**Лабораторная работа 7. Определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов методом титрования**

**Цель работы:** определение активности ионов водорода в растворах сильных и слабых электролитов

**Задачи работы**

1 Определить аналитическую концентрацию соляной и уксусной кислот в растворах различной концентрации

2 Определить рН растворов электролитов и рассчитать активность ионов водорода в анализируемых растворах

**Приборы и реактивы**

1. Растворы соляной и уксусной кислот

2. Дистиллированная вода

3. Раствор фенолфталеина

4. Химические стаканы

5. Колбы

6. Пипетки

7. рН-метр

8. Установка для титрования

9. Индикаторный (стеклянный) электрод

10. Электрод сравнения (хлорсеребряный).

**Обоснование**

Метод измерения ЭДС приложим для определения коэффициентов активности $f\_{\pm }$ как сильных, так и слабых не полностью диссоциированных электролитов, у которых *a* значительно < 1.

Согласно теории Дебая-Хюккеля, сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы в растворах любой концентрации (*α* = 1). Поэтому концентрация ионов в растворах сильных электролитов равна аналитической (общей) концентрации электролита в растворе (моль/л).

В растворах слабых электролитов концентрация ионов зависит от степени диссоциации электролита. Например, в 1 М растворах одноосновных кислот сильного (*НСl*) и слабого (*СН3СООН*) электролитов аналитическое титрование покажет одинаковое содержание кислотного водорода – 1 моль/л. Однако содержание ионов водорода в этих растворах сильно различается. В 1 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации при 25°С 0,0042, поэтому концентрация ионов водорода в этом растворе, согласно уравнению $C\_{ист}=C·a$, равна $C\_{H^{+}}=C\_{кисл}·α=1·0,0042$$C\_{H^{+}}=C\_{кисл}·α=0,0042$ моль/л.

Степень диссоциаций слабого бинарного электролита определяется исходя из закона разведения Оствальда. Для разбавленного раствора α<<1 и закон разведения описывается уравнением $K\_{дис}=α^{2}·C,$ откуда

$$α=\sqrt{\frac{K\_{дис}}{C}} .$$

Тогда при 25°С для 1 М раствора *СН3СООН*:

$α=\sqrt{1,754·10^{-5}}=$$α=\sqrt{1,754·10^{-5}}=0,0042$.

Концентрацию ионов водорода в растворе слабой кислоты НА также можно вычислить, если дана общая концентрация кислоты, исходя из константы диссоциации. Из уравнения реакции диссоциации кислоты *НА ↔ Н+ + А–*, согласно закону действия масс, имеем:

$$K\_{дис}=C\_{H^{+}}·\frac{C\_{A^{-}}}{C\_{HA}}.$$

Так как степень диссоциации мала, то концентрация молекул кислоты при равновесии *С*НА фактически равна общей концентрации
кислоты *Скисл*. Из уравнения реакции диссоциации следует, что $C\_{H^{+}}=C\_{A^{-}}$, поэтому можно записать уравнение константы диссоциации в следующем виде:

$$K\_{дис}=\frac{C\_{H^{+}}^{2}}{C\_{кисл}},$$

откуда:

$$C\_{H^{+}}=\sqrt{K\_{дис}·C\_{кисл} }.$$

Так в 1 М растворе *СН3СООН* концентрация ионов водорода при25°С равна:

$C\_{H^{+}}=\sqrt{1,754·10^{-5}}=0,0042$ моль/л.

В растворах слабых электролитов из-за незначительного числа ионов в растворе не может возникнуть ионная атмосфера, поэтому электростатическое взаимодействие ионов практически отсутствует и коэффициент активности без большой ошибки может быть принят равным единице. Тогда активность ионов водорода равна их концентрации в растворе $α\_{H^{+}}≈C\_{H^{+}}$ или с учетом уравнения $C\_{ист}=C·α$, имеем:

$$α\_{H^{+}}=C\_{кисл}α.$$

В растворе соляной кислоты вследствие полной диссоциации концентрация ионов водорода равна аналитической концентрации кислоты ($C\_{H^{+}}=C\_{кисл}$) и, казалось бы, эта концентрация ионов водорода в растворе должна определять активную кислотность раствора. Однако если определять свойства 1 М раствора *НСl* или любого сильного электролита, то он ведет себя так, будто свободных ионов в растворе меньше их общего количества, что объясняется межионным взаимодействием. Поэтому активность *а*± ионов в растворе определяется уравнением ($a\_{\pm }=C\_{\pm }·f\_{\pm }$). Условно считая, что

$a\_{H^{+}}≈a\_{Cl^{-}}≈a\_{\pm }$ и $f\_{H^{+}}≈f\_{Cl^{-}}≈f\_{\pm }$, получим:

$a\_{H^{+}}=C\_{H^{+}}f\_{H^{+}}=C\_{кисл}·f\_{\pm }=1·0,809=0,809$ моль/л.

Так как в растворе соляной кислоты, которая диссоциирует на один катион и один анион ($n\_{+}=n\_{1}=1$) следует:

$C\_{H^{+}}=C\_{Cl^{-}}=C\_{\pm }=C\_{кисл}$.

В настоящее время для характеристики содержания ионов водорода в растворе используют водородный показатель - рН. Ни один из методов измерения рН – ни потенциометрический, ни индикаторный не дает значения концентрации ионов водорода, а указывает на активность водородных ионов:

$pH=-lga\_{H^{+}}$.

Величина $a\_{H^{+}}$, представляющая активность ионов водорода, равна произведению концентрации ионов водорода на коэффициент активности, следовательно,

$$pH=-lg\left(C\_{H^{+}}·f\_{H^{+}}\right).$$

Водородный показатель – характеристика условная вследствие того, что в его понятие входит активность отдельного иона (иона водорода), тогда как в растворе мы имеем ионы противоположных знаков. Изолировать же ионы одного знака невозможно, поэтому нельзя определить и активность одного иона.

Широкое распространение для массовых определений водородного показателя получает способ стандартизации его практических измерений по различным буферным растворам, имеющим постоянное значение рН. Наиболее точным методом является потенциометрический, основанный на измерении ЭДС гальванических элементов. Для этой цели пользуются так называемыми индикаторными электродами, потенциал которых зависит от активности ионов водорода в растворе. В качестве рН-индикаторных электродов могут быть использованы водородный, стеклянный, хингидронный, или сурьмяный.

Определять рН лучше всего с помощью цепей без переноса. Американское национальное бюро стандартов рекомендует использовать для этой цели цепь типа:



Измерения с такими цепями применяются для определения рН стандартов, используемых для калибровки рН-метров (приборов, применяемых для определения рН растворов).

**Порядок выполнения работы**

Для определения аналитической концентрации кислот используют растворы соляной и уксусной кислот примерно следующих нормальностей: 0,1; 0,01; 0,001.

При аналитическом определении концентрации кислот в три пронумерованные конические колбы переносят определенное количество исходного раствора, например по 5 мл приблизительно
0,1 н раствора *НСl*, добавляют 3 капли фенолфталеина и быстро титруют 0,05 н раствором щелочи до появления малинового окрашивания. Обычно при стоянии раствора окраска быстро исчезает. Это происходит вследствие нейтрализации избытка щелочи углекислым газом воздуха.

При работе с разбавленными растворами объем проб для титрования полезно увеличить объемы растворов кислот, необходимые для титрования, указаны в таблице 1. Соответственно, следует увеличить объемы колб, применяемых для титрования. Среднее значение трех параллельных титрований всех исходных растворов соляной и уксусной кислот заносят в таблице 1.

Чтобы определить активность ионов водорода (или рН растворов), составляют гальваническую цепь из индикаторного (стеклянного или хингидронного) электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного или каломельного) с устойчивым хорошо известным электродным потенциалом.

Перед работой нужно ознакомиться с методикой потенциометрического определения рН растворов. В данной работе в качестве индикаторного электрода удобнее применять стеклянный, а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный и пользоваться рН-метром рН-121.

Наливают в стаканчик 15–20 мл исходного раствора, составляют гальванический элемент, который подключают к измерительному прибору, и определяют рН раствора.

Затем в чистый стаканчик наливают следующий раствор
(15–20 мл), электроды промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой. Снова измеряют рН и т.д. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Таблица 1 – Определение аналитической концентрации и активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Электролит | *НСl* | *СН3СООН* | *НСl* | *СН3СООН* | *НСl* | *СН3СООН* |
| Приблизительная концентрация растворов кислот, н | 0,1 | 0,1 | 0,01 | 0,01 | 0,001 | 0,001 |
| Объемы растворов кислот, необходимые для титрования, мл | 5 | 5 | 20 | 20 | 50 | 50 |
| Объемы 0,05 н раствора *NaOH*, пошедшие на титрование, *V* мл (среднее значение) |  |  |  |  |  |  |
| Аналитическая концентрация кислот *С*, моль/л |  |  |  |  |  |  |
| рН |  |  |  |  |  |  |
| Активность ионов водорода, $a\_{H^{+}}$$a\_{H^{+}}$ |  |  |  |  |  |  |
| Коэффициент активности $f\_{H^{+}}$$f\_{H^{+}}$ |  |  |  |  |  |  |
| Коэффициент активности $f\_{H^{+}}$, вычисленный по предельному закону Дебая-Хюккеля |  |  |  |  |  |  |
| Концентрация ионов водорода в растворе *СН3СООН* (рассчитанная) |  |  |  |  |  |  |

**Задания:**

1 Заполнить таблицу 1. Рассчитать аналитическую концентрацию растворов кислот по уравнению:

$$C\_{кисл}·V\_{кисл}=C\_{щел}·V\_{щел}.$$

2 Указать, с помощью какого индикаторного электрода проводилось определение рН растворов кислот. Назвать электрод сравнения и записать электрохимическую схему гальванического элемента

3 Исходя из значений рН, рассчитать активность и коэффициент активности ионов водорода в растворах соляной и уксусной кислот. Сделать вывод, как изменяется $f\_{H^{+}}$ с разбавлением раствора *НСl*. Рассчитать $f\_{H^{+}}$ в растворах *НСl* по ПЗДГ и сопоставить эти значения с экспериментальными

4 Рассчитать концентрацию ионов *Н+* в растворах *СН3СООН* различной концентрации по уравнению $C\_{H^{+}}=\sqrt{K\_{дис}·C\_{кисл}}$. Сопоставить концентрацию и активность ионов водорода в растворах *СН3СООН*; сделать вывод о величине коэффициента активности. Сопоставить активность ионов водорода в растворах сильной (*НСl*) и слабой (*СНзСООН*) кислот с их аналитической концентрацией. Сделать вывод по итогам эксперимента и результатам расчета.