

Активность и коэффициент активности ионов в растворах, рН-метрия

19 апреля 2018 г.

Целями лабораторной работы являются:

- знакомство с потенциометрическими методами определения среднеионных коэффициентов активности электролитов и измерения рН растворов;
- исследование зависимости среднеионного коэффициента активности электролита от его концентрации;
- исследование влияния ионной силы раствора на растворимость солей;
- приобретение практических навыков измерения рН, оценка величины катионной ошибки стеклянного электрода.

1 Химический потенциал и активности компонентов раствора

Химический потенциал компонента смеси идеальных газов:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \cdot \ln \frac{p_i}{p^0}, \quad (1)$$

где $\mu_i^0(T) = \mu_i(T, p^0)$ — стандартный химический потенциал i -го компонента (газа), т.е. его потенциал в 'стандартном' состоянии чистого вещества при заданной температуре T и давлении $p^0 = 1$ бар.

Химический потенциал компонента идеального раствора:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T, p) + RT \cdot \ln x_i, \quad (2)$$

где $\mu_i^0(T, p) = \mu_i(T, p^0, x_i = 1)$ — стандартный химический потенциал i -го компонента, т.е. его потенциал в 'стандартном' состоянии чистого вещества $x_i = 1$ при заданной температуре T и давлении $p^0 = 1$ бар. Здесь x_i обозначает мольную долю i .

Химический потенциал компонента реального раствора вводится аналогичным образом:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T, p) + RT \cdot \ln a_i, \quad (3)$$

где $\mu_i^0(T, p) = \mu_i(T, p^0, a_i = 1)$ — стандартный химический потенциал i -го компонента, т.е. его потенциал в 'стандартном' состоянии $a_i = 1$ при заданной температуре T и давлении $p^0 = 1$ бар. Собственно, эта формула вводит понятие активности a_i компонента i в растворе:

$$a_i = \exp \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}. \quad (4)$$

Отсюда видно, что **активность a_i — безразмерная величина**, которая непосредственно **выражается через химический потенциал** компонента и **не связана напрямую с его концентрацией x_i** , хотя и зависит от нее. Это сугубо **термодинамическая величина, отражающая вклад компонента в свободную энергию Гиббса** раствора:

$$G(T, p, x) = \sum \nu_i \cdot \mu_i = \sum \nu_i \cdot (\mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i). \quad (5)$$

Вообще говоря, активность компонента i реального раствора зависит от концентраций всех компонентов раствора $a_i(x)$, не только i -го. В пределе, если свойства реального раствора стремятся к идеальному, величина $a_i \rightarrow x_i$.

Активность a_i — безразмерная величина, которую можно представить в виде произведения мольной доли x_i компонента на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (6)$$

Если при выражении активности используется другая шкала концентраций, (например, молярности c_i в моль/л, или моляльности m_i в моль/кг растворителя), соответственно другими будут и активность $a_{c,i}$, и коэффициент активности $\gamma_{c,i}$, и стандартный химический потенциал компонента $\mu_{c,i}^0(T, p) = \mu(T, p, c_i = 1M)$:

$$a_{c,i} = \gamma_{c,i} \cdot c_i. \quad (7)$$

$$\mu_i = \mu_{c,i}^0 + RT \cdot \ln a_{c,i}. \quad (8)$$

Очень часто, когда компоненты раствора неравноправны и можно выделить преобладающий компонент - растворитель, используют **асимметричную систему сравнения**. Для **растворителя A** в качестве стандартного принимают **состояние чистого вещества**:

$$\mu_A(T, p, x) = \mu_A^0(T, p) + RT \cdot \ln(\gamma_A x_A), \quad (9)$$

Причем $\gamma_A \rightarrow 1$ при $x_A \rightarrow 1, a_A \rightarrow x_A$. Последнее справедливо, так как когда растворителя A много, $x_A \rightarrow 1$, то свойства раствора определяются в основном именно растворителем.

А для **растворенных веществ** (например, i) принимают, что коэффициент активности стремится к единице в бесконечно разбавленном растворе:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_i \rightarrow 0, a_i \rightarrow x_i.$$

Такое приближение разумно, когда i слабо взаимодействует с другими компонентами раствора. Т.е. в растворе этот компонент действительно должен находиться в

виде частиц i , а не каких-либо агрегатов (для которых даже вклад в конфигурационную энтропию существенно отличался бы от идеально-растворного $Rx_i \ln x_i$). В этом смысле при описании растворов HCl в H₂O выбор молекул HCl в качестве компонента оказывается неудачным: $\gamma_{\text{HCl}} \neq 1$ при $x_{\text{HCl}} \rightarrow 0$, поскольку при растворении происходит взаимодействие с водой, ведущее к диссоциации на ионы $\text{HCl} \rightarrow \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{Cl}_{\text{aq}}^-$. Именно гидратированные ионы H_{aq}^+ и Cl_{aq}^- удобно выбрать в качестве компонентов раствора HCl — H₂O. Взаимодействие таких ионов с водой слабое (они уже гидратированные), а друг с другом и с другими ионами они взаимодействуют в основном за счет кулоновских сил, которые слабы, пока концентрации ионов малы. В итоге, **при разумном выборе компонентов, с разбавлением раствор стремится к идеальному**: $\gamma_{\text{H}_{\text{aq}}^+} \rightarrow 1$ при $x_{\text{H}_{\text{aq}}^+} \rightarrow 0$.

Для растворенных веществ зачастую принимают $\gamma_i^* \rightarrow 1$ при $c_i \rightarrow 0$, причем:

$$\mu_i(T, p, c) = \mu_i^{0*}(T, p) + RT \cdot \ln \frac{\gamma_i^* c_i}{c^0}, \quad (10)$$

Т.е. в качестве **стандартной** системы для i выбирают **гипотетическую систему**, в которой $c_i = c^0 = 1$ М и $\gamma_i^* = 1$. В такой мыслимой системе несмотря на высокую концентрацию $c^0 = 1$ М, частицы i в среднем находятся в том же энергетическом состоянии, что и в идеальном растворе, бесконечно разбавленном по компоненту i .

2 Теория Дебая-Хюккеля

При описании активностей ионов в растворах концентрации часто выражают в шкале моляльностей m_i (измеряется в молях/кг растворителя), но мы будем использовать молярности c_i [моль/л]. Химический потенциал ионов типа i в растворе:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \frac{\gamma_i c_i}{c^0}.$$

Величина $c^0 = 1$ М.

Ионная сила раствора I также выражается в единицах концентраций [моль/л] в виде суммы по всем типам ионов (характеризующихся зарядом z_i и концентрацией c_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Теория Дебая-Хюккеля позволяет представить коэффициент активности γ_i иона в виде разницы энергии иона типа i в реальном растворе ионной силы I и в предельном случае, когда ионы вокруг него отсутствуют $I = 0$:

$$RT \cdot \ln \gamma_i = N_a \cdot \Delta U = N_a \cdot (U_I - U_{I=0}).$$

Для расчета энергии иона в теории Дебая-Хюккеля находится распределение потенциала вокруг иона $\phi(r)$ на основе уравнения Пуассона:

$$\Delta \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}.$$

Плотность заряда связана с равновесными распределениями концентраций ионов, которые описываются на основе распределения Больцмана:

$$\rho(r) = \sum e z_i n_i(r) = \sum e z_i \cdot n_i^0 \exp\left(\frac{-e z_i \varphi(r)}{kT}\right).$$

В первом приближении теории Дебая-Хюккеля ионы считаются точечными и рассматривается предельный случай $e z_i \varphi(r) \ll kT$.

Распределение электрического потенциала вокруг некоторого иона в приближении теории Дебая-Хюккеля:

$$\varphi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa r}.$$

На качественном уровне этот результат интерпретируется как образование ионной атмосферы вокруг данного иона (с повышенной концентрацией ионов противоположного знака), что приводит к экранировке его собственного потенциала:

$$\varphi_i(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon\epsilon_0}.$$

Здесь постоянная экранирования κ — величина, обратная радиусу Дебая r_D :

$$\kappa = \frac{1}{r_D} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \left(\sum n_i^0 z_i^2 \right)}.$$

Отсюда выражают добавку к энергии, обусловленную взаимодействием иона с его ионной атмосферой, приходящуюся на каждый ион:

$$\Delta U = e z_i \cdot \left(\frac{\varphi - \varphi_i}{2} \right)_{r \rightarrow 0} = e z_i \cdot \frac{e z_i}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{e^{-\kappa r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0} = -\frac{e^2 z_i^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}.$$

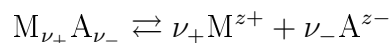
Из описанного выше первого приближения, вытекает предельный закон Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I}.$$

Если используется молярная шкала концентраций и ионная сила выражается в моль/л, то для водных растворов при 25° С:

$$\lg \gamma_i \approx -0.51 z_i^2 \sqrt{I}.$$

Измерить активность ионов одного типа не удастся, так как нельзя создать систему с ионами только одного типа — она не будет электронейтральной. Измерению поддаются только активности ионов при наличии ионов, компенсирующих их заряд. Для такой системы принято говорить о **среднеионном коэффициенте активности**, который вводится перераспределением соответствующих вкладов в свободную энергию поровну между ионами каждого сорта. Так для электролита, диссоциирующего в растворе по схеме:



среднеионный коэффициент активности выражается через активности катионов γ_+ , анионов γ_- и $\nu = \nu_+ + \nu_-$:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}. \quad (11)$$

Действительно, мольная энергия Гиббса раствора $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ выражается через γ_{\pm} :

$$G = \nu_+ (\mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ C_+) + \nu_- (\mu_-^0 + RT \ln \gamma_- C_-) = \nu_+ (\mu_+^0 + RT \ln \gamma_{\pm} C_+) + \nu_- (\mu_-^0 + RT \ln \gamma_{\pm} C_-).$$

Откуда и получаем выражение, эквивалентное (11):

$$\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_- = (\nu_+ + \nu_-) \ln \gamma_{\pm}.$$

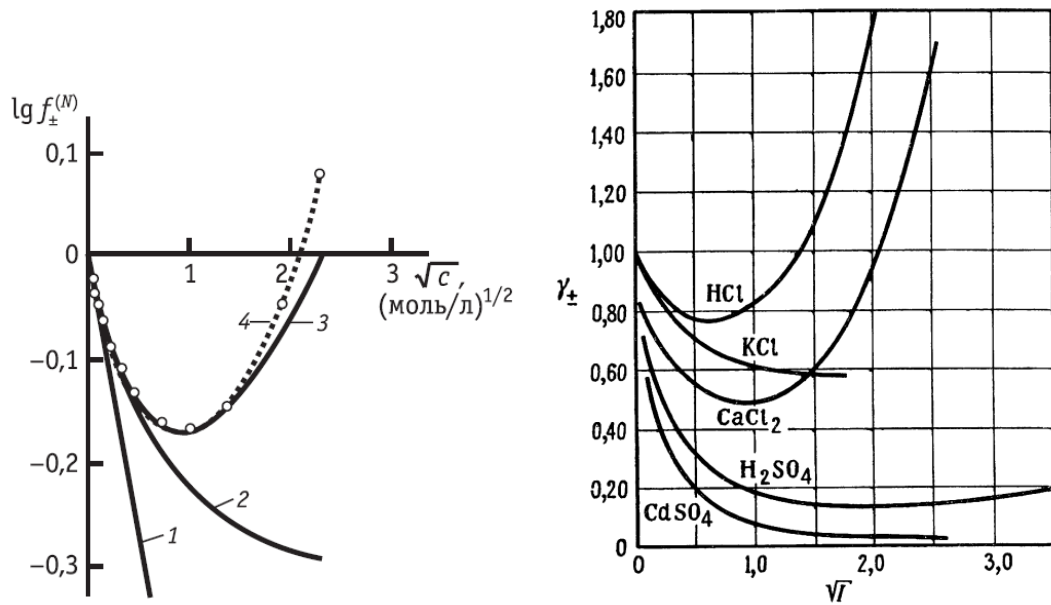


Рис. 1: Типичные зависимости среднеионных коэффициентов активности от концентрации электролитов (или ионной силы растворов)

Среднеионный коэффициент активности в первом приближении теории Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h|z_+ z_-| \sqrt{I}.$$

Если используется молярная шкала концентраций и ионная сила выражается в моль/л, то при 25° С:

$$\lg \gamma_{\pm} \approx -0.51|z_+ z_-| \sqrt{I}.$$

Эта формула справедлива лишь при малой ионной силе раствора $I < 0.01$ М.

Во втором приближении учитывается то, что центры ионов не могут приближаться друг к другу на расстояния меньше некоторого a :

$$\lg \gamma_{\pm} = -h|z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + aB \cdot \sqrt{I}}.$$

Во многих случаях при $I < 0.1$ М для водных растворов при 25° С хорошо работает формула Гюнтельберга, соответствующая $a \approx 0.48$ нм:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.51|z_+z_-|\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Еще в более широком диапазоне концентраций изменение коэффициента активности может оказаться немонотонным (см. рис. 1). Тогда для описания коэффициента активности применяют полуэмпирическую формулу с добавочным членом (ее вид может быть обоснован в третьем приближении теории Дебая-Хюккеля):

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.51|z_+z_-|\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI.$$

Эмпирический параметр b иногда называют константой высаливания. Происхождение такого термина связано с явлением гидратации (ионов) электролита и наблюдаемым уменьшением растворимости неэлектролитов в его присутствии. Для оценки среднеионных коэффициентов активности широко используют формулу Дэвиса, в которой полагается, что параметр $b = 0.1|z_+z_-|$.

3 Кратко о потенциометрическом определении рН

Величина водородного потенциала рН определяется активностью ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (12)$$

Хороший рН-метр по сути является милливольтметром, с помощью которого проводятся измерения разности потенциалов между электродами, погруженных в раствор Х, которая линейно связана с величиной рН и не зависит от активностей других ионов в исследуемом растворе:

$$E_X = E_0 - b \cdot pH. \quad (13)$$

Если данное равенство выполняется (вообще говоря, лишь приближенно), то неизвестные коэффициенты E_0 , b можно найти на основе калибровки по стандартным буферным растворам. Если концентрация ионов водорода в растворе также известна, то можно выразить также коэффициент активности ионов водорода:

$$\gamma_{H^+} = \frac{10^{-pH}}{C_{H^+}} = \frac{1}{C_{H^+}} 10^{(E_0^{st} - E_X)/b^{st}}. \quad (14)$$

Здесь E_0^{st} и b^{st} обозначают величины, найденные при градуировке (калибровке) по стандартным буферным растворам.

4 Основные сведения об электродах и электрохимических цепях

Под **электродом** понимают систему, состоящую из нескольких фаз, на границе которых направленное движение электронов (носителей заряда) меняется на направ-

ленное движение ионов или наоборот. Фаза, граничащая с электродом, чаще всего является раствором электролита.

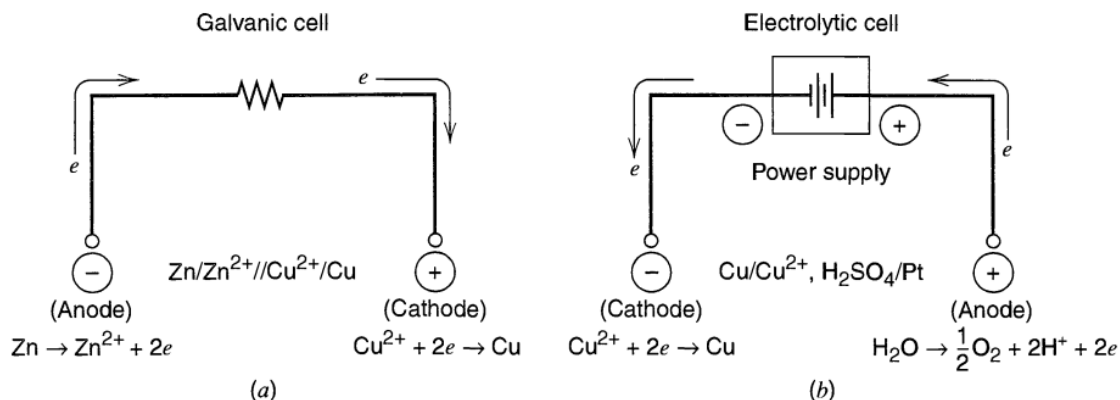


Рис. 2: Два типа электрохимических ячеек: гальваническая и электролитическая.

Электрохимические цепи могут представлять собой гальванические элементы (источники тока, galvanic cell), либо электролитические ячейки (electrolytic cell): см. рисунок 2. При этом на аноде всегда идет окисление, а на катоде - восстановление. В электролизере потенциал анода выше, чем катода, а в гальваническом элементе - наоборот.

Рассмотрим подробнее устройство гальванической ячейки, применяемой для измерений pH (рис.3). В исследуемый раствор (обозначим его X) погружаются два электрода: **индикаторный** (потенциал которого меняется в зависимости от pH исследуемого раствора) и **электрод сравнения**. Ключевым элементом обоих электродов является хлорсеребряный электрод.

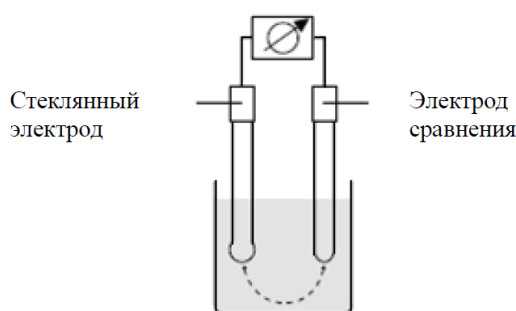
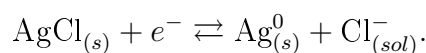


Рис. 3: Устройство измерительной ячейки

Хлорсеребряный электрод Cl^- , $\text{AgCl} \mid \text{Ag}$ представляет собой серебряную проволочку, покрытую слоем труднорастворимой соли AgCl в растворе электролита, содержащего хлорид-ионы Cl^- (обычно это насыщенный или 3.5 М раствор KCl). Полуреакция для хлорсеребряного электрода может быть записана так:



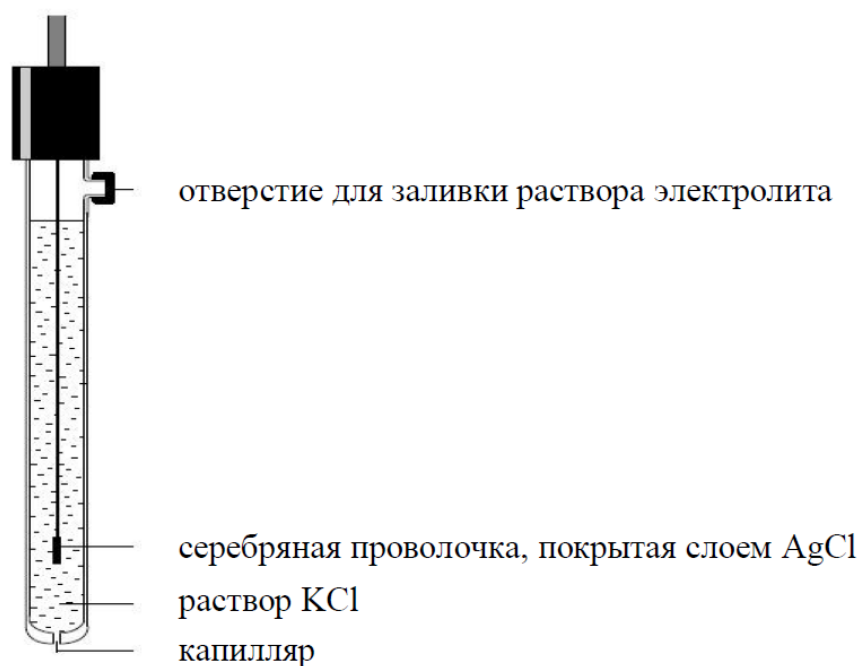


Рис. 4: Устройство хлорсеребряного электрода сравнения (упрощенная схема)

Используя уравнение Нернста и учитывая произведение растворимости AgCl $\text{PP}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+}a_{\text{Cl}^-}$, можно показать, что потенциал такого электрода определяется активностью хлорид-ионов (в растворе KCl):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \text{PP}_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \varphi_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (15)$$

В электрохимических ячейках такой электрод часто используется в качестве электрода сравнения, поскольку он обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом (который задается концентрацией электролита – KCl , в который помещена Ag проволоочка). При этом **внутренний электролит** (рис.4) соединяется с исследуемым раствором **электролитическим ключом**. Его роль – замкнуть электрическую цепь (т.е. падение потенциала на нем $\Delta\varphi = IR$ должно быть мало), но одновременно ограничивать перемешивание ионов из внутреннего и внешнего растворов. Это может быть пористая керамика или тонкий капилляр, помещенные в узкое отверстие в стенке электрода. Отсюда вытекает важное требование при работе с таким электродом – погружать электрод глубже этого отверстия.

5 Диффузионный потенциал

При объединении электродов в цепь может получиться так, что между собой контактируют растворы полуячеек различного качественного и/или количественного состава (например, это два раствора, соединенных электролитическим ключом). Подвижности (коэффициенты диффузии) ионов, их концентрации и природа в полуячейках в общем случае различаются. Более быстрый ион заряжает слой по одну сторону

воображаемой границы слоев своим знаком, оставляя по другую сторону слой, заряженный противоположно. Электростатическое притяжение не дает процессу диффузии отдельных ионов развиваться далее. Происходит разделение положительных и отрицательных зарядов на атомном расстоянии, что по законам электростатики приводит к возникновению скачка электрического потенциала, называемого в данном случае диффузионным потенциалом $\Delta\varphi_D$ (синонимы — жидкостной потенциал, потенциал жидкостного соединения, контакта).

Диффузионный потенциал жидкостного соединения, где состав электролита остается неизменным, а изменяется только его концентрация от c_1 до c_2 (соответственно, активность от a_1 до a_2) для 1,1- электролита выражается через эквивалентные электропроводности ионов λ_+ , λ_- :

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Это выражение можно переписать также через коэффициенты диффузии ионов:

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Либо через числа переноса катионов $t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-)$ и анионов $t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-)$:

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Для контакта двух z, z - электролитов с одинаковой концентрацией и одним общим ионом (например, 0.1 М NaCl и 0.1 М HCl $\lambda_1 = \lambda_{Na^+}$ и $\lambda_2 = \lambda_{H^+}$):

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}.$$

Точной формулы, позволяющей рассчитать диффузионный потенциал в произвольном случае нет. Поэтому наличие жидкостного соединения всегда вносит некоторую неопределенность в величину ЭДС электрохимической ячейки. Существует способ резкого уменьшения (элиминирования) диффузионного потенциала: между двумя растворами включают солевой мостик — концентрированный раствор соли, у которой $\lambda_+ \approx \lambda_-$. Такими свойствами обладают, например, водные растворы KCl и NH_4NO_3 . Вместо одной границы между растворами I и II возникают две, I — KCl и KCl — II, на каждой из которых $\Delta\varphi_D$ меньше исходного. А кроме того, эти диффузионные потенциалы обычно противоположны по знаку, так что общий их вклад резко снижается.

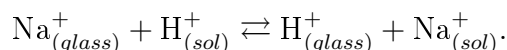
6 Мембранное равновесие, стеклянный электрод

В качестве индикаторного электрода для ионов H^+ используется стеклянный электрод (СтЭ), который представляет собой трубку с мембраной в виде шарика из специального (электродного) стекла, выдуваемого на конце трубки — см. рис.5. Трубка выполняется из стекла с гораздо большим (не менее чем на 3 порядка) удельным

электрическим сопротивлением, чем стекло шарика. Внутрь шарика заливают стандартный раствор с определенным значением pH (часто это 0.1 М раствор HCl). В раствор погружают электрод сравнения (например, хлорсеребряный). Схема такой части электрохимической цепи:



Современная теория стеклянного электрода исходит из представления о том, что потенциал стеклянного электрода является мембранным потенциалом, возникающим в результате ионообменных свойств стекла. Щелочные катионы стекла (например Na^+) обмениваются с катионами раствора, в частности с ионами водорода:



На стеклянной мембране, помещенной в водную среду, образуется тонкий (толщиной ~ 100 нм) слой гидратированной кремниевой кислоты, в котором и происходит обмен ионами между растворами и мембраной. Граница стекло/раствор проницаема только для катионов. Равновесия устанавливаются на обеих сторонах стеклянной мембраны. Проводимость пространства между поверхностными слоями обеспечивают ионы Na^+ . Основы термодинамики явлений, возникающих в системе при наличии мембран, проницаемых только для ионов одного вида, были заложены Дж. Гиббсом и Ф. Доннаном. Уравнение, описывающее потенциал стеклянного электрода, было получено Б.П. Никольским:

$$\varphi = \varphi_1^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+}). \quad (16)$$

Если вклад от активности ионов H^+ преобладает над вкладом ионов Na^+ , что выполняется в кислых и нейтральных средах, то:

$$\varphi \approx \varphi_1^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (17)$$

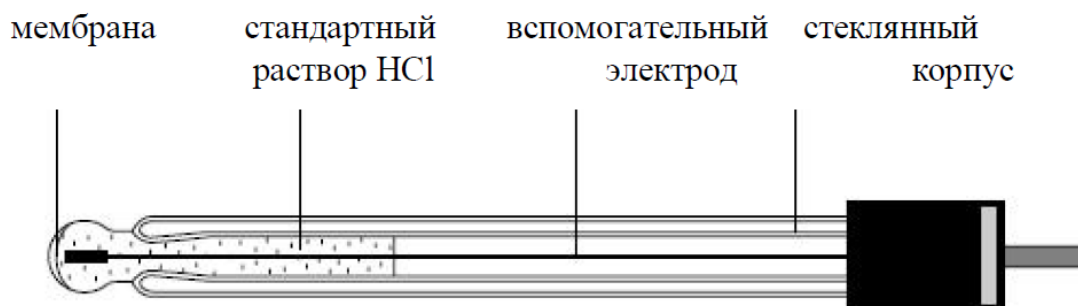


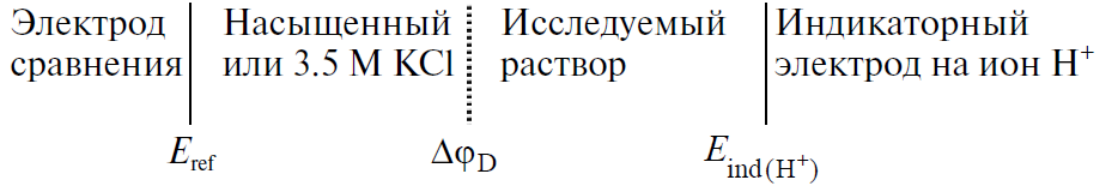
Рис. 5: Схема устройства стеклянного электрода

При большой концентрации катионов Na^+ (а также в меньшей степени Li^+ , K^+ и др.), в сравнительно щелочной среде, возникают значительные отклонения водородной функции электрода $E(\text{pH})$ от линейной зависимости. Это называют **щелочной** (или **катионной**) **ошибкой** стеклянного электрода.

Стеклянный электрод является примером ионоселективного электрода: в кислой и нейтральной средах он обладает высокой селективностью к ионам водорода, а в щелочной становится селективным к катионам щелочного металла.

7 Гальваническая ячейка для измерения pH

При конструировании цепи для измерения pH необходимо обеспечить независимость потенциала электрода сравнения от состава исследуемого раствора. Например, для этого электроды объединяют в гальваническую ячейку вида:



Исследуемый раствор здесь связан с внутренним раствором KCl электрода сравнения через капилляр или пористую мембрану. ЭДС представленной ячейки определяется выражением:

$$E_X = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + \Delta\varphi_D,$$

$$E_X = E_{\text{ind}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^{(X)} - \left(E_{\text{ref}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}^{(\text{ref})} \right) + \Delta\varphi_D.$$

Преобразуя это выражение, получим, что водородный потенциал в исследуемом растворе X выражается через измеренную ЭДС цепи E_X , активность ионов Cl⁻ во внутреннем растворе электрода сравнения, а также зависит от диффузионного потенциала $\Delta\varphi_D$ на жидкостных границах (вклад которого стараются устранить):

$$\lg a_{\text{H}^+}^{(X)} + \lg a_{\text{Cl}^-}^{(\text{ref})} = \frac{F}{RT \ln 10} (E_X + E_{\text{ref}}^0 - E_{\text{ind}}^0 - \Delta\varphi_D).$$

Поскольку активность ионов Cl⁻ во внутреннем растворе электрода сравнения остается постоянной, то приходим к приближенному выражению для определения водородного потенциала:

$$pH_X \approx \frac{F}{RT \ln 10} (E' - E_X),$$

$$E_X \approx E' - \frac{RT \ln 10}{F} pH_X.$$

Это выражение хорошо знакомо и может быть использовано для калибровки по стандартным буферным растворам.

Есть также другая возможность для измерения pH в средах с заданными концентрациями хлорид-ионов. В этом случае при использовании цепи без дополнительного резервуара около электрода сравнения (т.е. без границы двух растворов, когда как

индикаторный, так и электрод сравнения помещаются в один раствор) величина измеряемой ЭДС будет определяться средней активностью $\sqrt{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}$ в растворе X:

$$E_X = E_{ind} - E_{ref} = E_{ind}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^{(X)} - \left(E_{ref}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}^{(X)} \right) = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^{(X)} a_{\text{Cl}^-}^{(X)}.$$

Если имеется дополнительное условие на активность хлорид-ионов (например, она постоянна, либо $c_{\text{H}^+} = c_{\text{Cl}^-}$), можно использовать измеряемую величину потенциала для определения изменений активности ионов гидроксония.

Для измерения ЭДС гальванического элемента, т.е. разности потенциалов электродов, взятой со знаком плюс, используется вольтметр. Поскольку измеренная ЭДС должна соответствовать равновесным условиям, то важно, чтобы протекающий в цепи ток был как можно меньше. Для этого используются компенсационные схемы или вольтметр с большим входным сопротивлением ($\sim 10 \div 100$ МОм).

Индикаторный и электрод сравнения могут быть объединены в одну электродную сборку – комбинированный электрод (см. рис. 6): 1 — мембрана; 2 — внутренний вспомогательный хлорсеребряный электрод с раствором HCl; 3 — раствор KCl; 4 — электролитический ключ для гальванической связи раствора KCl с исследуемым раствором; 5 — электрод сравнения; 6 — стеклянный корпус; 7 — заливочное отверстие электрода сравнения.

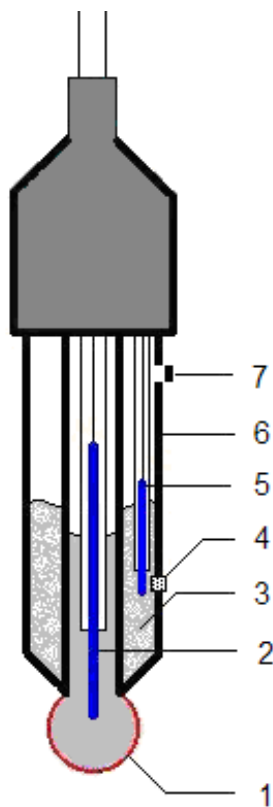


Рис. 6: Стеклянный электрод со встроенным электродом сравнения.

8 Практические замечания по работе с рН-метром

Во время проведения измерений в пробе, не содержащей веществ, поддерживающих заданную кислотность (буферов), возможно неконтролируемое изменение рН. Источником таких изменений могут служить как растворение мембраны электродов, так и углекислота из воздуха. Очевидно, что мера воздействия на рН пробы будет зависеть от времени нахождения электродов в растворе, тщательности их отмычки после предыдущего анализа, энергичности перемешивания раствора.

Часто встречается ошибка, заключающаяся в эксплуатации электрода сравнения с пробкой (резиновым кольцом), которая закрывает отверстие для заполнения электрода раствором KCl. Такая пробка предусмотрена практически во всех конструкциях электродов сравнения и предназначена для транспортировки и хранения электрода. При измерениях она должна обязательно выниматься. Если проводить измерения не вынимая пробки, то истечение раствора KCl из корпуса электрода прекращается и потенциал начинает испытывать дрейф.

Следует следить за тем, чтобы уровень раствора в корпусе электрода был всегда выше уровня анализируемой жидкости. В противном случае затекающий в корпус электрода анализируемый раствор неизбежно начнет оказывать влияние на потенциал электрода сравнения. Это же правило должно распространяться и на условия хранения электрода. Так как электроды сравнения хранят опущенными в воду, чтобы не допустить высыхания солевого ключа, то часто электрод погружают в жидкость, не следя за уровнями раствора в электроде и вне его.

Требует очень аккуратного обращения стеклянная мембрана (шарик). Помимо хрупкости эта мембрана «боится» пересыхания на воздухе и между измерениями должна находиться в водном растворе. Если используется комбинированный рН-электрод, то необходимо избегать высыхания не только стеклянной мембраны, но и электролитического ключа, разделяющего исследуемый раствор и внутренний раствор электрода сравнения. Поэтому при хранении комбинированный электрод помещают обычно в специальный сосуд с тем же раствором, который находится внутри электрода сравнения: зачастую это насыщенный раствор KCl, либо концентрации 3 или 3.5 М.

Если делать калибровку при различных температурах, то калибровочные графики будут иметь различный наклон — чем выше температура, тем больше наклон. Но, нанеся их все на один график, вы увидите, что они (приблизительно) пересекаются в одной точке — **изопотенциальной точке**. Если посмотреть на характеристики электродов, то можно заметить, что эта точка располагается в $\text{pH} = 3 \div 7$, само расположение этой точки зависит как от электродноактивного материала (например, стекла), так и от внутреннего заполнения (электрода и раствора). Если при работе температура раствора отличается от температуры, при которой снималась калибровка, то вы будете ошибаться в вычислении рН. И ошибаться будете тем сильнее, чем дальше от изопотенциальной точки работаете. Обычно $\text{pH}_{\text{изопот}}$ располагается примерно посередине рабочей области. При калибровке изопотенциальная точка может быть использована для проверки правильности калибровки и самой установки.

Процесс измерений при работе с прибором Эксперт-001:

1) Электрод извлекают из раствора соли, поднимают повыше надетую на него крышку (если есть), либо просто снимают защитный колпачок. В верхней части

поворачивают защитное кольцо так, чтобы отверстие в верхней части оказалось открыто. Проверяют, что внутри электрода достаточно жидкости или в присутствии преподавателя заливают туда специально приготовленный 3 М раствор KCl. С помощью промывалки тщательно ополаскивают электрод дистиллированной водой и протирают насухо чистой фильтровальной бумагой. При этом погружаемую в раствор часть электрода руками трогать нельзя, особенно стеклянный шарик. Все манипуляции проводят с укрепленным в штативе электродом.

2) Далее электрод погружают в исследуемый раствор, чтобы отверстие солевого ключа сбоку было обязательно ниже уровня жидкости. Включают мешалку, убеждаются, что под электрод не попал пузырек воздуха. (В этом случае показания будут нестабильны и могут сильно реагировать на приближение руки). Включают рН-метр кнопкой ВКЛ. После появления на экране надписи «Выбор режима. рН-иономер» нажимают кнопку «ИЗМ», и производят измерения. Для этого ждут (несколько минут) стабилизации значений рН. Во время измерений в любой момент можно посмотреть на значение разности потенциалов. Включение и выключение этого режима проводится нажатием кнопки «mV».

3) Между измерениями, когда электрод недолгое время находится на воздухе, рекомендуется нажимать кнопку «ОТМ». При продолжении надо нажать «ИЗМ» (см выше). По окончании измерений или между измерениями различных растворов проводят мытье и сушку электрода, как указано выше. Аккуратно и тщательно. В конце работы вымытый и осушенный электрод помещают в раствор для хранения, поворотом кольца в верхней части закрывают отверстие в электроде и выключают рН-метр.

4) В конце работы адаптер прибора извлекают из розетки.

Практические задания

1. **Исследование влияния ионной силы на растворимость** труднорастворимой соли. По указанию преподавателя измерения проводятся для сульфатов CaSO_4 или SrSO_4 . Включите режим термокомпенсации кондуктометра (кнопка ТК кондуктометра) - прибор будет измерять температуру раствора и приводить величину электропроводности к заданной температуре 25°C на основе правила Вальдена-Писаржевского.

- а) Измерьте электропроводность насыщенного раствора CaSO_4 .
- б) Измерьте электропроводности 0.01 н растворов KCl и Na_2SO_4 .
- в) Измерьте электропроводности насыщенного раствора CaSO_4 , содержащего также KCl концентрацией 0.01 н.
- г) Измерьте электропроводности насыщенного раствора CaSO_4 , содержащего также Na_2SO_4 концентрацией 0.01 н.

По результатам измерений:

- д) Определите вклад электропроводности CaSO_4 в присутствии солей KCl и Na_2SO_4 : $\kappa_{\text{CaSO}_4} = \kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} - \kappa_{\text{KCl}}$.

- е) Из полученных данных о вкладе электропроводности CaSO_4 рассчитайте концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (в моль/л) в насыщенных растворах в отсутствие и в присутствии солей KCl и Na_2SO_4 . По данным измерений пункта (а) оцените величину произведения растворимости $\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$.
- ж) Сделайте вывод о влиянии солей KCl и Na_2SO_4 на растворимость сульфатов. Основываясь на оценке величины произведения растворимости $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$ (из пункта а), проведите теоретический расчет концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в насыщенных растворах в присутствии 0.01 н растворов KCl и Na_2SO_4 . Сравните экспериментальные и теоретические оценки.

2. **Калибровка рН-метра-иономера** по набору стандартных буферных растворов с рН: 1.68; 4.00; 7.00; (10.0). Растворы должны быть предварительно термостатированы при комнатной температуре, которую следует измерить.

Для используемого комбинированного стеклянного электрода строят калибровочный график ЭДС в зависимости от рН стандартного буферного раствора. Проводят линейную аппроксимацию полученной зависимости, наклон калибровочных кривых сравнивают с теоретически рассчитанным.

3. **Определение активности H^+ и среднеионного коэффициента активности HCl** . В стакан объемом 100 мл наливают 50 мл воды.

В исследуемый раствор погружают:

- а) комбинированный стеклянный электрод для измерения рН (серия измерений с **жидкостным соединением**);
- б) стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения (проволочка, покрытая слоем AgCl , помещается непосредственно в исследуемый раствор, **без жидкостного соединения**).

Электроды подключаются к иономерам, работа с ними ведется **в режиме измерения ЭДС** (в мВ). Электроды промыть предварительно дистиллированной водой.

Проводят измерения ЭДС собранных цепей по мере добавления следующих объемов раствора соляной кислоты HCl концентрацией 2 М: 0.01; 0.04; 0.05; 0.1; 0.1; 0.1; 0.1; 0.5; 1.0; 1.0; 1.0; 1.0; 5; 10; 10; 10; 10 мл.

Так в конце раствор добавляют порциями по 10 мл: в итоге объем становится равным 100 мл, а концентрация HCl 1 М. Следует **дождаться установления стационарных показаний иономера**, что контролируется по графику ЭДС – время (**около 3-5 минут**, измерения следует вести **с точностью до 1 мВ**). В процессе измерений следует **следить, чтобы в растворе находился только кончик серебряной проволоки, покрытый слоем AgCl** ! Перед началом измерений слой AgCl рекомендуется промыть дистиллированной водой.

По результатам измерений:

- а) строят графики зависимостей ЭДС E от $pC_H = -\lg C_{HCl}$ (логарифма концентрации H^+); проводят линейные аппроксимации полученных зависимостей; делают вывод, почему различают наклоны графиков для серии измерений (а) и (б);
- б) для серии измерений (б), т.е. без комбинированного электрода и без жидкостного соединения, обработка данных основывается на выражении вида уравнения Нернста:

$$E_X = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^{(X)} a_{Cl^-}^{(X)} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \lg (\gamma_{\pm} C_{HCl})^2;$$

строят графики зависимости:

$E - 2RT/F \ln(10) \cdot \lg C_{HCl}$ от корня квадратного из ионной силы раствора $\sqrt{I} = \sqrt{C_{HCl}}$;

$E - 2RT/F \ln(10) \cdot \lg C_{HCl} + 2RT/F \ln(10) \cdot 0.51 \cdot \sqrt{C_{HCl}}/(1 + \sqrt{C_{HCl}})$ от концентрации раствора C_{HCl}

(такая линейность вытекает из третьего приближения теории Дебая-Хюккеля, при 25°C; следует вывести, чему равны свободный член и тангенс угла наклона данной прямой;)

- в) для серии измерений (б) экстраполяцией линейной части графиков к нулевой ионной силе раствора $I = 0$, определяют величину константы E^0 в уравнении типа уравнения Нернста;
- г) используя калибровку, проведенную в части 2 для измерений (а), или константу E^0 в уравнении типа Нернста для серии измерений (б), рассчитывают коэффициенты активности и строят графики зависимости $\lg \gamma$ от корня квадратного из ионной силы раствора $\sqrt{I} = \sqrt{C_{HCl}}$ для серий (а) и (б); полученные зависимости сравнивают с кривыми, рассчитанными на основании теории Дебая-Хюккеля; делают вывод о границах применимости предельного закона Дебая-Хюккеля.

4. **Определение pH, исследование водородной функции стеклянного электрода.** Перед началом основной серии измерений электроды промывают дистиллированной водой и производят замеры ЭДС в стандартных буферных растворах с pH 10.0 и/или 7.0. Это позволяет определить, какова разность показаний двух электродов (в конечном счете, величин E^0), а также оценить время, необходимое для установления стационарных значений.

Разбавлением исходных 1 М растворов КОН и NaOH готовят серии водных растворов концентрацией 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} и 0.1 М. Объемы растворов 40-50 мл. В исследуемый раствор погружают два комбинированных стеклянных электрода для измерения pH. Проводят измерения ЭДС:

- а) для серии растворов КОН;
- б) для серии растворов NaOH.

Проводят измерения ЭДС комбинированных электродов в растворах:

- а) 10^{-3} М КОН;
- б) 10^{-3} М КОН с добавлением КСl (делают навеску и добавляют кристаллический КСl так, чтобы концентрация КСl в растворе была равна 0.1 М);
- в) 10^{-3} М КОН с добавлением NaCl (делают навеску и добавляют кристаллический NaCl так, чтобы концентрация NaCl была равна 0.1 М).

В данной серии вместо 10^{-3} М раствора КОН можно использовать буферный раствор с $\text{pH} \sim 10$.

По результатам измерений строят графики:

- а) зависимости ЭДС, измеренной с помощью первого и второго рН-метров в серии растворов с катионами K^+ и Na^+ от $pC_{\text{H}} = -\lg[\text{H}^+]$ раствора: $E_{\text{Na}^+}^{(1)}(pC_{\text{H}})$, $E_{\text{K}^+}^{(1)}(pC_{\text{H}})$, $E_{\text{Na}^+}^{(2)}(pC_{\text{H}})$, $E_{\text{K}^+}^{(2)}(pC_{\text{H}})$ (все четыре графика на одном рисунке!);
- б) зависимости разницы ЭДС, измеренной первым и вторым рН-метрами $E_{\text{K}^+}^{(1)} - E_{\text{K}^+}^{(2)}$, $E_{\text{Na}^+}^{(1)} - E_{\text{Na}^+}^{(2)}$, от pC_{H} раствора.

В отчете объясняют вид наблюдаемых зависимостей: почему различаются ЭДС, измеряемые рН-метром в растворах КОН и NaOH? Как изменяется эта разница по мере роста концентрации ионов H^+ ? Делают вывод о диапазоне линейности водородной характеристики $E(\text{pH})$ используемого стеклянного электрода в присутствии «мешающих» ионов Na^+ . Оценивают величину коэффициента селективности $K_{\text{H}^+/\text{Na}^+}$ стеклянного электрода по отношению к ионам натрия (см. уравнение Никольского). Для этого будем приближенно считать, что стеклянная мембрана не чувствительна к ионам K^+ , а коэффициенты активности $\gamma_{\text{H}^+} \sim 1$, $\gamma_{\text{K}^+} \sim 1$, $\gamma_{\text{Na}^+} \sim 1$ (их изменением можно пренебречь, поскольку коэффициенты активности изменяются в 1.5 - 2 раза при изменении концентрации на несколько порядков величины). Тогда из уравнения Никольского получим следующее выражение для ЭДС:

$$E = E^0 + b \cdot \lg ([\text{H}^+] + K_{\text{H}^+/\text{Na}^+} [\text{Na}^+]).$$

Величины E^0 и b можно определить из серии измерений для КОН. И далее, используя их, оценить $K_{\text{H}^+/\text{Na}^+}$ из серии с NaOH.

Оцените, при какой величине рН показания рН-метра начинают отличаться от реальной величины рН более чем на 0.1 ед. шкалы рН в присутствии 1М ионов Na^+ ?

Объясните, почему величина рН изменяется в присутствии нейтральной соли КСl или NaCl даже при небольших рН, когда щелочная ошибка стеклянного электрода еще мала? **Проведите теоретическую оценку данного эффекта.**

Сопоставляя данные, полученные в частях 2, 3 и 4 практической работы для растворов HCl, КОН и буферных растворов, делают вывод, от каких факторов зависит время установления и величина дрейфа показаний рН-метра-иономера.

5. **Определение pH, исследование водородной функции стеклянного электрода (старый вариант).** Перед началом основной серии измерений электрода промывают дистиллированной водой и производят замеры ЭДС в стандартных буферных растворах с pH 10.0 и/или 7.0. Это позволяет определить, какова разность показаний двух электродов (в конечном счете, величин E^0), а также оценить время, необходимое для установления стационарных значений.

- а) В стакан объемом 100 мл наливают 50 мл дистиллированной воды. В исследуемый раствор погружают два комбинированных стеклянных электрода для измерения pH. Электроды подключаются к иономерам, работа ведется в режиме измерения ЭДС. Проводят измерения ЭДС по мере добавления следующих объемов раствора KOH концентрацией 1 М: **0.1; 0.4; 0.5; 5; 10; 30** мл. Перед началом дальнейших измерений электроды промывают дистиллированной водой и производят замеры ЭДС в буферном растворе с pH 7.0 или 10.0.
- б) Аналогичные измерения ЭДС проводят по мере **добавления 1 М раствора KOH к исходному 0.1 М раствору хлорида калия KCl.**
- в) Аналогичные измерения ЭДС проводят по мере **добавления 1 М раствора NaOH к исходному 0.1 М раствору хлорида натрия NaCl.**

Следует дожидаться установления стационарных показаний иономера, что контролируется по графику ЭДС – время. При наличии дрейфа следует занести в лабораторный журнал начальные и конечные величины ЭДС (например, через 1 и через 5 минут от начала измерения).

По результатам измерений строят графики:

- а) зависимости ЭДС, измеренной с помощью первого и второго pH-метров в серии растворов с катионами K^+ и Na^+ от объема титранта (в логарифмическом масштабе) или от $pC_H = -lg[K^+]$ раствора: $E_{Na^+}^{(1)}(pC_H)$, $E_{K^+}^{(1)}(pC_H)$, $E_{H_2O}^{(1)}(pC_H)$;
- б) зависимости разницы ЭДС, измеренной в серии растворов с катионами K^+ (или Na^+) и в их отсутствии $E_{Na^+}^{(1)} - E_{H_2O}^{(1)}$, $E_{K^+}^{(1)} - E_{H_2O}^{(1)}$ от pC_H раствора;
- в) зависимости разницы ЭДС, измеренной первым и вторым pH-метрами $E_{K^+}^{(1)} - E_{K^+}^{(2)}$, $E_{Na^+}^{(1)} - E_{Na^+}^{(2)}$, от объема титранта и/или от pC_H раствора.

В отчете объясняют вид наблюдаемых зависимостей, делают вывод о диапазоне линейности водородной характеристики $E(pH)$ используемого стеклянного электрода в присутствии «мешающих» ионов, оценивают величину коэффициента селективности K_{H^+/Na^+} (см. уравнение Никольского) стеклянного электрода. Объясните, почему величина pH изменяется в присутствии нейтральной соли KCl или NaCl даже при небольших pH, когда щелочная ошибка стеклянного электрода еще мала? Проведите теоретическую оценку данного эффекта.

При какой величине pH показания pH-метра начинают отличаться от реальной величины pH более чем на 0.1 ед. шкалы pH в присутствии 1М ионов Na^+ ?

Сопоставляя данные, полученные в частях 2, 3 и 4 практической работы для растворов HCl, KOH и буферных растворов, делают вывод, от каких факторов зависит время установления и величина дрейфа показаний рН-метра-иономера.

6. **Определение константы диссоциации уксусной кислоты.** С помощью мерных цилиндров и автоматического дозатора готовят серию рабочих растворов уксусной кислоты (объемом не менее 25 мл каждый) путем разбавления исходного раствора кипяченой дистиллированной или деионизованной водой. Концентрацию варьируют от 0.5 М до 0.001 М. Включают кондуктометр и используя режим термокомпенсации (**нажать клавишу ТК**) проводят измерения удельной электропроводности растворов уксусной кислоты в зависимости от концентрации. Строят зависимости удельной электропроводности кислоты κ от концентрации c , а также удельной электропроводности от корня квадратного из концентрации \sqrt{c} . Делают вывод, какая из зависимостей ближе к линейной. Используя справочные данные о предельной эквивалентной электропроводности λ анионов и катионов, оценивают степень диссоциации кислоты α . Рассчитывают значение константы диссоциации уксусной кислоты K_a и сравнивают его со справочным значением.

Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с. Главы 6, 3.
2. Физическая химия, под ред. акад. Б.П. Никольского. – Ленинград: Химия, 1987. – 880 с. Главы IX, VII.
3. Белюстин А.А. Потенциометрия: физико-химические основы и приложения. Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 336 с.
4. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. – М.: Мир, 1984. – 484 с. Главы 13, 14.
5. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / пер. с англ. под ред. акад. Б. П. Никольского и проф. М. М. Шульца. – М.: Химия, 1972. – 400 с.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что такое активности и коэффициенты активности ионов в растворе?
2. Нарисуйте схемы электрохимических ячеек, которые будут использоваться в данной работе. От каких факторов зависят потенциалы используемых электродов?
3. Что такое диффузионный потенциал? Каковы способы уменьшения его влияния на результаты потенциометрических измерений?
4. Что такое рН, как измеряется эта величина?

5. Почему комбинированный стеклянный электрод рекомендуется хранить в водном растворе KCl?
6. Каким образом определяется концентрация ионов в водном растворе с помощью кондуктометрических измерений? Потребуется ли для этого какие-либо дополнительные величины, не измеряемые вами самостоятельно?

Вопросы для сдачи работы

1. В чем преимущества работы кондуктометр на переменном токе?
2. * Зачем в кондуктометрических измерениях используется 4х электродная схема?
3. Насколько изменяются потенциалы стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения при изменении концентрации ионов H^+ в исследуемом растворе на порядок величины?
4. В чем состоят недостатки использования газового водородного электрода для измерения pH?
5. В чем состоят недостатки использования стеклянного электрода для измерения pH?
6. Чему равно pH дистиллированной воды?
7. Как можно измерить активность компонента раствора?
8. Какие приближения лежат в основе теории Дебая-Хюккеля?
9. Как в теории Дебая-Хюккеля учитываются свойства растворителя?
10. Объясните качественно, почему происходит падение коэффициентов активности ионов электролита в растворе с ростом концентрации электролита (описываемое теорией Дебая-Хюккеля)?
11. Могут ли коэффициенты активности компонентов раствора быть больше 1?
12. В чем состоят преимущества и недостатки использования электрохимических цепей без жидкостного соединения для измерения активностей?
13. * На результат ионометрических измерений концентрации оказывает влияние ионная сила раствора, как основной фактор, определяющий активность ионов в растворе. Так как в анализируемых объектах возможно колебание ионной силы от пробы к пробе, то в результатах анализа появляется систематическая погрешность. Как можно ее уменьшить?
14. * Может ли энтропия отдельного вещества быть отрицательной? Что означают отрицательные значения энтропии некоторых ионов, встречающиеся в справочнике?

15. ** Каким образом определяется pH стандартных буферных растворов? Как решается проблема того, что измерить активность ионов одного типа не удастся, поскольку нельзя создать систему с ионами только одного типа – она не будет электронейтральной.
-
16. Дайте определение сильных и слабых электролитов. Нарисуйте зависимость степени диссоциации сильных и слабых электролитов от концентрации. На основании какого уравнения получается эта зависимость?
17. Определите численно степень диссоциации **в воде** некоей слабой одноосновной кислоты с константой диссоциации 10^{-8} М.
18. Почему серная кислота, имеющая константу диссоциации по первой стадии меньше, чем у соляной, считается значительно более сильной?
19. Хорошо ли диссоциированы в растворе основания тяжелых металлов (не щелочных или щелочноземельных)? Почему?
20. Определить эквивалентную электропроводность Na_2SO_4 по удельной электропроводности $0.01 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ раствора.
21. Почему эквивалентная электропроводность гидроксид-ионов и протонов почти на порядок выше, чем всех остальных ионов?
22. Для каких однозарядных ионов эквивалентная электропроводность в водных растворах выше: Li, Na, K, Rb, Cs? Почему?
23. Нарисуйте зависимость удельной электропроводности и эквивалентной электропроводности какой-нибудь соли от концентрации.
24. Сравните степень диссоциации и коэффициенты активности насыщенных растворов хорошо и плохо растворимых солей.
25. Почему ПР является постоянной величиной, не зависящей от активности ионов?
26. Нарисуйте зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для сильных и слабых электролитов.
27. Сравните удельные электропроводности растворов одинаковых концентраций кислоты и соли для сильной и слабой кислот.
28. Как меняется удельная электропроводность относительно исходных компонентов при сливании равных объемов эквимольных растворов кислоты и основания? Например, соляная кислота и щелочь; уксус и нашатырный спирт; соляной кислоты и слабого основания (гидроксида аммония); уксусной и соляной кислот.
29. Чем удобно представление констант диссоциации слабых кислот и оснований в виде pK? Что такое буферный раствор и как сделать буферный раствор максимальной емкости с требуемым значением pH?

30. Посчитайте, не прибегая к справочным данным (кроме таблицы Менделеева) константу диссоциации воды.
31. Найти концентрацию насыщенного раствора Ag_3PO_4 по величине произведения растворимости.
32. Можно ли по измерениям произведения растворимости труднорастворимых солей определить свободную энергию Гиббса и энтальпию их растворения? Как?

Приложение 1. Предельные эквивалентные электропроводности катионов и анионов в водных растворах [Справочник по электрохимии, под ред. А.М. Сухотина. – Ленинград: Химия, 1981. – 488 с.]

Таблица 3.5

**Удельная электропроводность стандартных растворов
хлорида калия**

Концентрация, моль·л ⁻¹ *	κ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹			
	0 °C	18 °C	20 °C	25 °C
0,01	0,077512	0,122269	0,127572	0,141145
0,1	0,71543	1,11919	1,16676	1,28862
1	6,5430	9,8201	10,2024	11,1733

* Стандартные растворы приготавливались, соответственно, из 0,746558, 7,43344 и 71,3828 г KCl на 1000 г раствора в вакууме.

Таблица 3.6

**Предельная эквивалентная электропроводность и коэффициент
диффузии катионов в водных растворах**

Катион	$\lambda_0 \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ ·м ² ·моль ⁻¹				$D_0 \cdot 10^9$, м ² ·с ⁻¹ , при 25 °C
	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	
H ⁺	225,0	315,0	349,8	367	9,34
H ⁺ в D ₂ O	—	—	250,1	—	6,68
Ag ⁺	33,0	54,36	69,1	180	1,65
1/3 Al ³⁺	29,0	—	63,0	—	0,56
1/2 Ba ²⁺	33,6	54,3	63,64	200	0,85
1/2 Be ²⁺	—	—	45,0	—	0,60
1/2 Ca ²⁺	30,8	51,0	59,5	187	0,79
1/2 Cd ²⁺	28,0	45,1	54,0	—	0,72
1/3 Ce ³⁺	—	—	69,8	—	0,62
1/2 Co ²⁺	28,0	45,0	54,0	—	0,72
1/3 Cr ³⁺	—	—	67,0	—	0,60
Cs ⁺	44,0	68,0	77,2	200	2,06
1/2 Cu ²⁺	28,0	45,3	56,6	—	0,75

Продолжение

Катион	$\lambda_0 \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				$D_0 \cdot 10^9, \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{\text{при } 25^\circ \text{C}}$
	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	
$1/3\text{Dy}^{3+}$	—	—	65,6	—	0,58
$1/3\text{Er}^{3+}$	—	—	65,9	—	0,59
$1/3\text{Eu}^{3+}$	—	—	67,8	—	0,60
$1/2\text{Fe}^{2+}$	28,0	44,5	53,5	—	0,71
$1/3\text{Fe}^{3+}$	—	—	68,0	—	0,60
$1/3\text{Ga}^{3+}$	—	—	65,8	—	—
$1/3\text{Gd}^{3+}$	31,9	—	67,3	—	0,60
$1/2\text{Hg}_2^{2+}$	—	—	68,6	—	0,91
$1/2\text{Hg}^{2+}$	—	—	63,6	—	0,85
$1/3\text{Ho}^{3+}$	—	—	66,3	—	0,59
$1/3\text{In}^{3+}$	—	—	53,6	—	0,48
$1/3\text{Ib}^{3+}$	32,0	—	65,2	—	0,58
K^+	40,3	64,6	73,5	200	1,962
$1/3\text{La}^{3+}$	35,0	59,2	69,7	220	0,62
Li^+	19,1	33,4	38,68	120	1,033
$1/2\text{Mg}^{2+}$	28,5	46,0	53,06	170	0,71
$1/2\text{Mn}^{2+}$	27,0	44,5	53,5	—	0,71
NH_4^+	40,3	64,0	73,7	184,3	1,968
Na^+	25,85	43,5	50,28	150	1,338
$1/3\text{Nd}^{3+}$	—	—	64,3	—	0,57
$1/2\text{Ni}^{2+}$	28,0	45,0	54,0	—	0,72
$1/2\text{Pb}^{2+}$	37,5	60,5	70,0	—	0,93
$1/3\text{Pr}^{3+}$	—	—	65,4	—	0,58
$1/2\text{Ra}^{2+}$	33,0	56,6	66,8	—	0,894
Rb^+	43,5	67,5	77,5	—	2,060

Продолжение

Катион	$\lambda_0 \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				$D_0 \cdot 10^9, \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{\text{моль}}$, при 25 °C
	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	
$1/3 \text{Sc}^{3+}$	—	—	64,7	—	0,58
$1/3 \text{Sm}^{3+}$	32,0	—	65,8	—	0,59
$1/2 \text{Sr}^{2+}$	31,0	51,0	59,5	—	0,79
Tl^+	43,3	66,0	74,9	—	2,00
$1/3 \text{Tm}^{3+}$	—	—	65,4	—	0,58
$1/2 \text{Zn}^{2+}$	28,0	45,0	53,5	93,2 (50 °C)	0,71
CH_3NH_3^+	30,6	—	58,7	150,0 (90 °C)	1,56
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	23,1	—	51,9	125,7 (90 °C)	1,38
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	19,9	—	47,25	112,9 (90 °C)	1,26
$(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)^+$	—	—	34,65	—	0,92
$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3^+$	—	—	42,2	—	1,12

Таблица 3.7

Предельная эквивалентная электропроводность и коэффициент диффузии анионов в водных растворах

Анион	$\lambda_0 \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				$D_0 \cdot 10^9, \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{\text{моль}}$, при 25 °C
	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	
OH^-	105	174	199,2	446	5,28
OD^-	—	—	119,0	—	3,18
AsO_4H_2^-	—	—	34,0	—	0,91
Br^-	43,1	67,6	78,4	124,8 (50 °C)	2,09
BrO_3^-	31,0	49,0	55,8	155	1,49
CN^-	—	—	78,0	—	2,08
$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	36,0	60,5	69,3	—	0,93
CO_3H^-	—	—	44,5	—	1,19
Cl^-	41,4	65,5	76,3	207	2,04
ClO_2^-	—	—	52,0	—	1,39

Продолжение

Анион	$\lambda_0 \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				$D_0 \cdot 10^9, \frac{\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{\text{при } 25^\circ \text{C}}$
	0 °C	18 °C	25 °C	100 °C	
ClO_3^-	36,0	55,0	64,6	172	1,72
ClO_4^-	37,3	59,1	67,4	179	1,80
$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	42,0	72,0	85,0	—	1,13
F^-	—	46,6	55,4	—	1,48
$\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	—	—	100	—	0,89
$\frac{1}{4}\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	57,5	98,0	115	272	0,74
I^-	42,0	66,5	76,9	—	2,05
IO_3^-	21,0	33,9	41,0	127	1,09
IO_4^-	—	49,0	54,5	—	1,46
$\frac{1}{2}\text{MoO}_4^{2-}$	—	—	74,5	—	0,99
MnO_4^-	36,0	53,0	62,8	—	1,68
N_3^-	—	—	69,5	—	1,86
NCO^-	—	54,8	64,6	—	1,72
NO_2^-	44,0	59,0	72,0	—	1,92
NO_3^-	40,2	61,7	71,5	189	1,9
PO_4H_2^-	—	28,0	36,0	—	0,96
$\frac{1}{2}\text{PO}_4\text{H}_2^{2-}$	—	—	57,0	—	0,76
$\frac{1}{4}\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	—	—	95,9	—	0,64
$\frac{1}{2}\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$	—	—	93,7	—	0,62
$\frac{1}{5}\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	—	—	109	—	0,58
ReO_4^-	—	46,5	54,9	—	1,47
SCN^-	41,7	56,6	66,5	—	1,78
SH^-	40,0	57,0	65,0	—	1,74
SO_3H^-	27,0	—	50,0	—	1,34
$\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}$	—	—	72	—	0,96
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	41,0	68,3	79,8	256	1,07
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	—	—	87,4	—	1,17
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	34,0	—	66,5	—	0,89
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	—	—	93,0	—	1,24
$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	—	—	86,0	—	1,15
$\frac{1}{2}\text{SeO}_4^{2-}$	—	65,0	75,7	—	1,01
$\frac{1}{2}\text{WO}_4^{2-}$	35,0	59,0	69,4	—	0,93
HCO_2^- (формиат)	—	47,0	54,6	86,0 (50 °C)	1,45
$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (оксалат)	39,0	—	73,0	213,0	0,97
CH_3CO_2^- (ацетат)	20,3	34,0	40,9	130	1,09
$\text{CH}_2\text{BrCO}_2^-$ (бромацетат)	—	—	39,2	—	1,04
$\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$ (хлорацетат)	—	—	42,2	—	1,15
$\text{CH}_2\text{FCO}_2^-$ (фторацетат)	—	—	44,4	—	1,18
$\text{CH}_2\text{ICo}_2^-$ (иодацетат)	—	—	40,6	—	1,08
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ (пропионат)	—	—	35,8	—	0,95
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ (бензоат)	17,0	—	32,4	55,0 (50 °C)	0,86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3^-$ (пикрат)	15,3	—	30,4	97,0	0,81