого-либо вещества связана с концентрацией этих ионов C через безразмерный коэффициент активности γ :

$$a = \gamma C. \quad (3)$$

Для сильно разбавленных растворов $\gamma \approx 1$. В нашем эксперименте считаем, что $\gamma = 1$.

Зная показатель pH раствора, можно определить концентрацию ионов водорода $C_{H^+} = [H^+]$ в нем в соответствии с формулой

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (4)$$

Количественной характеристикой ионита является *предельная обменная ёмкость* Γ_0 - количество вещества (в молях), поглощенного до полного насыщения ионита в равновесных условиях на единицу массы ионита. Полную обменную ёмкость ионита определяет количество способных к обмену противоионов.

В нашем эксперименте будем считать её как

$$\Gamma_0 = \frac{\nu_0}{m} = \frac{\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 + \Delta\nu_3}{m}, \text{ где} \quad (5)$$

$\Delta\nu_1$ - количество ионов калия, замещающих протоны в катионите после его добавления в воду (определяется по начальному изменению рН в течение первых 5 минут после добавления в дистиллированную воду катионита),

$\Delta\nu_2$ - максимальное количество ионов металла, замещающих протоны в результате приливаний раствора хлорида металла в течение длительного времени,

$\Delta\nu_3$ - количество ионов натрия, замещающих протоны в результате титрования щелочью,

m - масса ионита.

Так же вводятся понятия *обменных ёмкостей* Γ_{Me^+} и Γ_{H^+} - количества веществ, поглощенных при равновесии в данных рабочих условиях:

$$\Gamma_{Me^+} = \frac{\nu_{Me^+}^{(cat.)}}{m}, \quad \Gamma_{H^+} = \frac{\nu_{H^+}^{(cat.)}}{m} = \frac{\nu_0 - \nu_{Me^+}^{(cat.)}}{m} = \Gamma_0 - \Gamma_{Me^+}. \quad (6)$$

Отсюда

$$\Gamma_{Me^+} + \Gamma_{H^+} = \Gamma_0 = const. \quad (7)$$

Равновесное количество ионов металла $\nu_{Me}^{(cat.)}$ в катионите можно выразить как функцию номера прилитой порции раствора хлорида металла (носителя свободных ионов, с которыми и будет обмениваться катионит своими протонами):

$$\nu_{Me^+}^{(cat.)}[1] = [H^+]_1 \cdot (V_0 + V_1) - [H^+]_0 \cdot V_0, \text{ где} \quad (8)$$

$[H^+]_0$ - начальная концентрация ионов H^+ в растворе после добавления катионита,

V_0 - начальный объем всего раствора катионита в воде,

$[H^+]_1$ - концентрация протонов в растворе после добавления одной порции раствора хлорида металла,

V_1 - объем добавленной порции раствора катионита металла.

Тогда воспользовавшись формулой (4) получаем

$$\nu_{Me^+}^{(cat.)}[1] = -10^{-pH_0} \cdot V_0 + 10^{-pH_1} \cdot (V_0 + V_1). \quad (9)$$

Аналогично концентрация после k -ой порции раствора хлорида металла

$$\nu_{Me^+}^{(cat.)}[k] = \nu_{Me^+}^{(cat.)}[k-1] - 10^{-pH_{k-1}} \cdot (V_0 + \sum_{i=1}^{k-1} V_i) + 10^{-pH_k} \cdot (V_0 + \sum_{i=1}^k V_i). \quad (10)$$

Равновесное количество ионов металла $\nu_{Me}^{(sol.)}$ в растворе можно выразить как функцию номера прилитой порции раствора хлорида:

$$\nu_{Me^+}^{(sol.)}[1] = C_{MeCl} \cdot V_1 - \nu_{Me^+}^{(cat.)}[1] = C_{MeCl} \cdot V_1 + [H^+]_0 \cdot V_0 - [H^+]_1 \cdot (V_0 + V_1) = \quad (11)$$

$$= C_{MeCl} \cdot V_1 + 10^{-pH_0} \cdot V_0 - 10^{-pH_1} \cdot (V_0 + V_1), \quad (12)$$

$$\nu_{Me^+}^{(cat.)}[k] = \nu_{Me^+}^{(sol.)}[k-1] + C_{MeCl} \cdot V_k + 10^{-pH_{k-1}} \cdot (V_0 + \sum_{i=1}^{k-1} V_i) - 10^{-pH_k} \cdot (V_0 + \sum_{i=1}^k V_i). \quad (13)$$

В нашей работе мы определим предельную обменную ёмкость, построим изотермы ионного обмена и определим константу кислотности. Фиксировать мы будем количество добавляемых веществ в раствор с помощью пипетки, которой мы будем добавлять эти вещества, и изменение кислотности раствора по показанию рН-метра, откуда сможем найти обменные емкости и концентрации.

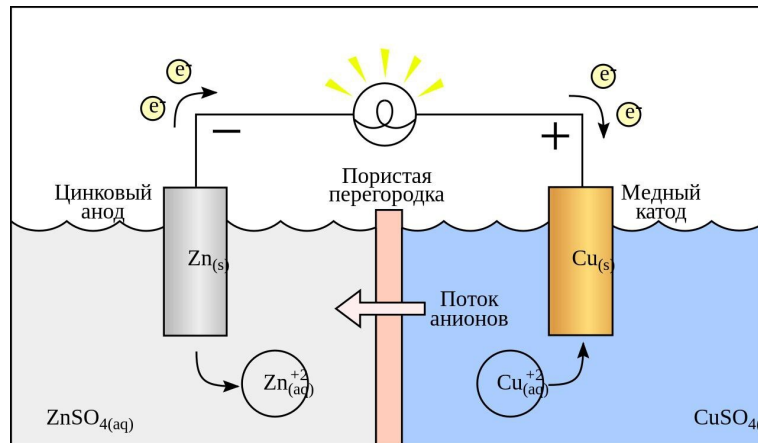


Рис. 1: Схема работы индикаторных электродов.

Для измерения рН мы будем использовать *стеклянный электрод*.

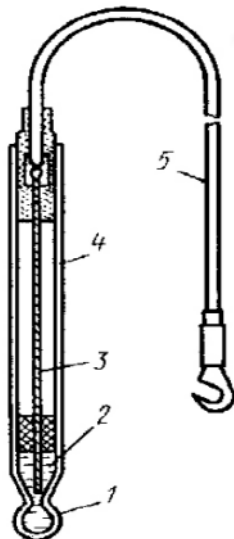


Рис. 2. Устройство индикаторного стеклянного электрода
1- стеклянная рН – чувствительная мембрана;
2 – 0,1М раствор HCl;
3 –хлорсеребряный электрод сравнения;
4 – стеклянная трубка;
5 – контакт для подключения к рН-метру.

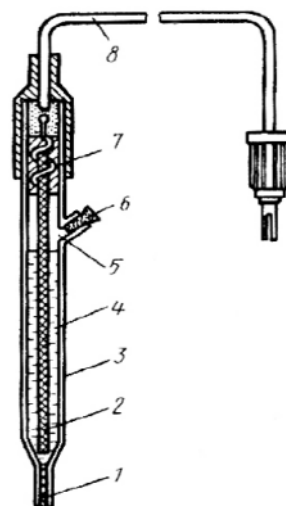


Рис. 3. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения.
1,2 - асбестовое волокно (электролитический контакт);
3 – стеклянный корпус;
4 –насыщенный раствор KCl;
5,6 – отверстие для заливки раствора KCl и пробка;
7 - серебряная проволока, покрытая AgCl;
8 – контакт для подключения к прибору.

Для определения рН 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 рН со стеклянным электродом сводится к измерению ЭДС цепи:

$$\text{ЭДС} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4. \quad (14)$$

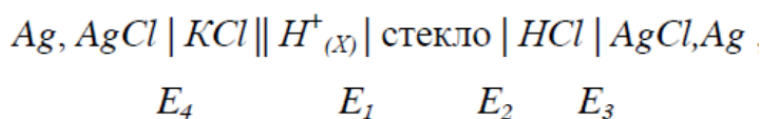


Рис. 2: Схема электродов, используемых в работе.

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

$$\text{ЭДС} = \text{const} - 2,303 \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \text{const} - 2,303 \frac{RT}{F} \ln ph \quad (15)$$

В константу, обозначаемую $E^0_{\text{стекла}}$ входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения, а также потенциал асимметрии.

2 Ход работы

2.1 Эксперимент с хлоридом натрия.

Кислотность воды перед началом эксперимента:

$$pH(H_2O) = 7,06.$$

Аккуратно засыпем в воду 0,25 г. катионита и будем фиксировать значения рН в течение первых 5 минут после добавления.

| | | | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t, мин | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 | 8 |
| рН | 4,2 | 3,92 | 3,84 | 3,81 | 3,79 | 3,76 | 3,76 | 3,76 | 3,75 | 3,76 | 3,78 |

Таблица 1: Значения рН раствора после добавления катионита.

В результате мы получили белую суспензию растворенного в воде катионита. Установившаяся кислотность равна

$$pH(суспензии) = 3,78.$$

Будем добавлять в неё по 50 мкл. 1 М раствора NaCl, каждый раз фиксируя равновесное значение рН, до тех пор, пока не установится постоянное значение рН. Затем проведём титрование полученной суспензии 1 М раствором NaOH и построим кривую титрования.

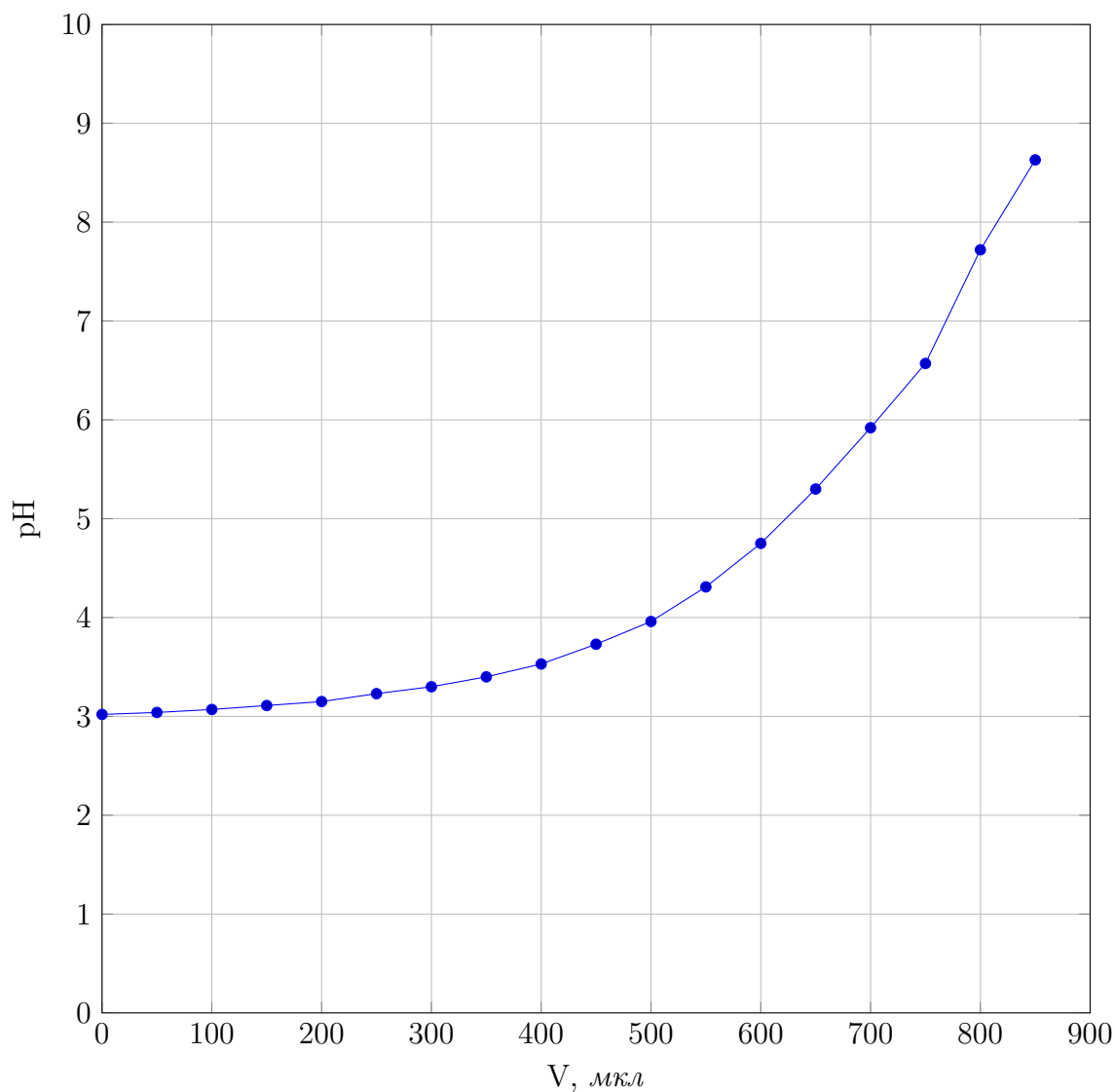
| V(р-ра), мл | V(NaCl), мкл | рН | a_{H^+} , ммоль/л | a_{Na^+} , ммоль/л | a_{Na^+}/a_{H^+} |
|-------------|--------------|------|---------------------|----------------------|--------------------|
| 100 | 0 | 3,69 | 0,2 | 0,046 | 0,22 |
| 100,05 | 50 | 3,3 | 0,5 | 0,66 | 1,32 |
| 100,1 | 100 | 3,12 | 0,75 | 0,9 | 1,19 |
| 100,15 | 150 | 3,04 | 0,91 | 1,24 | 1,37 |
| 100,2 | 200 | 2,99 | 1,02 | 1,63 | 1,59 |
| 100,25 | 250 | 2,98 | 1,05 | 2,11 | 2,01 |
| 100,3 | 300 | 2,97 | 1,07 | 2,58 | 2,4 |
| 100,35 | 350 | 2,96 | 1,09 | 3,05 | 2,78 |
| 100,4 | 400 | 2,96 | 1,1 | 3,55 | 3,23 |

Таблица 2: Уменьшение рН суспензии при добавлении NaCl.

| V(p-ра), мл | V(NaOH), мкл | pH |
|-------------|--------------|------|
| 100,4 | 0 | 3,02 |
| 100,45 | 50 | 3,04 |
| 100,5 | 100 | 3,07 |
| 100,55 | 150 | 3,11 |
| 100,6 | 200 | 3,15 |
| 100,65 | 250 | 3,23 |
| 100,7 | 300 | 3,3 |
| 100,75 | 350 | 3,4 |
| 100,8 | 400 | 3,53 |
| 100,85 | 450 | 3,73 |
| 100,9 | 500 | 3,96 |
| 100,95 | 550 | 4,31 |
| 101 | 600 | 4,75 |
| 101,05 | 650 | 5,3 |
| 101,1 | 700 | 5,92 |
| 101,15 | 750 | 6,57 |
| 101,2 | 800 | 7,72 |
| 101,25 | 850 | 8,63 |

Таблица 3: Увеличение pH суспензии при титровании NaOH.

Рис. 3: Кривая титрования суспензии раствором гидроксида натрия.



По кривой титрования определим ёмкость катионита в единицах мг-экв/г:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_0^{(1)} &= \frac{(10^{-3,78} - 10^{-7,06}) \cdot 0,1 + (10^{-2,96} \cdot 0,104 - 10^{-3,78} \cdot 0,1) + (10^{-7,06} \cdot 0,112 - 10^{-2,96} \cdot 0,104)}{m} = \\
 &= \frac{10^{-7,06} \cdot 0,112 - 10^{-7,06} \cdot 0,1}{m} = 0,405 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}.
 \end{aligned}$$

2.2 Эксперимент с хлоридом калия.

Кислотность воды перед началом эксперимента:

$$pH(H_2O) = 7,55.$$

Аккуратно засыпем в воду 0,25 г. катионита и будем фиксировать значения pH в течение первых 5 минут после добавления.

| | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| t, мин | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 |
| pH | 4,47 | 4,38 | 4,32 | 4,33 | 4,34 | 4,33 |

Таблица 4: Значения pH раствора после добавления катионита.

В результате мы получили белую суспензию растворенного в воде катионита. Установившаяся кислотность равна

$$pH(\text{суспензии}) = 4,33.$$

Будем добавлять в неё по 50 мкл. 1 М раствора KCl, каждый раз фиксируя равновесное значение pH, до тех пор, пока не установится постоянное значение pH.

| V(p-ра), мл | V(KCl), мкл | pH |
|-------------|-------------|------|
| 100 | 0 | 4,41 |
| 100,05 | 50 | 4,07 |
| 100,1 | 100 | 3,88 |
| 100,15 | 150 | 3,78 |
| 100,2 | 200 | 3,69 |
| 100,25 | 250 | 3,65 |
| 100,3 | 300 | 3,6 |
| 100,35 | 350 | 3,58 |
| 100,4 | 400 | 3,56 |
| 100,45 | 450 | 3,55 |

Таблица 5: Уменьшение pH суспензии при добавлении KCl.

2.3 Эксперимент с хлоридом лития.

Кислотность воды перед началом эксперимента:

$$pH(H_2O) = 7,45.$$

Аккуратно засыпем в воду 0,25 г. катионита и будем фиксировать значения pH в течение первых 5 минут после добавления.

| | | | | | | |
|--------|------|-----|------|------|------|------|
| t, мин | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 |
| pH | 4,56 | 4,4 | 4,41 | 4,36 | 4,35 | 4,35 |

Таблица 6: Значения pH раствора после добавления катионита.

В результате мы получили белую суспензию растворенного в воде катионита. Установившаяся кислотность равна

$$pH(\text{суспензии}) = 4,35.$$

Будем добавлять в неё по 50 мкл. 1 М раствора LiCl, каждый раз фиксируя равновесное значение pH, до тех пор, пока не установится постоянное значение pH. Затем проведём титрование полученной суспензии 1 М раствором NaOH и построим кривую титрования.

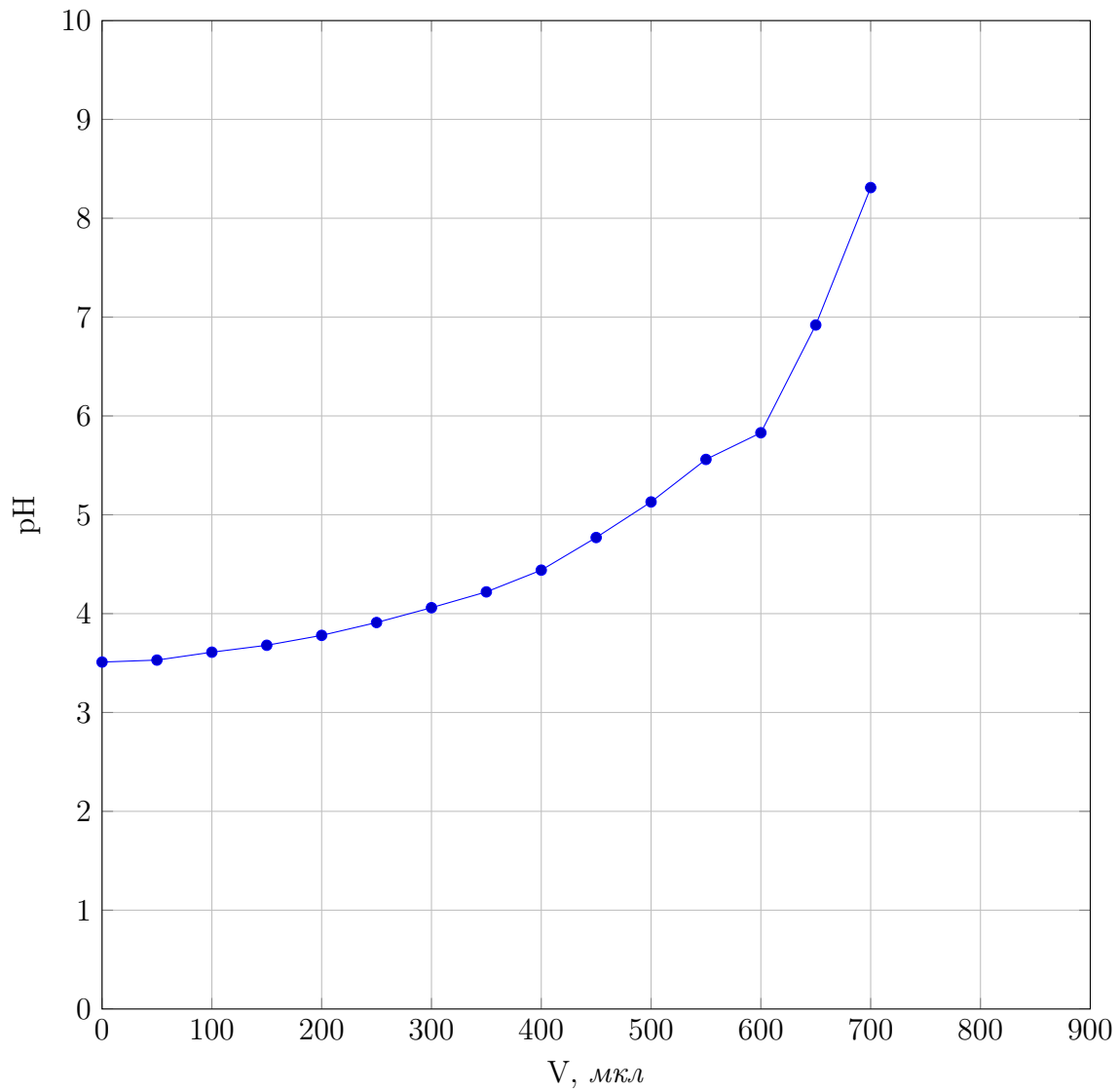
| V(p-ра), мл | V(LiCl), мкл | pH |
|-------------|--------------|------|
| 100 | 0 | 4,31 |
| 100,05 | 50 | 3,96 |
| 100,1 | 100 | 3,84 |
| 100,15 | 150 | 3,77 |
| 100,2 | 200 | 3,73 |
| 100,25 | 250 | 3,68 |
| 100,3 | 300 | 3,66 |
| 100,35 | 350 | 3,64 |
| 100,4 | 400 | 3,61 |
| 100,45 | 450 | 3,59 |
| 100,5 | 500 | 3,57 |
| 100,55 | 550 | 3,55 |
| 100,6 | 600 | 3,51 |

Таблица 7: Уменьшение pH суспензии при добавлении LiCl.

| V(p-ра), мл | V(NaOH), мкл | pH |
|-------------|--------------|------|
| 100,6 | 0 | 3,51 |
| 100,65 | 50 | 3,53 |
| 100,7 | 100 | 3,61 |
| 100,75 | 150 | 3,68 |
| 100,8 | 200 | 3,78 |
| 100,85 | 250 | 3,91 |
| 100,9 | 300 | 4,06 |
| 100,95 | 350 | 4,22 |
| 101 | 400 | 4,44 |
| 101,05 | 450 | 4,77 |
| 101,1 | 500 | 5,13 |
| 101,15 | 550 | 5,56 |
| 101,2 | 600 | 5,83 |
| 101,25 | 650 | 6,92 |
| 101,3 | 700 | 8,31 |

Таблица 8: Увеличение pH суспензии при добавлении NaOH.

Рис. 4: Кривая титрования суспензии раствором гидроксида натрия.



По кривой титрования определим ёмкость катионита в единицах мг-экв/г:

$$\Gamma_0^{(2)} = 0,43 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}.$$

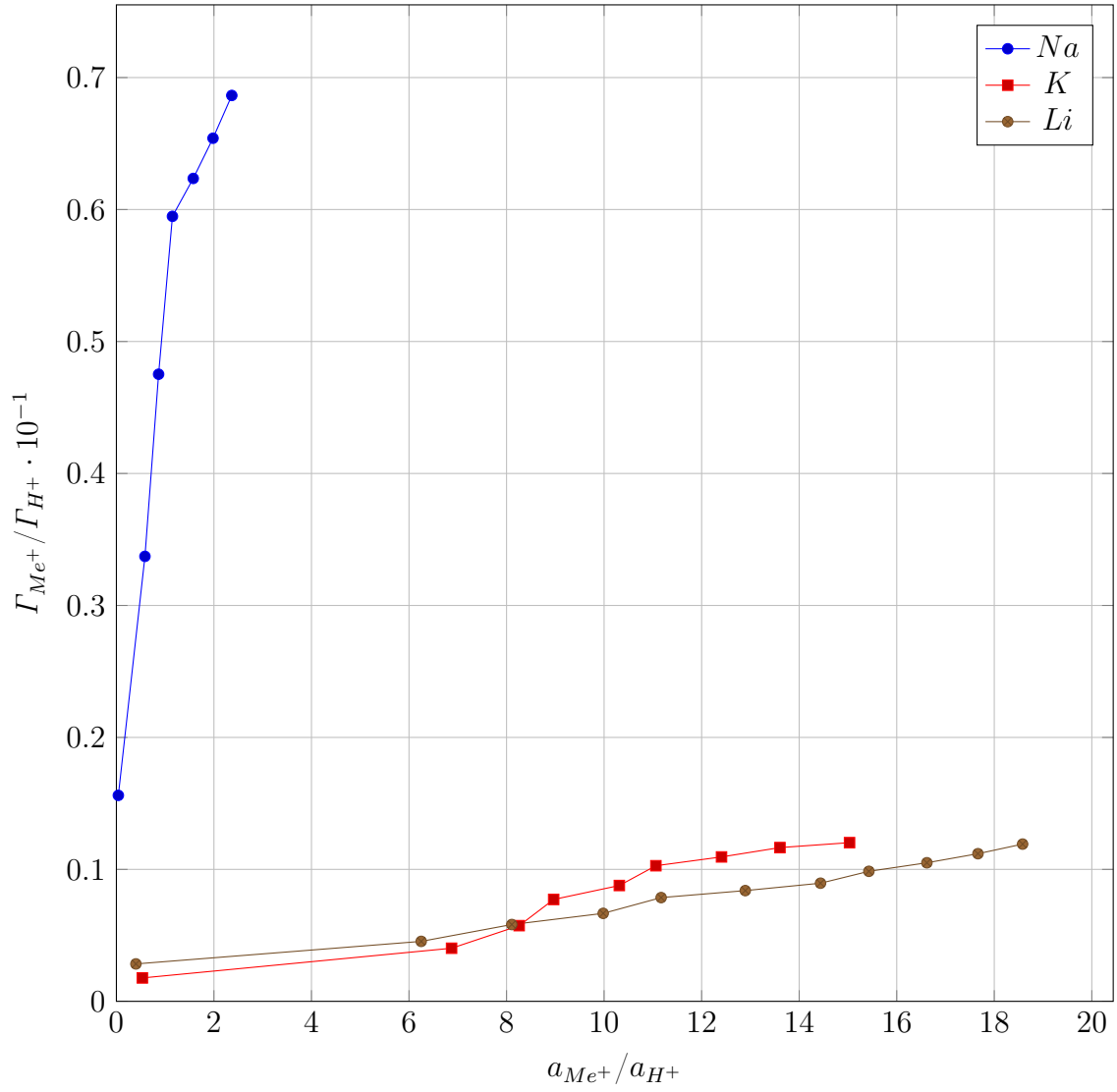
2.4 Построение изотерм ионного обмена.

На основании проведенных опытов средняя ёмкость катионита равна

$$\Gamma_0 = \frac{\Gamma_0^{(1)} + \Gamma_0^{(2)}}{2} = (0,418 \pm 0,013) \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}, \quad \varepsilon = 6\%.$$

Используя полученное значение для ёмкости катионита построим изотермы ионного обмена для катионов натрия, калия и лития.

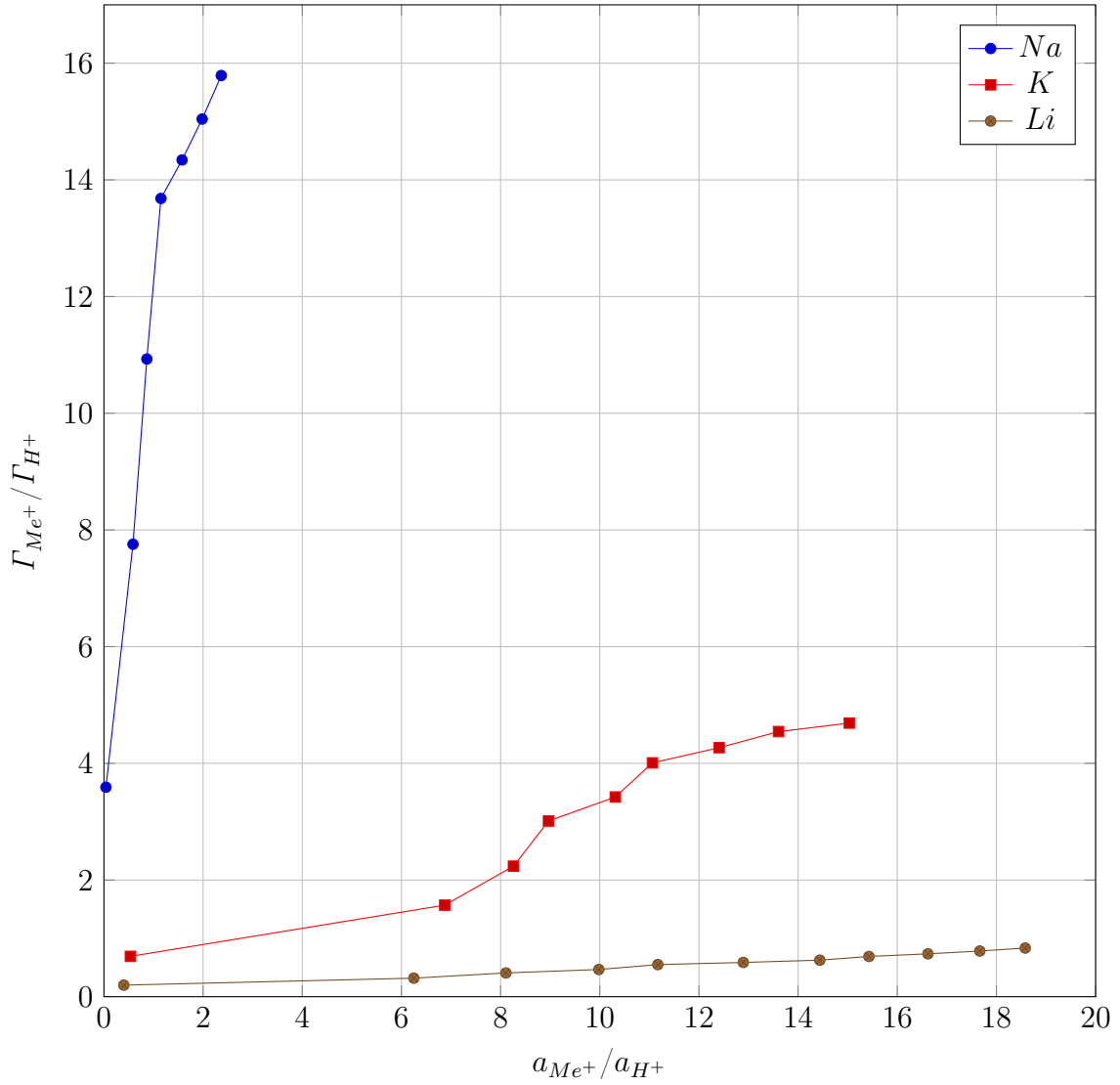
Рис. 5: Изотермы ионного обмена. $\Gamma\left[\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}\right]$



Чтобы построить изотермы для $\Gamma\left[\frac{\text{мг-экв.}}{\text{г}}\right]$ домножим значения по оси абсцисс на молярную массу каждого из металлов (молярная масса и эквивалентная масса совпадают):

$$M_{Na} = 23 \frac{\text{г.}}{\text{моль}}, \quad M_K = 39 \frac{\text{г.}}{\text{моль}}, \quad M_{Li} = 7 \frac{\text{г.}}{\text{моль}}.$$

Рис. 6: Изотермы ионного обмена. $\Gamma[\frac{\text{мг.-экв.}}{\text{г.}}]$



Определим константы равновесия этих реакций по наклонам прямых, посчитанных с помощью МНК:

$$K_{Na+} = (0,22 \pm 0,4), \quad \varepsilon_{Na+} = 18\%.$$

$$K_{K+} = (0,0051 \pm 0,0001), \quad \varepsilon_{K+} = 16\%.$$

$$K_{Li+} = (0,0035 \pm 0,002), \quad \varepsilon_{Li+} = 4\%.$$

3 Вывод

- Нами были получены изотермы для процессов ионного обмена в катионите с участием ионов натрия, калия и лития, были оценены значения констант равновесия. Используемый нами катионит (полисурьмяная кислота SbSiP) проявляет наибольшее сродство к катионам натрия, что можно объяснить более подходящими размерами ионов металла.

Это можно объяснить следующим образом: чем больше заряд обмениваемого иона, тем лучше ионит обменивается им, а если заряды одинаковы, лучше обмениваются ионы, радиус которых больше. Одновременно с этим необходимо учитывать реакционную способность вещества.

Заряд исследуемых металлов катионов были одинаковы, так что надо учитывать только реакционную способность и радиус атома. Литий наименее реакционно способен, а калий наиболее реакционноспособен, но ионы калия слишком большие, им сложно проникнуть в структуру катионита и обменяться с ними ионами.

Натрий играет роль "золотой середины": небольшой радиус позволяет ему проникать в катионит, а реакционная способность его намного сильнее чем у калия.

- Изотермы ионного обмена мы строили в предположении, что температура среды не изменялась (иначе это были бы уже не изотермы). Это условие было нарушено в ходе эксперимента в силу невозможности контролировать температуру внешней среды и в силу того, что автору отчета стало душно и он по своей неосторожности во время эксперимента открыл окно.
- Ошибка при линейной аппроксимации прямых на графике 6 получилась достаточно большой. Это может быть связано с тем, что когда ионит насыщен, то ему сложнее обмениваться с раствором ионами, нежели когда он ещё не вступил в ионно-обменную реакцию.
- Стоит так же учитывать, что при подсчете активностей мы не учитывали коэффициент активности и считали его равным единице.