

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ДЕПАРТАМЕНТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

---

## Активность. Коэффициент активности. рН-метрия

---

*Авторы:*

Светлана ФРОЛОВА

6113 группа

Анатолий КИСЕЛЁВ

6113 группа



г. Долгопрудный  
2018 г.

# 1 Цели работы

1. Знакомство с потенциометрическими методами определения среднеионных коэффициентов активности электролитов и измерения рН 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 рН, 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  $\gamma_i$ :

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

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  $\gamma_i$  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  $\kappa$  - 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

Таблица 1

	[H <sub>2</sub> O]	[KCl]	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
[Ca <sup>2+</sup> ]	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-3}$
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	$7,11 \cdot 10^{-3}$
[K <sup>+</sup> ]	—	0,01	—
[Cl <sup>-</sup> ]	—	0,01	—
[Na <sup>+</sup> ]	—	—	0,02
<i>J</i>	$3,03 \cdot 10^{-2}$	0,041	0,0364

- Оценим вклад электропроводности CaSO<sub>4</sub> в присутствии солей хлорида калия и сульфата натрия:

$$\kappa_{\text{CaSO}_4} = \kappa - \kappa_{\text{KCl}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{(\text{CaSO}_4)} &= 2190 \frac{\text{мкСм}}{\text{см}} \\ \kappa_{(\text{KCl})} &= 1390 \frac{\text{мкСм}}{\text{см}} \\ \kappa_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} &= 1074 \frac{\text{мкСм}}{\text{см}} \\ \kappa_{(\text{CaSO}_4+\text{KCl})} &= 3550 \frac{\text{мкСм}}{\text{см}} \\ \kappa_{(\text{CaSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4)} &= 2780 \frac{\text{мкСм}}{\text{см}} \end{aligned}$$

В присутствии KCl : 2156,56 мкСм/см

В присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1702,56 мкСм/см

- Найдем концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в присутствии и в отсутствие других солей:

Учитывая, что  $\frac{1}{2} \lambda_{\text{Ca}^{2+}} = 59,5 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$   $\frac{1}{2} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 79,8 \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$ :

$$2 \cdot C \cdot \lambda = \kappa$$

Тогда :

$$C = \frac{\kappa}{(\lambda_{\text{Ca}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}})}$$

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

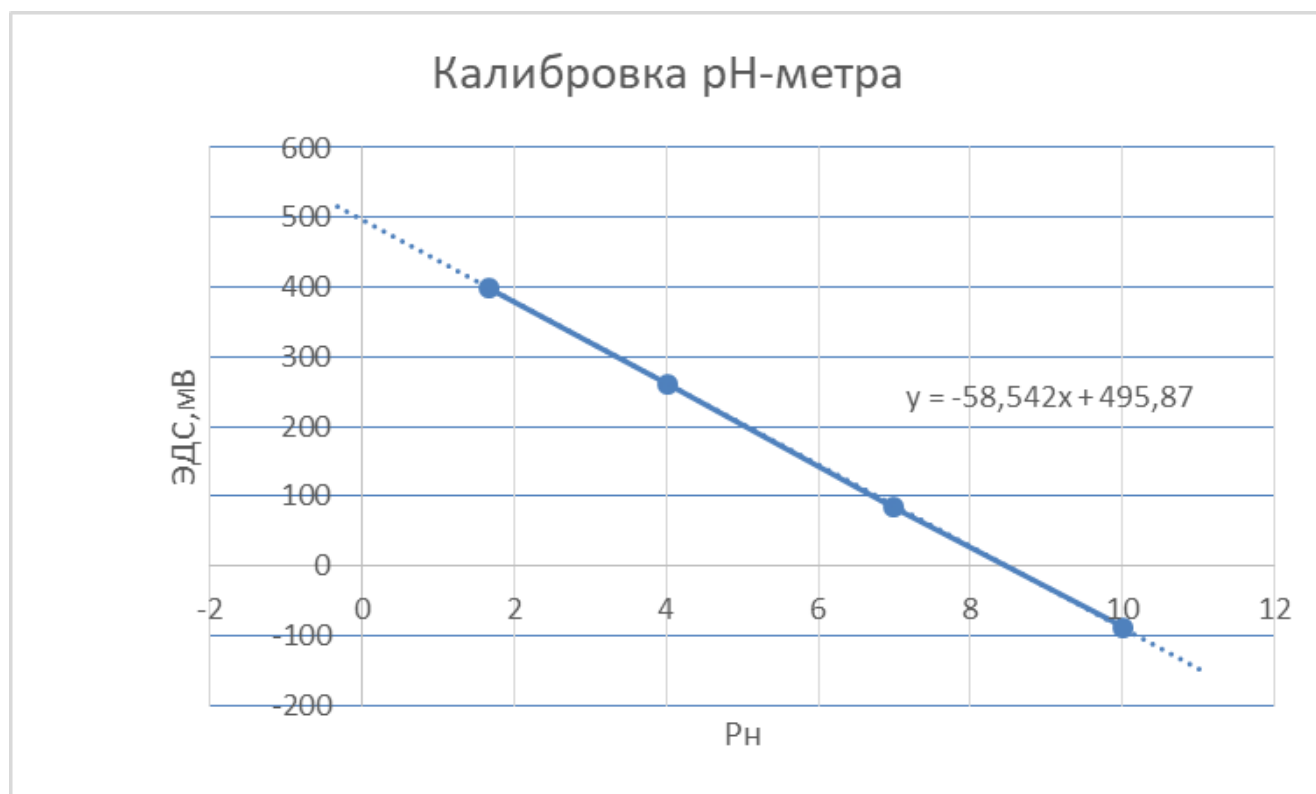
$$\lg \gamma_i = -0,51 z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,441 & \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} &= 2,5 \cdot 10^{-5}; \\ \gamma_{\text{KCl}} &= 0,387 & \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} &= 2,3 \cdot 10^{-5}; \\ \gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= 0,364 & \text{ПР}_{\text{CaSO}_4} &= 1,5 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

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

### 3.2 Калибровка рН-метра

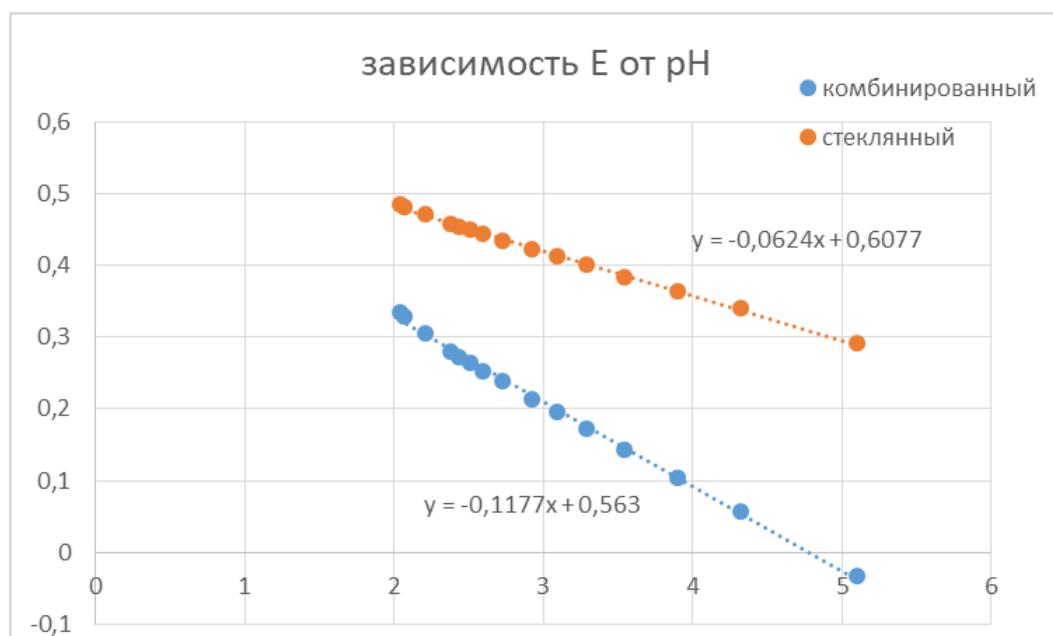
Рис. 1



### 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

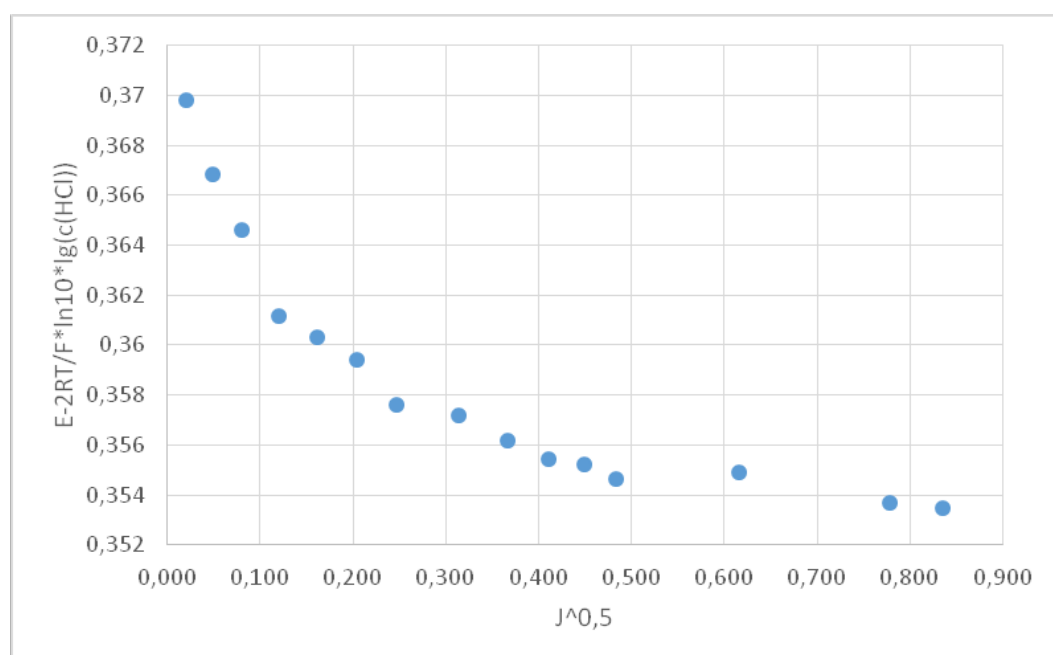
Рис. 2



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

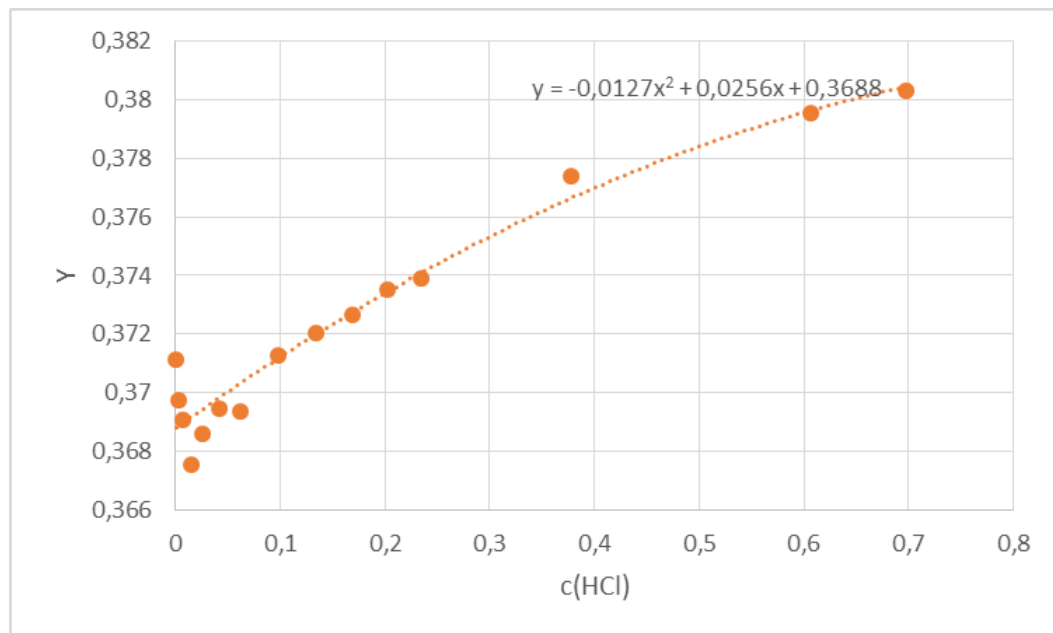


Линейной экстраполяцией графика находим  $E_0 = 364,4\text{мВ}$

Построим график зависимости

$$Y = E - 0,1183 \lg C_{HCl} + 0,059 \frac{\sqrt{C_{HCl}}}{\sqrt{1+C_{HCl}}} \text{ от } C_{HCl}$$

Рис. 4



### 3.4 Исследование водородной функции стеклянного электрода

Рис. 5

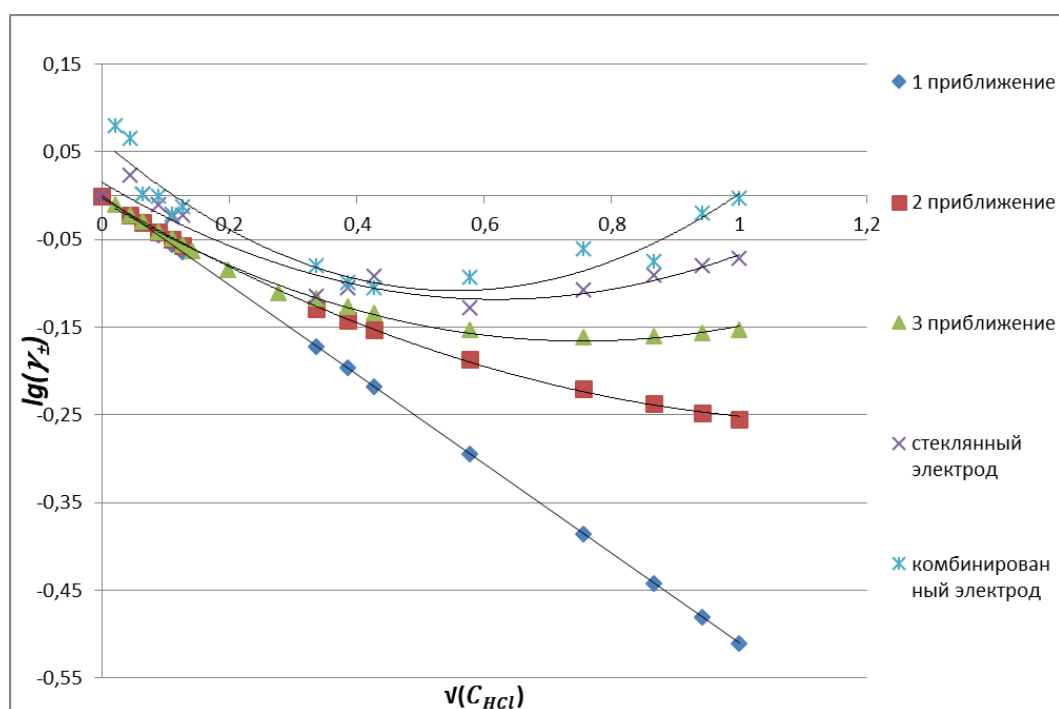




Рис. 6: Зависимость ЭДС, измеренной с помощью 1го и 2го рН-метра, от рН

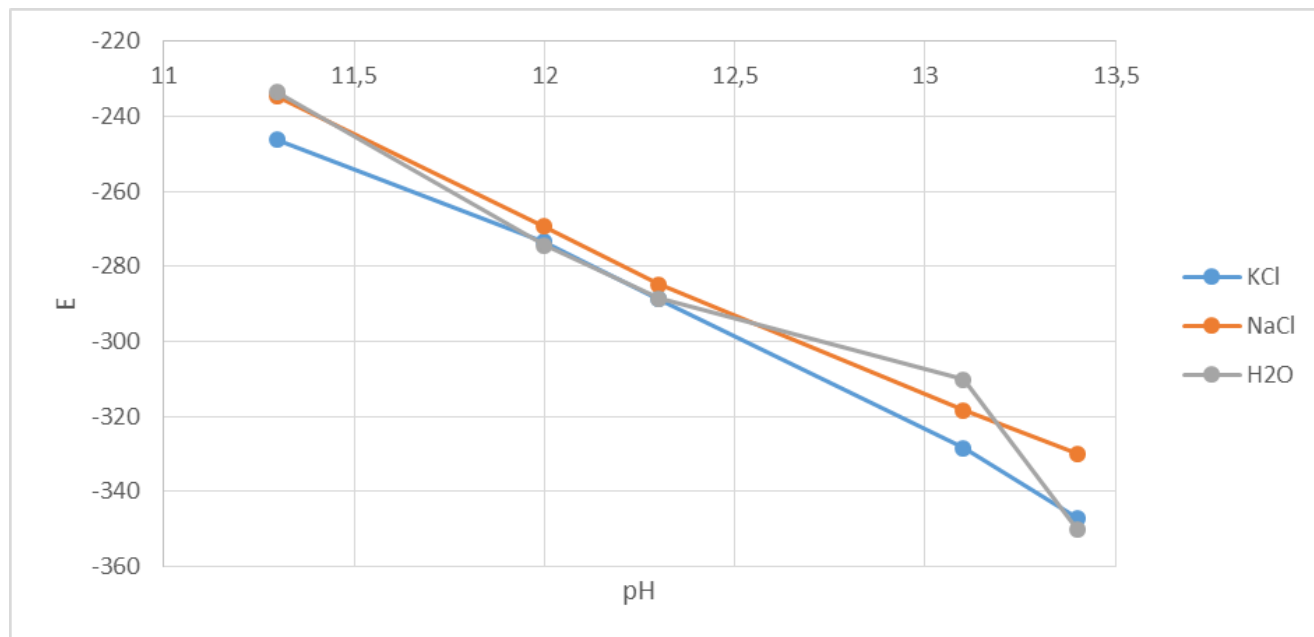
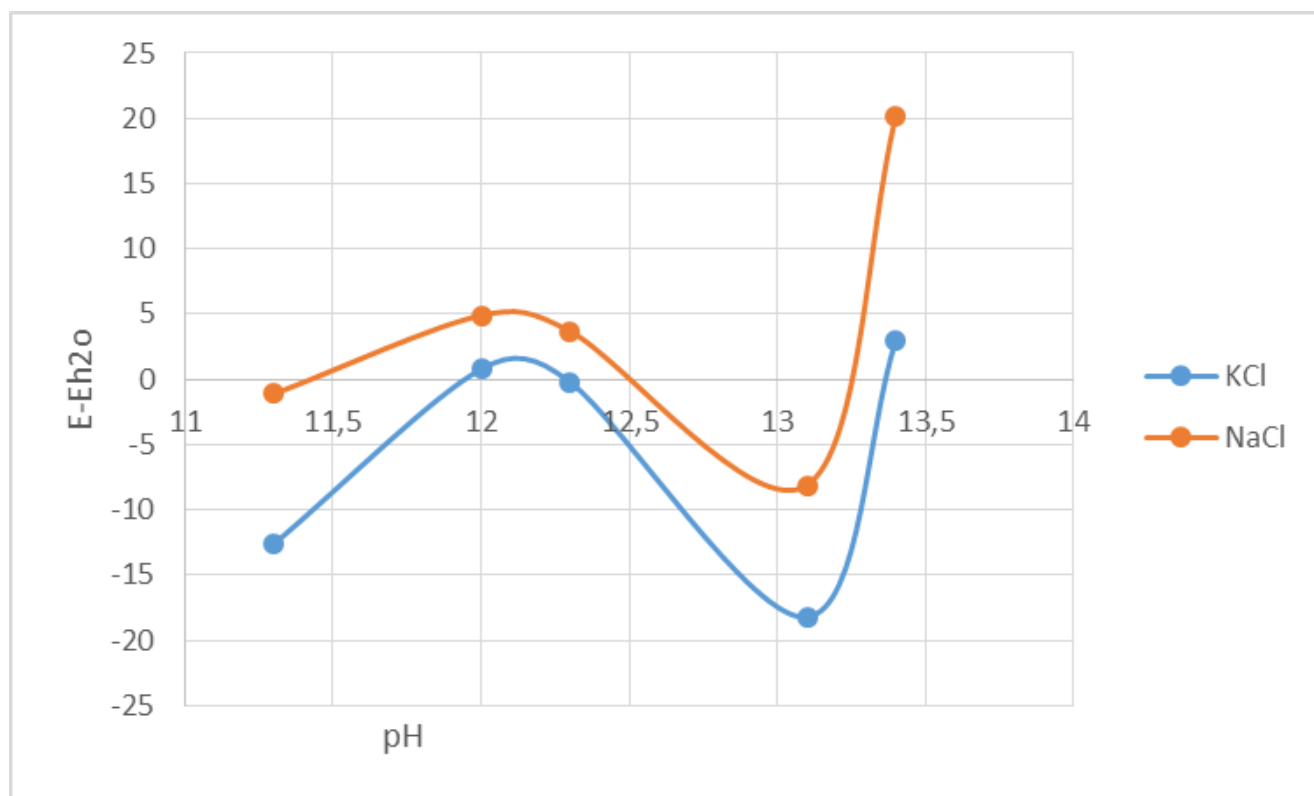


Рис. 7: Зависимость разницы ЭДС, измеренной в серии растворов с катионами и без них



## 4 Вывод

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