

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Активность и коэффициент активности
ионов в растворах, рН-метрия**

работу выполнили:

Заргаров Степан
Коротков Антон

2025 г.

Цели работы:

- Знакомство с потенциометрическими методами определения среднеионных коэффициентов активности электролитов и измерение pH.
- Исследование зависимости среднеионного коэффициента активности от концентрации электролита.

Задачи работы:

- Откалибровать pH-метр
- Измерить активность ионов водорода в растворе HCl
- Кондуктометрически измерить константу диссоциации CH_3COOH

1 Теоретическая справка

Основные формулы

Для измерения коэффициентов активности мы будем пользоваться стеклянным комбинированным и некомбинированным электродами. Разница между ними заключается в том, что в комбинированном электроде есть жидкостное соединение с электродом сравнения через пористую перегородку. Из-за этого уравнения, которые описывают изменения потенциалов для данных электродов несколько отличаются:

Комбинированный:

$$E = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \lg a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

Некомбинированный:

$$E = E^0 - \frac{RT \ln 10}{F} \lg a_{\text{HCl}} \quad (2)$$

Для произвольного электролита $A_{\nu+}B_{\nu-}$ активность выражается через концентрацию следующим образом:

$$a = C * \gamma_{\pm} \quad (3)$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu+} \gamma_{-}^{\nu-} \quad (4)$$

Где γ - коэффициент активности, γ_{\pm} - среднеионный коэффициент активности. В рамках 2 приближении теории Дебая-Хюккеля он выражается следующим образом:

$$\gamma_{\pm} = -0.51 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5)$$

Существует 3-е приближение теории, в котором фигурирует линейная часть по ионной силе, где b - коэффициент высаливания:

$$\gamma_{\pm} = -0.51 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI \quad (6)$$

Также мы будем проводить кондуктометрические измерения для уксусной кислоты. Основные формулы, описывающие поведение проводимости:

$$\kappa = \alpha(\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0)C \quad (7)$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \Rightarrow \kappa \approx \lambda \sqrt{KC} \quad (8)$$

2 Используемое оборудование и методика измерений

2.1 Потенциометрия

В данной работе мы пользуемся 2 видами стеклянного электрода:

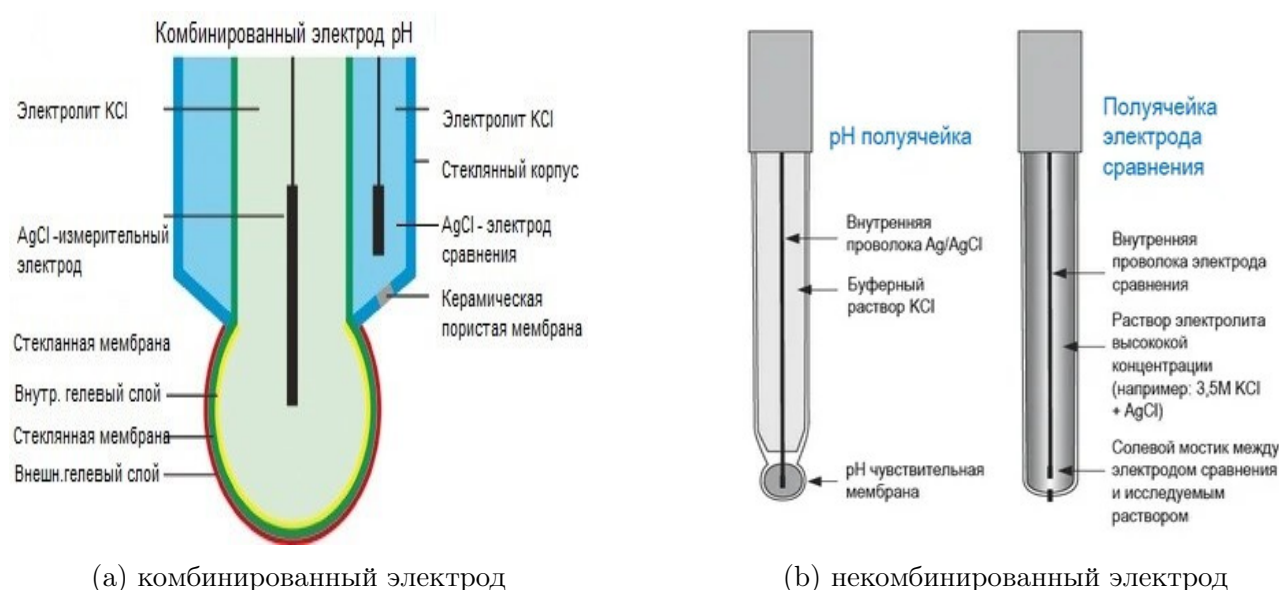


Рис. 1: Используемые электроды

Измерения

Мы опускаем электроды в раствор, и снимаем разность потенциалов между электродами. По этим данным можно находить стандартные потенциалы для этих электродов, считать pH раствора по калибровочному графику, в частности можно посчитать активности различных ионов.

2.2 Кондуктометрия

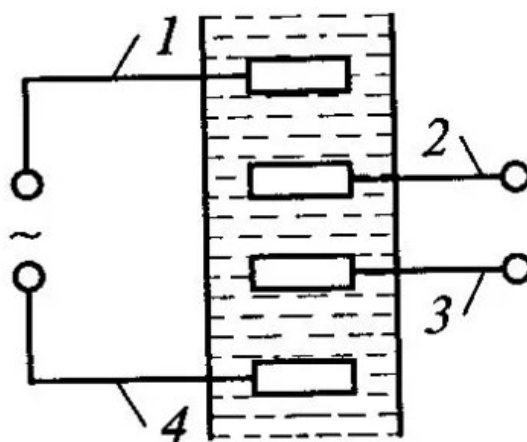


Рис. 2: схема кондуктометра

Кондуктометр работает на 4-х электродной схеме. На электроды 1,4 подводят переменный ток, а 2,3 электроды снимают разность напряжений. Преимущество 4-х электродной

схемы в том, что электроды 2 и 3 далеко от ДЭС и снимают именно омическое падение напряжения, за счет чего получается более точный результат. По итогу можно получить проводимость раствора по закону Ома.

Измерения

В ячейку заливают раствор и снимают с прибора проводимость, пересчитанную прибором на 25°C

3 Результаты измерений и обработка данных

3.1 Измерения коэффициента активности H^+ и среднеионного коэффициента активности.

1. Проведем калибровку комбинированного электрода ($T = 298\text{ K}$). Построим калибровочную прямую:

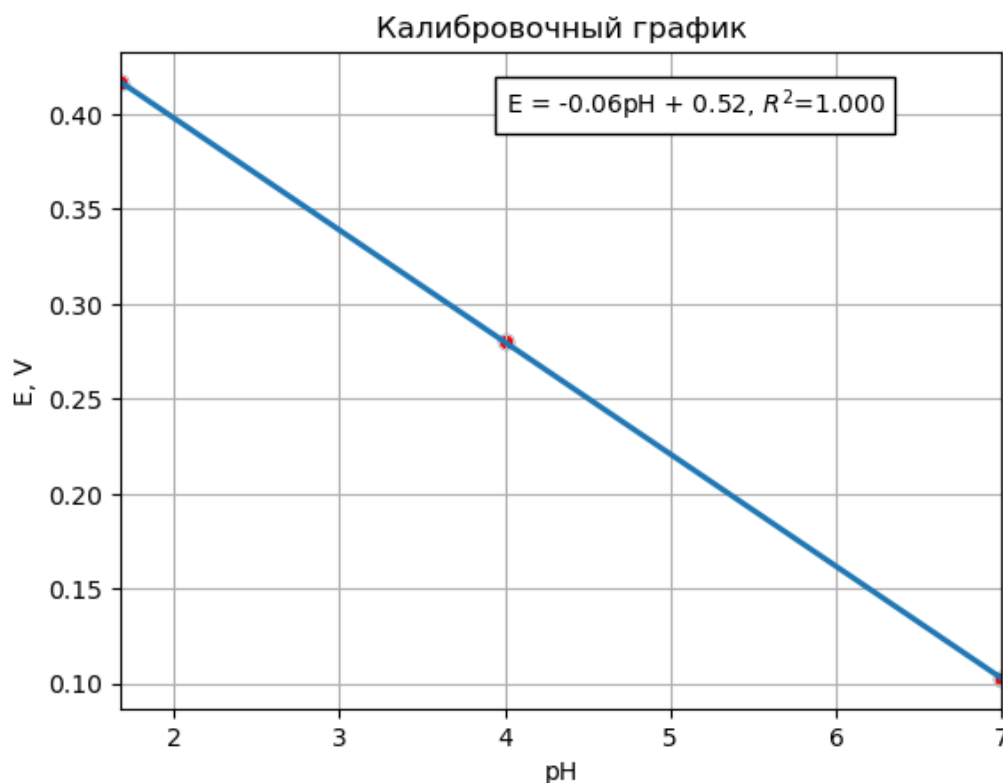


Рис. 3: Калибровочная прямая

Коэффициент угла наклона:

$$\alpha \approx 0.059\text{ В} \quad (9)$$

Коэффициент пересечения с Оу:

$$E_0 = 0.52\text{ В} \quad (10)$$

2. Далее перейдем к определению активности протонов и среднеионного коэффициента активности. Построим график зависимости $\text{pC}(E)$:

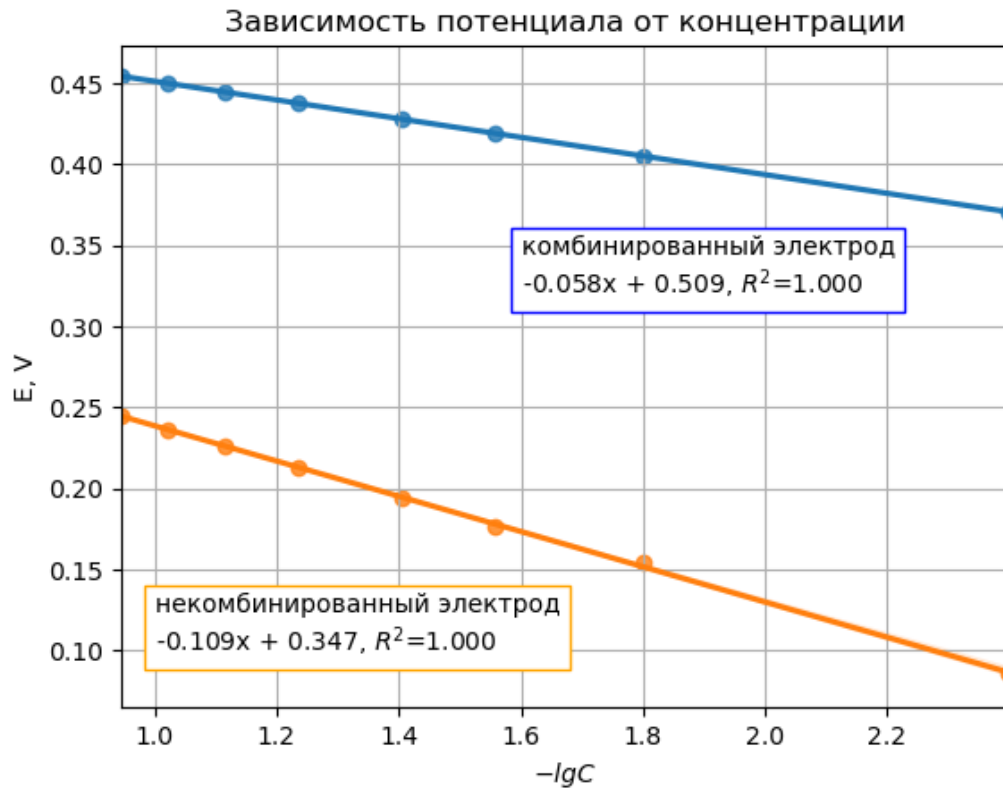


Рис. 4: График зависимости $pC(E)$

Наклоны графиков отличаются (причем примерно в два раза) поскольку комбинированный электрод измеряет исключительно активности протонов водорода:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln(\alpha_{H^+}) = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln(\gamma_{\pm} \cdot C_{HCl}) \quad (11)$$

А некомбинированный электрод измеряет активность еще и хлорид иона:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln(\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{Cl^-}) = E_0 + \frac{2RT}{F} \cdot \ln(\gamma_{\pm} \cdot C_{HCl}) \quad (12)$$

3. Далее построим график зависимости величины $E - \frac{2RT \ln(10)}{F} \cdot (\lg(C_{H^+}) - \frac{\sqrt{H^+}}{1 + \sqrt{H^+}})$ от концентрации. В третьем приближении теории Дебая-Хюккеля коэффициент активности задается выражением:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI \quad (13)$$

Подставляя выражение для логарифма коэффициента активности в уравнение Нернста, и учитывая, что для соляной кислоты $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 z_i^2 C_i = C_{HCl}$ получаем, что зависимость величины $E - \frac{2RT \ln(10)}{F} \cdot (\lg(C_{H^+}) - \frac{\sqrt{H^+}}{1 + \sqrt{H^+}})$ от концентрации действительно будет линейной, причем коэффициентом угла наклона является коэффициент высаливания b (с точностью до константы).

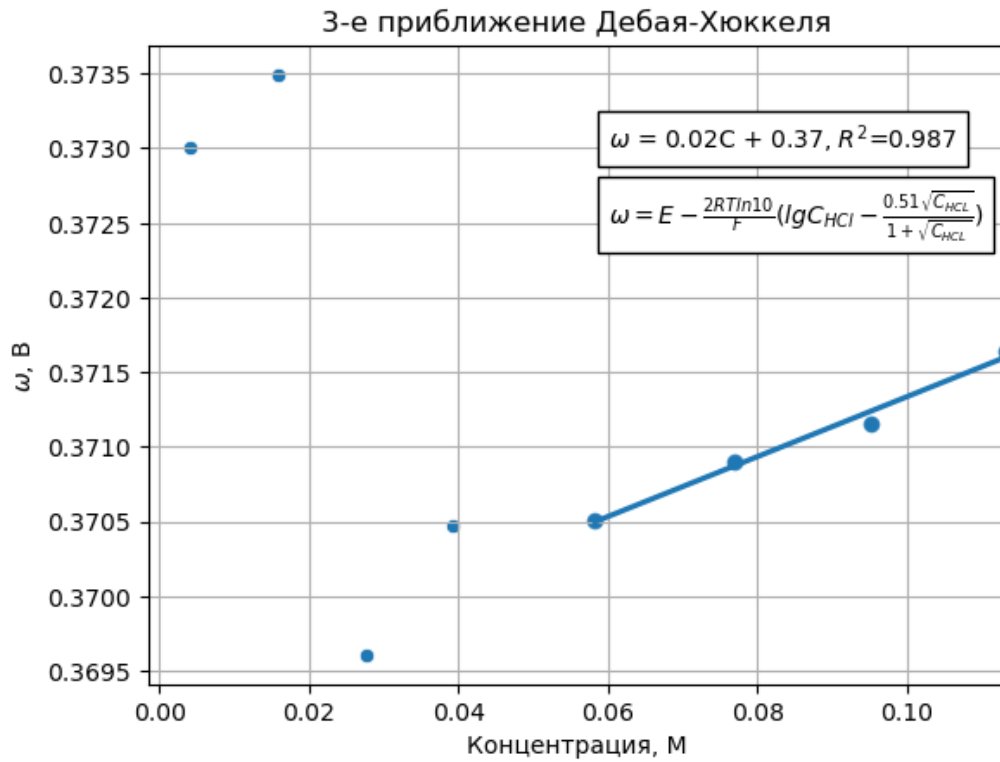


Рис. 5: График зависимости $\omega(C)$

Зная коэффициент угла наклона ($k \approx 0.02 \frac{B}{M}$) прямой можно определить коэффициент высаливания:

$$b = \frac{k \cdot F}{2RT \ln(10)} \approx 0.169 \text{ M}^{-1} \quad (14)$$

Также экстраполяцией прямой к точке $C = 0$ найдем E_0 :

$$E_0 = 0.37 \text{ В} \quad (15)$$

4. Затем, для каждой точки найдем значения коэффициента активности и построим график зависимости $\lg \gamma(\sqrt{C})$:

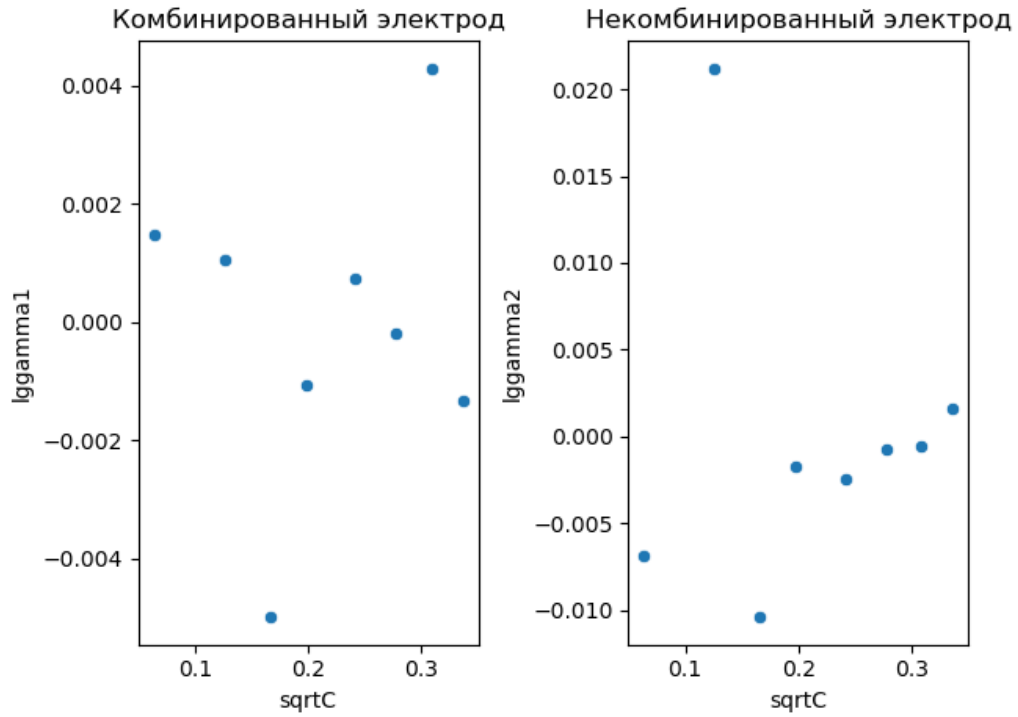


Рис. 6: График зависимости $\lg \gamma(\sqrt{C})$

На полученных графиках не видно нужной (да и в принципе никакой) зависимости коэффициента активности от концентрации, хотя сами значения коэффициента активности адекватные. Проблема в том, что мы сняли точки в весьма малом диапазоне, и из-за малости диапазона и вклада погрешностей увидеть зависимость не получается.

3.2 Определение константы диссоциации уксусной кислоты.

Построим график зависимости электропроводности раствора от концентрации кислоты, и, учитывая, что при малых концентрациях $\alpha \approx \sqrt{\frac{k}{C}} \Rightarrow \kappa \approx \lambda \sqrt{KC}$, перейдем к линеаризующим координатам $\kappa(\sqrt{C})$:

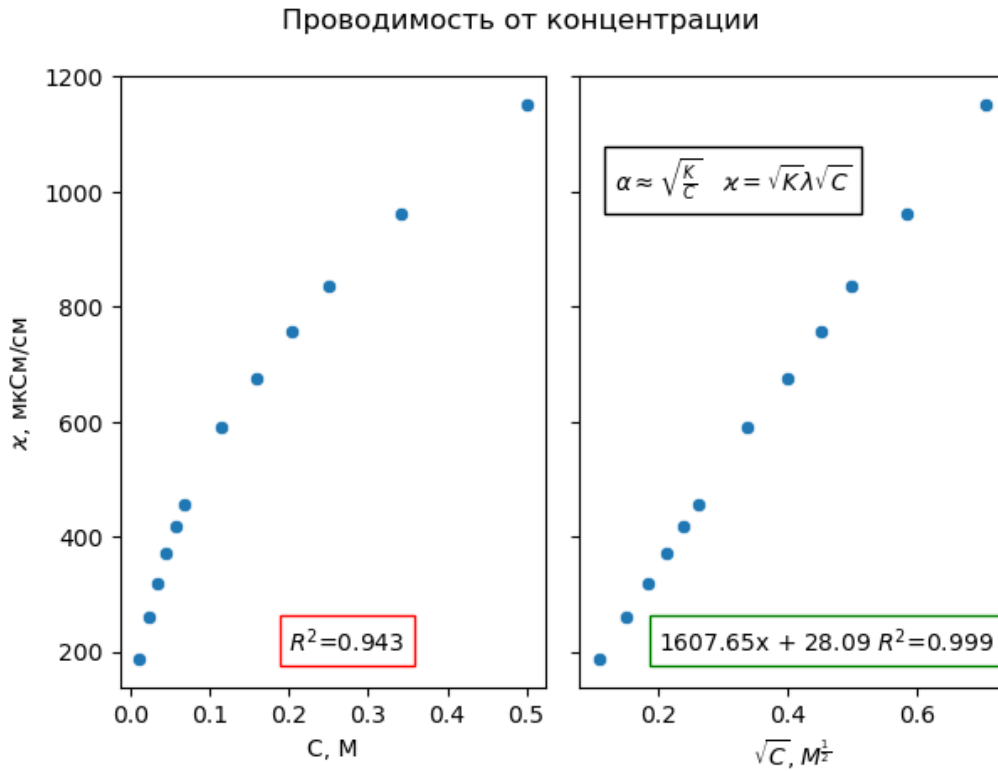


Рис. 7: Графики зависимости $\kappa(c)$ и $\kappa(\sqrt{C})$

Через коэффициент угла наклона прямой а найдем константу диссоциации уксусной кислоты:

$$k = \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \approx 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ отн. ед.} \quad (16)$$

4 Выводы

- Провели калибровку комбинированного стеклянного электрода, полученный коэффициент угла наклона совпал с теоретическим: $\alpha \approx 0.059 \text{ В} = \alpha_{theor}$
- Измерили зависимость потенциала от концентрации кислоты, полученные коэффициенты соответствуют теоретическим и отличаются в $\zeta = \frac{0.058}{0.109} \approx \frac{1}{2}$ раза, что также соответствует теории.
- Пользуясь зависимостью потенциала от концентрации в рамках третьего приближения теории Дебая-Хюккеля нашли коэффициент высаливания $b \approx 0.169 M^{-1}$.
- Нашли значения коэффициента активности протонов водорода
- Измерили константу диссоциации уксусной кислоты: $k \approx 1.69 \cdot 10^{-5}$ отн. ед.. Полученная константа совпадает с табличным значением.

5 Приложения

Таблица 1: Результаты калибровки

| pH | Е, В |
|------|------|
| 1.68 | 0.42 |
| 4.00 | 0.28 |
| 7.00 | 0.10 |

Таблица 2: Результаты измерений

| $V_{\Sigma}(HCl)$, мЛ | Е, на комбинированном электроде, мВ | Е, на некомбинированном, мВ | C_{HCl} , М |
|------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| 0.10 | 370.50 | 85.80 | 0.00 |
| 0.40 | 405.00 | 154.00 | 0.02 |
| 0.70 | 418.50 | 176.70 | 0.03 |
| 1.00 | 427.50 | 194.20 | 0.04 |
| 1.50 | 437.50 | 212.80 | 0.06 |
| 2.00 | 444.40 | 226.10 | 0.08 |
| 2.50 | 450.00 | 236.20 | 0.10 |
| 3.00 | 454.00 | 244.60 | 0.11 |

Таблица 3: Результаты измерений

| V, мЛ | κ , $\frac{мКС}{см}$ | C, М |
|-------|-----------------------------|------|
| 0.50 | 185.90 | 0.01 |
| 1.00 | 260.00 | 0.02 |
| 1.50 | 319.00 | 0.03 |
| 2.00 | 372.00 | 0.05 |
| 2.50 | 418.00 | 0.06 |
| 3.00 | 456.00 | 0.07 |
| 5.00 | 590.00 | 0.11 |
| 7.00 | 676.00 | 0.16 |
| 9.00 | 756.00 | 0.20 |
| 11.00 | 835.00 | 0.25 |
| 15.00 | 962.00 | 0.34 |
| 22.00 | 1153.00 | 0.50 |