

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ДЕПАРТАМЕНТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Активность. Коэффициент активности. рН-метрия

Авторы:

Светлана ФРОЛОВА

6113 группа

Анатолий КИСЕЛЁВ

6113 группа



8 мая 2018 г.

1 Цели работы

1. Знакомство с потенциометрическими методами определения среднеионных коэффициентов активности электролитов и измерения pH растворов;
2. Исследование зависимости среднеионного коэффициента активности электролита от его концентрации;
3. Исследование влияния ионной силы раствора на растворимость солей;
4. Приобретение практических навыков измерения pH, оценка величины катионной ошибки стеклянного электрода.

2 Теоретическая часть

Химический потенциал компонента реального раствора:

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

где $\mu_i^0(T, p) = \mu_i(T, p_0, a_i = 1)$ - стандартный химический потенциал i -ого компонента при температуре T и давлении $p_0 = 105 \text{ Па}$. Путём нехитрых преобразований получаем первое выражение для активности:

$$a_i = \exp \left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} \right) \quad (1)$$

Из формулы 1 видно, что активность - сугубо термодинамическая величина, отражающая вклад компонента в свободную энергию Гиббса раствора:

$$G(T, p) = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i.$$

Однако размерность и величина активности зависит от используемого способа выражения концентрации - если a_x (активность при выражении концентрации как мольной доли) величина безразмерная, то a_c и a_m (для молярности и моляльности соответственно) - размерные величины, выражаются в моль/л и моль/кг. В нашей работе концентрация выражается в шкале молярности, соответственно справедлива формула:

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

Индекс c для краткости будем опускать. Активность можно представить в виде произведения концентрации c_i на коэффициент активности γ_i :

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (2)$$

Ионная сила раствора I - величина, измеряющаяся в единицах концентрации [моль/л] и равная:

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

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

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

Распределение потенциала на основе уравнения Пуассона:

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

Плотность заряда на основе распределения Больцмана:

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

В первом приближении ионы считаются точечными и $ez_i\varphi(r) \ll kT$. Распределение электрического потенциала вокруг некоторого иона в приближении теории Дебая-Хюккеля:

$$\varphi_i(r) = \frac{ez_i}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \exp -\kappa r.$$

Происходит экранировка собственного потенциала иона:

$$\varphi_i(r) = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0},$$

где κ - постоянная экранирования:

$$\kappa = \frac{1}{r_D} = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} \left(\sum_i n_i^0 z_i^2 \right)}.$$

Таким образом, добавка к энергии, обусловленная взаимодействием иона с его ионной атмосферой:

$$\Delta U = ez_i \left(\frac{\varphi - \varphi_i}{2} \right)_{r \rightarrow 0} = -\frac{e^2 z_i^2 \kappa}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0}.$$

Из описанного приближения вытекает предельный закон Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 h \sqrt{I} \quad (3)$$

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:

$$\gamma_{\pm}^{\nu_+ + \nu_-} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}.$$

Таким образом, в первом приближении теории Дебая-Хюккеля ($I < 0.01M$):

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

Во втором приближении ($I < 0.1M$) учитывается то, что центры ионов не могут приближаться друг к другу на расстояние меньше некоторого a :

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

Третье приближение рассматривает более широкий диапазон концентраций:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right).$$

Величина водородного потенциала pH определяется активностью ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (4)$$

Разность потенциалов между электродами:

$$E_X = E_0 - b \cdot pH.$$

Коэффициент активности ионов водорода:

$$\gamma_{H^+} = \frac{10^{-pH}}{c_{H^+}} = \frac{10^{\frac{(E^{st} - E_X)}{b^{st}}}}{c_{H^+}},$$

где E_0^{st} и b^{st} - величины, найденные при градуировке. Электрод - система, состоящая из нескольких фаз, на границе которых направленное движение электронов меняется на направленное движение ионов или наоборот. Индикаторный электрод - электрод, чей потенциал меняется в зависимости от pH исследуемого раствора. Ключевым элементом обоих электродов является хлорсеребряный электрод. Полуреакция для него:



Потенциал такого электрода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = \varphi_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

В качестве индикаторного электрода для ионов H^+ используется стеклянный электрод. Схема такой части электрохимической цепи:



Потенциал стеклянного электрода:

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

Приближенное выражение для водородного потенциала:

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

При объединении электродов в цепь может получиться так, что между собой контактируют растворы полуючеек различного качественного и/или количественного состава. Происходит разделение положительных и отрицательных зарядов на атомном расстоянии, что по законам электростатики приводит к возникновению скачка электрического потенциала, называемого диффузионным потенциалом.

3 Обработка результатов

3.1 Исследование влияние ионной силы на растворимость трудно-растворимой соли

В ходе опыта измерили значение электропроводности для ряда растворов, данные представлены в таблице 1:

1. Оценим вклад электропроводности CaSO_4 в присутствии солей хлорида калия и сульфата натрия:

$$x_{\text{CaSO}_4} = x - x_{\text{KCl}} - x_{\text{H}_2\text{O}}$$

В присутствии KCl : 2156,56 мкСм/см

В присутствии Na_2SO_4 : 1702,56 мкСм/см

2. Найдем концентрации ионов Ca^{2+} SO_4^{2-} в присутствие и в отсутствие других солей:

Учитывая, что $\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 59.5 \frac{\text{См}\cdot\text{см}^2}{\text{моль}}$ $\frac{1}{2}\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 79.8 \frac{\text{См}\cdot\text{см}^2}{\text{моль}}$:

$$C \cdot \lambda = x$$

Тогда :

$$C = \frac{x}{\left(\frac{1}{2}\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \frac{1}{2}\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}\right)}$$

Чтобы рассчитать произведение растворимости для начала нужно найти коэффициенты активности по формуле:

$$\lg \gamma_i = -0,51 z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.299;$$

$$\gamma_{\text{KCl}} = 0.267;$$

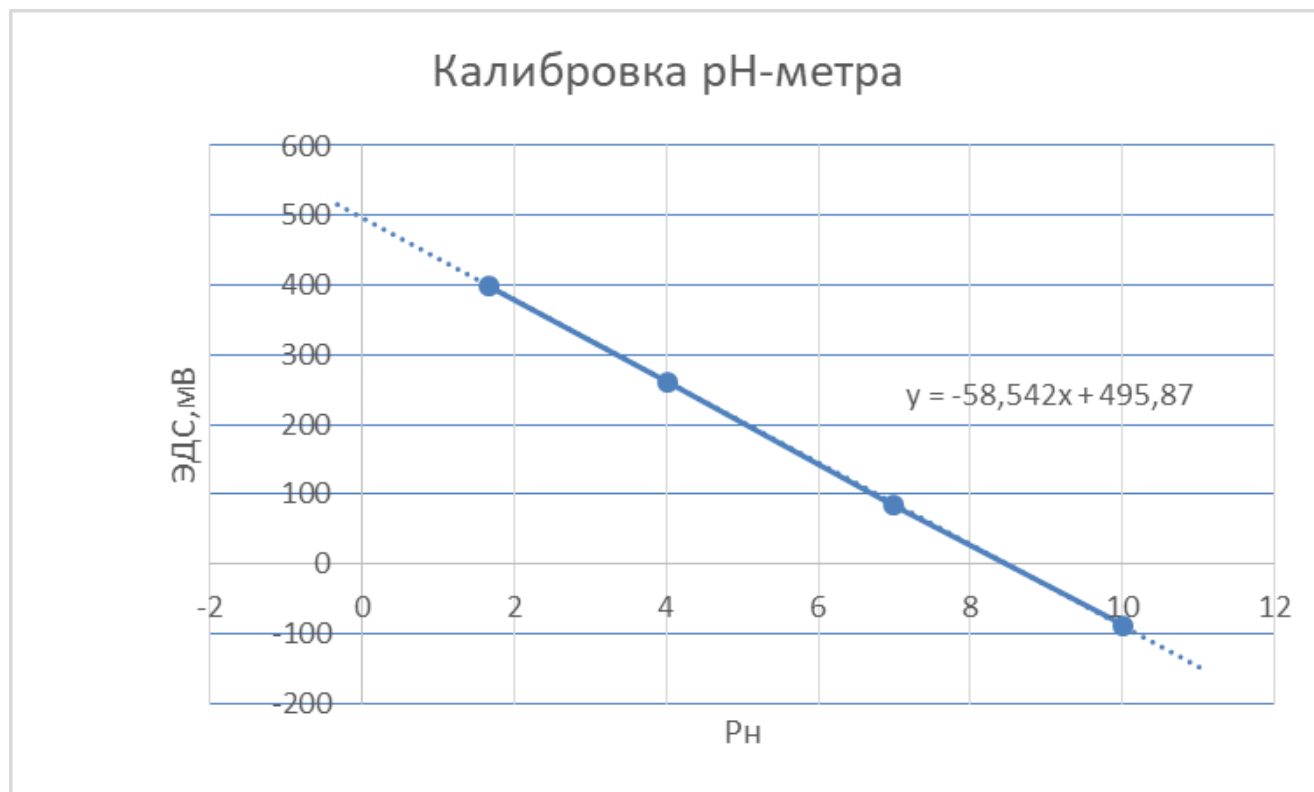
$$\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.28$$

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2.2 \cdot 10^{-5}; 1.71 \cdot 10^{-5}; 1.17 \cdot 10^{-5}$$

Сульфат натрия понижает значение ПР и ухудшает растворимость сульфата кальция в воде.

3.2 Калибровка рН-метра

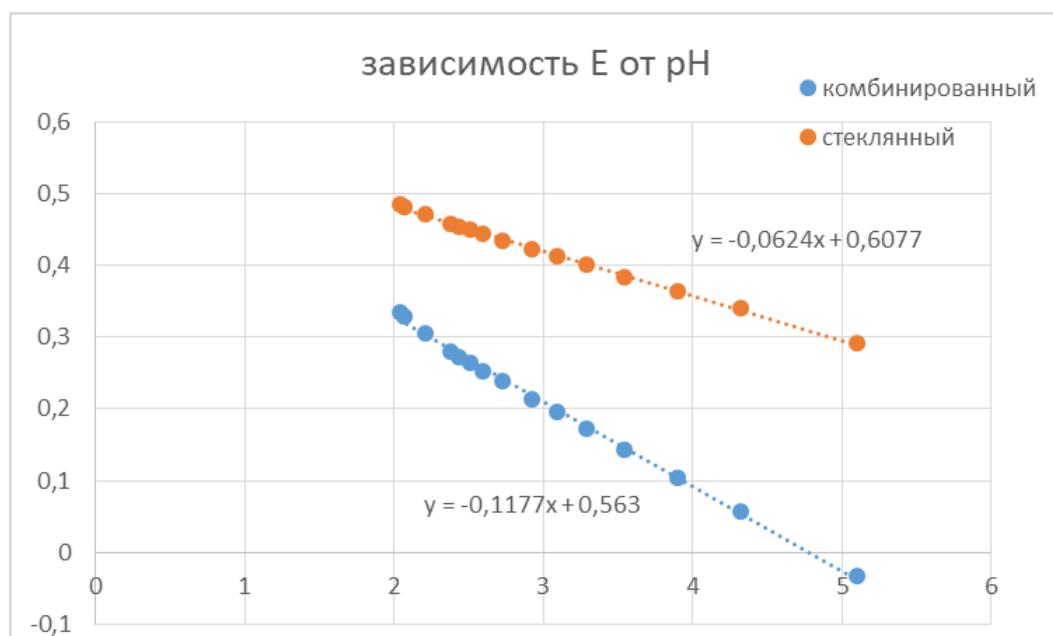
Рис. 1



3.3 Определение коэффициента активности и среднеионного коэффициента активности

1. По результатам измерений построим графики зависимости ЭДС от рН для двух электродов: комбинированного стеклянного и хлорсеребряного и электрода сравнения

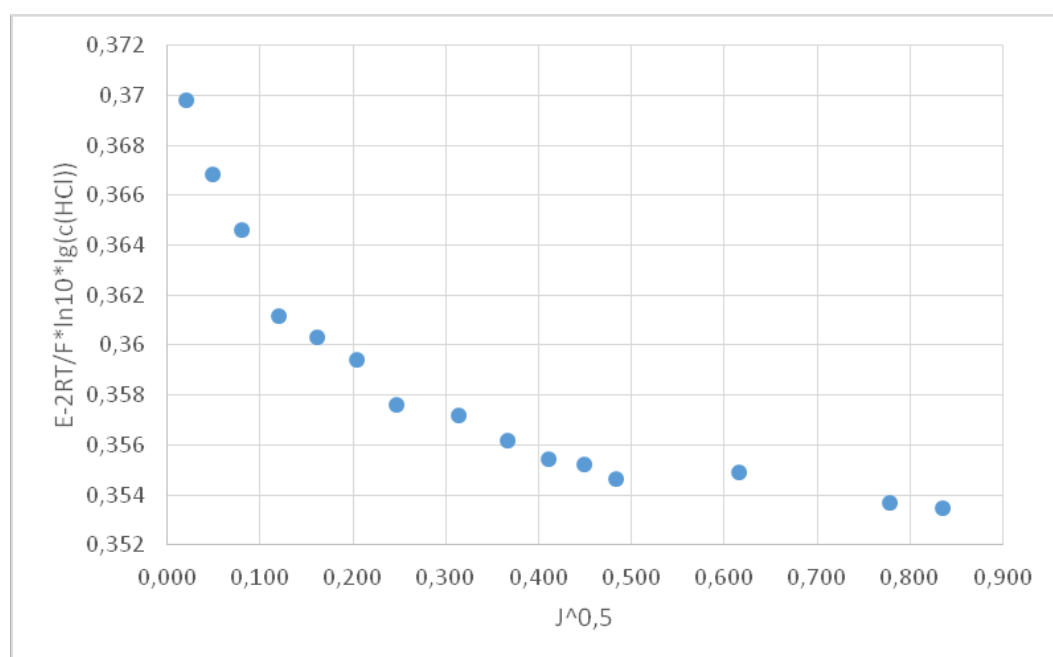
Рис. 2



Угловые коэффициенты графиков: 62,4 мВ и 117,7 мВ

2. Построим график зависимости $E - \frac{2RT}{F \cdot \ln 10 \cdot \lg C_{HCl}}$ от корня из ионной силы \sqrt{J}

Рис. 3

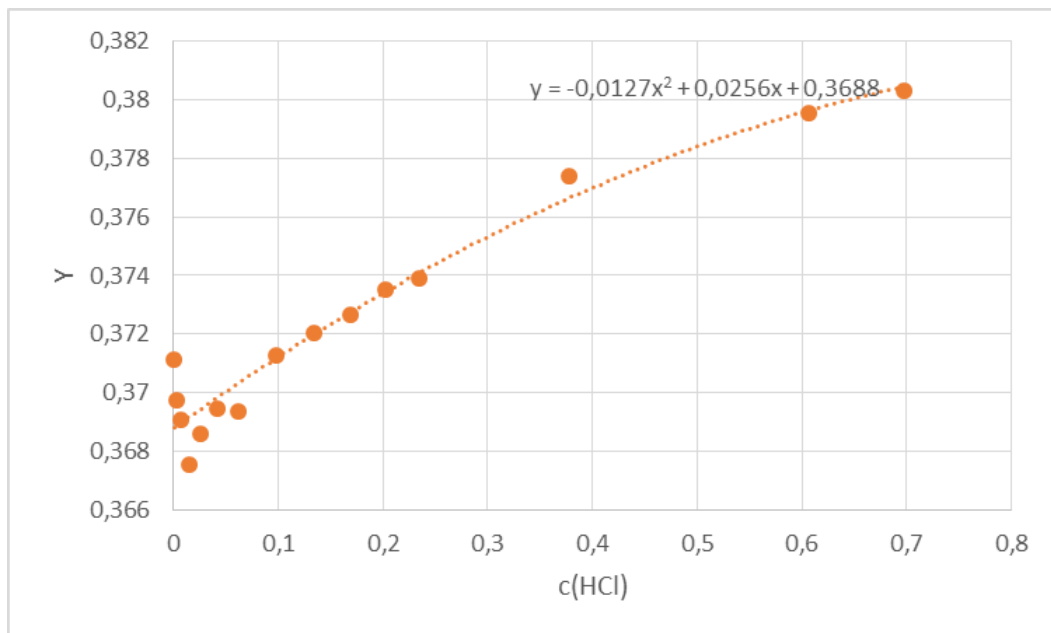


Линейной экстраполяцией графика находим $E_0 = 364.4\text{ мВ}$

Построим график зависимости

$$Y = E - 0.1183 \lg C_{\text{HCl}} + 0.059 \frac{\sqrt{C_{\text{HCl}}}}{\sqrt{1+C_{\text{HCl}}}} \text{ от } C_{\text{HCl}}$$

Рис. 4



3.4 Исследование водородной функции стеклянного электрода

Рис. 5

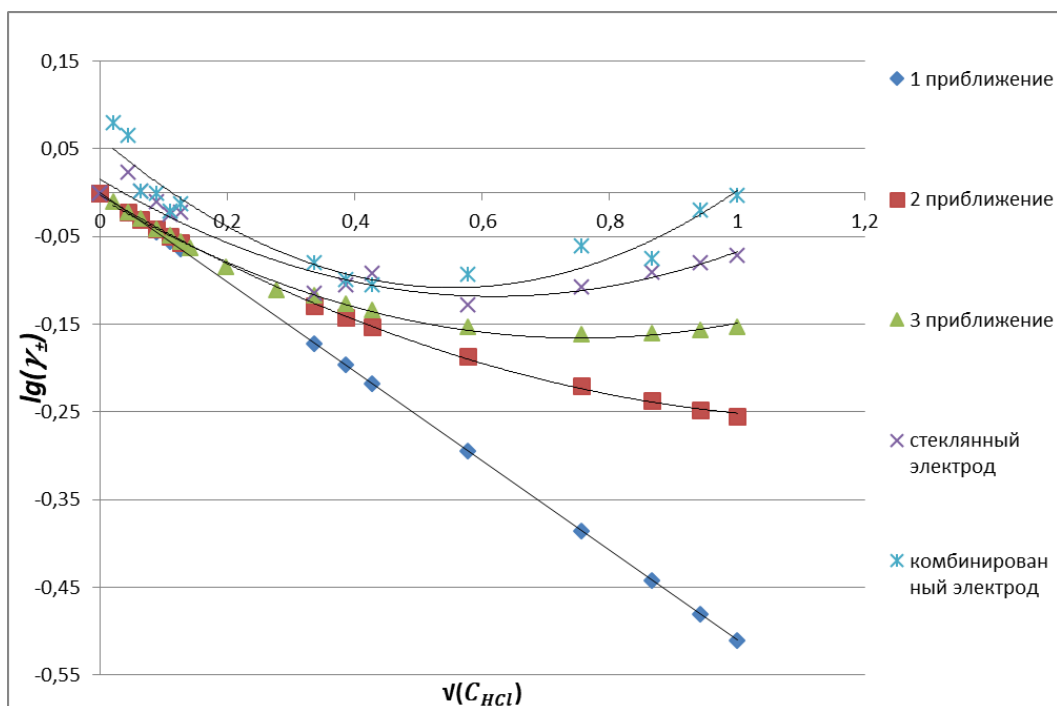


Рис. 6

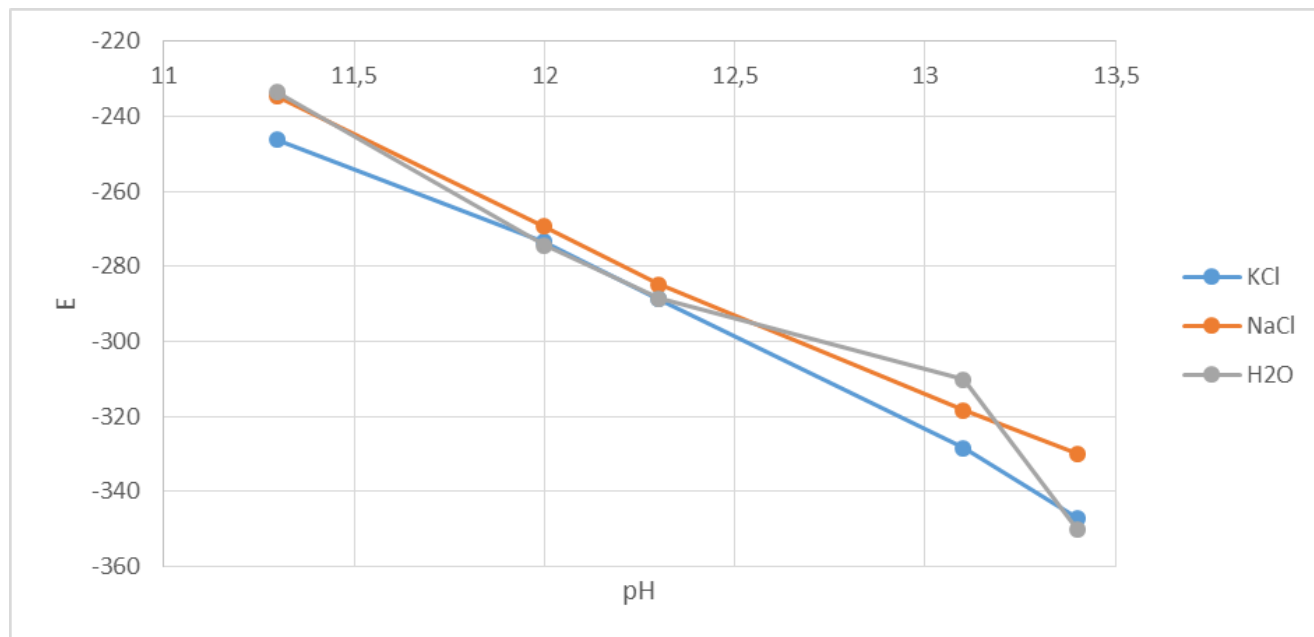
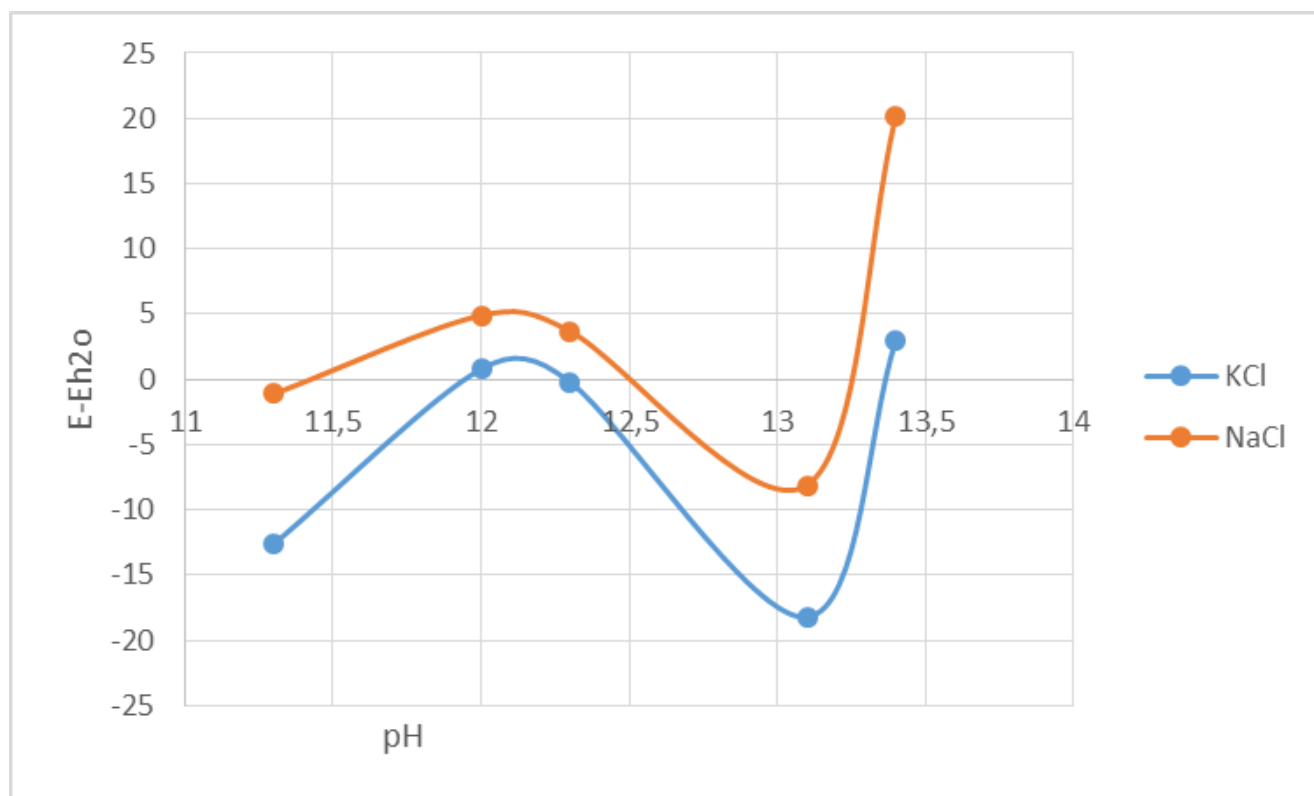


Рис. 7



4 Вывод

В ходе работы мы ознакомились с потенциометрическими методами определения среднеионных коэффициентов активности электролитов и измерения рН растворов, исследовали зависимости среднеионного коэффициента активности электролита от его концентрации, а также влияние ионной силы раствора на растворимость солей.