

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет естественных наук

**ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Определение констант диссоциации слабой двухосновной кислоты
методом потенциометрического титрования**

Учебно-методическое пособие

Новосибирск
2017

ББК Г5я73-1
УДК 544(075)
П 691

Практикум по физической химии. Определение констант диссоциации слабой двухосновной кислоты методом потенциометрического титрования: Учебно-методическое пособие / О. В. Нецкина; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2017. 12 с.

Методическое пособие содержит описание лабораторной работы, выполняемой в практикуме по химической термодинамике.

Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Составитель

канд. хим. наук, О. В. Нецкина

Рецензент

канд. хим. наук В. А. Рогов

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

© Новосибирский государственный
университет, 2017

© О. В. Нецкина, 2017

1. Потенциметрическое титрование, как метод определения констант диссоциации слабой двухосновной кислоты

Потенциметрическое титрование слабых двухосновных кислот H_2A применяется, как для прецизионного определения их концентраций, так и для изучения равновесий в растворах. Двухосновные слабые кислоты диссоциируют ступенчато.



Константа диссоциации по первой ступени значительно больше константы диссоциации по второй ступени ($K_1 \gg K_2$). По этой причине нейтрализация H_2A щелочами протекает с образованием кислых, а затем средних (нормальных) солей и на кривой титрования обнаруживаются две точки эквивалентности (рис. 1).

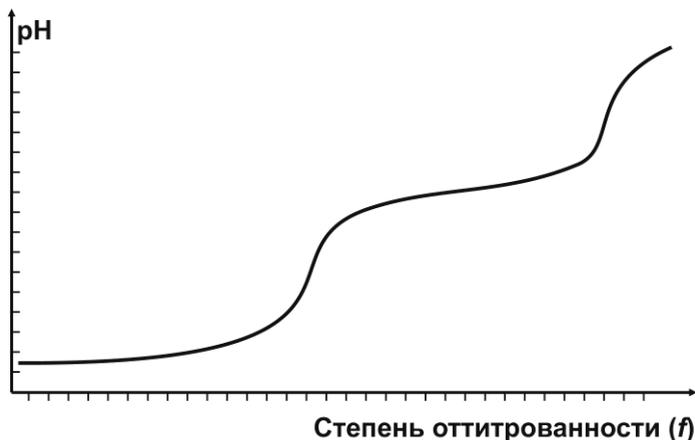


Рис. 1. Типичная кривая титрования 0,1 М раствора слабой двухосновной кислоты 0,1 М раствором сильного основания

Формально кривую титрования двухосновных кислот H_2A можно описать с учётом следующих соотношений:

1. Уравнение материального баланса:

$$C_0 = [H_2A]_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}].$$

2. Уравнение электронейтральности при титровании H_2A сильным основанием (например, $NaOH$):

$$[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - [HA^-] - 2 \cdot [A^{2-}] = 0,$$

$$B = [Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = [HA^-] + 2 \cdot [A^{2-}],$$

где $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$.

3. Выражения для констант диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA^-]},$$

$$K_\Sigma = \frac{[H^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]} = K_1 \cdot K_2.$$

4. Уравнение для определения степени оттитрованности слабой двухосновной кислоты с учётом концентрации натрия из уравнения электронейтральности:

$$f = \frac{[Na^+]}{C_0} = \frac{[HA^-] + 2 \cdot [A^{2-}] - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}{C_0},$$

где степень оттитрованности выражается отношением количества добавленного титранта к исходному количеству титруемого вещества при незначительном изменении объёма.

Пуём последующих математических преобразований с учётом констант диссоциации слабой двухосновной кислоты получаем уравнение прямой, описывающей титрование слабой двухосновной кислоты:

$$\frac{[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{C_0} = \frac{B}{C_0} = \frac{[HA^-] + 2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]},$$

$$\frac{C_0}{B} = \frac{[H_2A] + \frac{K_1 \cdot [H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2A]}{[H^+]^2}}{\frac{K_1 \cdot [H_2A]}{[H^+]} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2A]}{[H^+]^2}},$$

$$\frac{C_0}{B} = \frac{\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}}{\frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}},$$

$$\frac{C_0}{B} = \frac{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot [H^+] + 2 \cdot K_1 \cdot K_2},$$

$$\frac{C_0}{B} \cdot K_1 \cdot [H^+] + \frac{C_0}{B} \cdot 2 \cdot K_1 \cdot K_2 - [H^+]^2 - K_1 \cdot [H^+] - K_1 \cdot K_2 = 0,$$

$$K_1 \cdot [H^+] \cdot \left(\frac{C_0}{B} - 1 \right) + K_1 \cdot K_2 \cdot \left(2 \cdot \frac{C_0}{B} - 1 \right) - [H^+]^2 = 0,$$

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot [H^+] \cdot \left(\frac{C_0}{B} - 1 \right) + K_1 \cdot K_2 \cdot \left(2 \cdot \frac{C_0}{B} - 1 \right),$$

$$\frac{[H^+]^2}{\left(2 \cdot \frac{C_0}{B} - 1 \right)} = K_1 \cdot \frac{[H^+] \cdot \left(\frac{C_0}{B} - 1 \right)}{\left(2 \cdot \frac{C_0}{B} - 1 \right)} + K_1 \cdot K_2.$$

Определяемое при титровании двухосновной кислоты значение рН является активностью ионов водорода в водном растворе, поэтому последнее уравнение приобретает следующий вид:

$$\frac{a_{H^+}^2}{2C_0/B - 1} = K_1 \cdot \frac{a_{H^+} \cdot C_0/B - 1}{2C_0/B - 1} + K_1 \cdot K_2.$$

Это выражение можно представить, в форме

$$y = bx + a,$$

$$\text{где } y = \frac{a_{H^+}^2}{2C_0/B - 1}, \quad x = \frac{a_{H^+} \cdot C_0/B - 1}{2C_0/B - 1}, \quad b = K_1, \quad a = K_1 \cdot K_2.$$

Видно, что константы диссоциации K_1 и K_2 могут быть найдены из данных полученных при титровании двухосновных кислот, если представить их в виде предложенном выше. Если построенная зависимость оказывается не прямолинейной, то для определения констант диссоциации можно использовать следующие приближения:

– произведение констант ($K_1 \cdot K_2$), можно найти по отрезку, отсекаемому графиком на оси Y в точке $x = 0$, где $\frac{a_{H^+} \cdot C_0/B - 1}{2C_0/B - 1} = 0$.

– константа K_1 может быть найдена по наклону графика на линейном участке уравнения $y = bx + a$.

2. Работа П-4. Потенциометрическое определение констант диссоциации щавелевой кислоты

Целью работы является определение констант диссоциации щавелевой кислоты методом потенциометрического титрования.

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- мерная колба на 100 мл – 1 шт.;
- мерная колба на 1 л – 2 шт.;
- лабораторный стакан на 250 мл – 1 шт.;
- пипетка на 10 мл с делениями – 1 шт.;
- аналитические весы с разрешением 0,1 мг;
- автотитратор потенциометрический АТП-02 (или 848 Titrino, Titration G20 и др.);
- 0,025 М раствор щавелевой кислоты в мерной колбе на 100 мл;
- 0,1 М раствор гидроксида натрия в мерной колбе на 1 л;
- 0,1 М раствор соляной кислоты в мерной колбе на 1 л;
- дегазированная дистиллированная вода;
- герметизирующая лента Parafilm – 5 см;
- фильтровальная бумага/бумажные салфетки;
- хромовая смесь;
- резиновые перчатки.

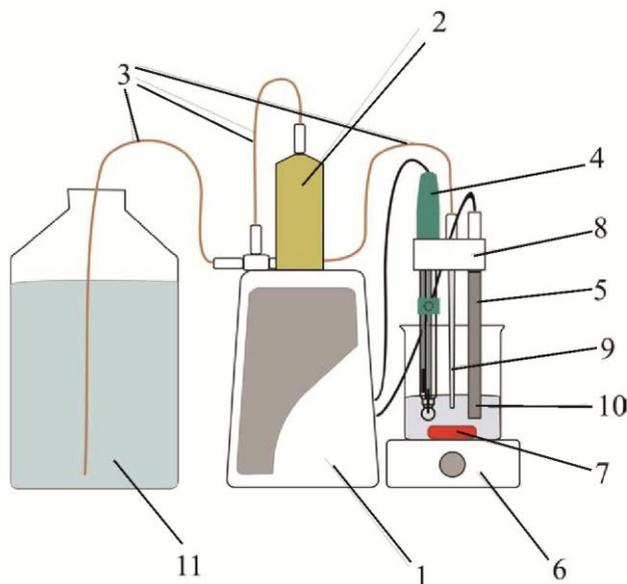


Рис. 2. Принципиальная схема автоматического потенциометрического титратора: 1 – блок титрования, 2 – бюретка, 3 – жидкостной тракт, 4 – комбинированный электрод, 5 –термометр сопротивления, 6 – магнитная мешалка, 7 – якорёк магнитной мешалки, 8 – штатив, 9 – носик жидкостного тракта, 10 – стакан с пробой, 11 – бутылка с титрантом

Порядок подготовки к выполнению работы

Все работы проводят в резиновых перчатках. Перед выполнением лабораторной работы необходимо убедиться, что вся лабораторная посуда чистая. Если присутствуют загрязнения, её следует промыть хромовой смесью и затем многократно ополоснуть дистиллированной водой, высушить.

Для удаления CO_2 из дистиллированной воды, используемой для приготовления водных растворов кислоты и щёлочи, её следует прокипятить в течение 10 минут и охладить до комнатной температуры.

До начала работы в мерной колбе на 1 л лаборант готовит 0,1 М водный раствор гидроксида натрия из его насыщенного раствора, в котором не растворяются карбонаты натрия, образующиеся при

хранении реактива. Для определения точной концентрации щёлочи проводят титрование соляной кислотой.

В мерной колбе на 1 л студенты готовят 0,1 М водный раствор соляной кислоты из стандарт-титра. В мерной колбе на 100 мл готовят 0,025 М водный раствор щавелевой кислоты.

Перед началом работы необходимо проверить работоспособность приборов: автотитратора потенциометрического АТП-02 (рис. 2) и аналитических весов. Включить автотитратор, запустить на компьютере программу “Titrate-5.0” и выбрать методику «Кислотно-основное титрование». Заполнить автотитратор водным раствором щёлочи.

Порядок проведения измерений

1. В лабораторный стакан налить 100 мл раствора щавелевой кислоты и поместить туда якорёк. Стакан поставить на магнитную мешалку автотитратора и погрузить в него датчик температуры и комбинированный стеклянный электрод, предварительно открыв заливочное отверстие. Установить на штативе дозатор автотитратора таким образом, чтобы он не касался жидкости при добавлении щёлочи в ходе титрования.
2. Во вкладке методики «Кислотно-основное титрование» нажать кнопку «Пуск». Процесс титрования проходит в автоматическом режиме. При этом на графике отображаются результаты титрования, как в координатах «Потенциал электрода (мВ) – Объём титранта (мл)», так и в координатах «Производная потенциала электрода (мВ/мл) – Объём титранта (мл)».
3. По завершении титрования нажать кнопку «Стоп». Извлечь электрод из раствора и промыть его дистиллированной водой. Закрыть заливочное отверстие и погрузить электрод в дистиллированную воду.
4. После выполнения эксперимента дозирующее устройство автотитратора промыть дистиллированной водой. Все растворы слить. Лабораторную посуду промыть хромовой смесью и многократно ополоснуть дистиллированной водой.

Обработка данных

Для обработки полученных данных во вкладке методики «Кислот-но-основное титрование» выполнить операцию сохранения результатов эксперимента с расширением .txt.

Загрузить данные в программу Origin. Построить график зависимости $\frac{a_{H^+}^2}{2C_0/B - 1}$ от $\frac{a_{H^+} \cdot C_0/B - 1}{2C_0/B - 1}$.

По отрезку, отсекаемому на оси Y, определить величину произведения констант диссоциации щавелевой кислоты $K_1 \cdot K_2$. Найти значение K_1 как угол наклона касательной к полученному графику функции. Рассчитать значение K_2 , указать погрешности определения констант, учитывая значение среднеквадратичного отклонения.

Полученные потенциометрическим титрованием экспериментальные результаты часто имеют отклонения от литературных данных, т.к. щавелевая кислота существует в водных растворах в виде димера (рис. 3), являющегося, по сути, четырёхосновной кислотой. Образование димеров также характерно для малоновой и янтарной кислот.

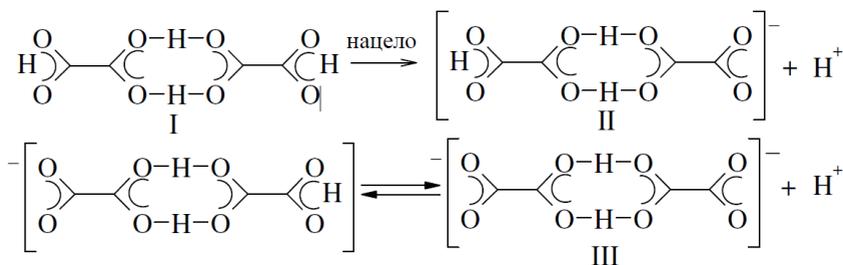


Рис. 3. Схема диссоциации димера щавелевой кислоты

Справочно:

Константы диссоциации щавелевой кислоты: $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Отчёт о работе должен содержать:

- ✓ первичные данные (расчёт концентраций растворов и результаты определения концентрации раствора гидроксида натрия);

- ✓ результаты измерения рН среды при титровании щавелевой кислоты гидроксидом натрия (график, построенный в программе Origin);
- ✓ результаты титрования, представленные в координатах линейного уравнения
$$\frac{a_{H^+}^2}{2C_0/B - 1} = K_1 \cdot \frac{a_{H^+} \cdot C_0/B - 1}{2C_0/B - 1} + K_1 \cdot K_2;$$
- ✓ значения констант диссоциации щавелевой кислоты;
- ✓ сопоставление полученных результатов с литературными данными.

Контрольные вопросы

1. Объясните вид кривой титрования слабых двухосновных кислот сильным основанием.
2. Какие допущения используют при определении констант диссоциации двухосновных кислот?
3. Принципиальная схема автоматического потенциометрического титратора.
4. Почему полученные экспериментальным путём константы диссоциации щавелевой кислоты могут отличаться от справочных данных?
5. Устройство стеклянного электрода и комбинированного стеклянного электрода.

Библиографический список

1. *Пармон В. Н.* Лекции по химической термодинамике: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2004.
2. *Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н.* Термодинамика для химиков: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 1999. Ч. 1, 2.
3. *Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н.* Термодинамика для химиков. 2-е изд. М.: Колосс, 2004.
4. *Практикум по физической химии НГУ.* Химическая термодинамика и кинетика: Учеб.-метод. пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов и др. Новосибирск: НГУ, 2013. Ч. 1. Химическая термодинамика
5. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М: Химия, 1971, 456 с.

6. *Танганов Б. Б.* Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. М: Академия Естествознания, 2009, 141 с. (<http://www.rae.ru/monographs/50>).
7. *Брагина А. И.* Потенциометрическое титрование разбавленных растворов двухосновных органических кислот в присутствии сильных электролитов. Дисс. канд. хим. наук. Краснодар. 2013.
8. *Шелудько О. Н.,* Стрижов Н. К., Брагина А. И. Диссоциация мономерных и димерных форм щавелевой кислоты в водных растворах // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. № 6, 2008. С. 1–10. (<http://fh.kubstu.ru/fams/issues/issue06/st0611.pdf>).
9. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989, 448 с.

Учебное издание

Нецкина Ольга Владимировна

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Адсорбция из растворов на твердой поверхности

Учебно-методическое пособие