

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОТОНУВАННЯ ОСНОВ БРЕНСТЕДА В РОЗЧИНАХ ФОНОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ (МЕТОД М.П. КОМАРЯ)

В.В. Мельник¹

¹Кафедра хімічної метрології, Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4,
Харків 61077, Україна.

Для проведення обчислень рівноважного складу, які мають велике значення для технології та аналітичної хімії, необхідно знати в першу чергу всі параметри, що характеризують процеси протонування слабких основ. Микола Петрович Комар запропонував потенціометричний метод дослідження процесів протонування основ Бренстеда в розчинах фонових електролітів [1].

Принципова схема дослідження процесів протонування має наступний вигляд:

1. В широкому інтервалі іонних сил вимірюють змішані константи протонування β_{Hj}^* , які є добутками термодинамічної константи протонування β_{Hj} , коефіцієнта активності непротонованої частинки f_A і величини, оберненої до коефіцієнту активності j -протонованої частинки (φ_{HjA}).

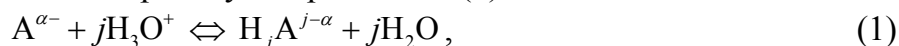
2. Підібравши необхідну функціональну залежність між змішаною константою та іонною силою, інтерполюють цю залежність і знаходять термодинамічну константу як вільний член інтерполяційної залежності. Використовуючи останню, обчислюють відношення коефіцієнтів активності.

3. Вимірюють будь-яким методом коефіцієнти активності незарядженої частинки (методом розподілу, розчинності та ін.).

4. Маючи коефіцієнти активності незарядженої частинки, послідовно розділяють відношення коефіцієнтів активності на складові і, таким чином, отримують коефіцієнти активності окремих частинок.

5. На всіх перерахованих етапах отримані результати обробляють за допомогою методів математичної статистики.

Дослідження протонування слабкої основи $A^{\alpha-}$ можна здійснити шляхом рН-потенціометричного титрування розчину солі $X_{\alpha}A$ розчином сильної кислоти НУ або титрування розчину слабкої кислоти $H_{\alpha}A$ розчином сильної основи ХОН при постійній іонній силі, яку створюють добавками солі ХУ. При відсутності процесів полімеризації та інших ускладнень враховують рівноваги (1):



де $j = 1, 2, \dots, \alpha, \alpha'$ ($\alpha' > \alpha$ для випадків утворення катіонної кислоти $H_{\alpha}A^{(\alpha'-\alpha)+}$).

Застосовуючи до рівнянь (1) закони діючих мас, збереження заряду та початкової концентрації, отримуємо систему лінійних рівнянь:

$$\sum_{j=0}^{\alpha'} (\alpha - j - \bar{n}_i) (\varphi_{HjA} \cdot I^{-j} \cdot \beta_{Hj}) \cdot h_i^j = 0, \quad (2)$$

де β_{Hj} - константа на j -му ступені протонування; $\varphi_r = f_r^{-1}$ – обернені величини коефіцієнтів активності для переходу від активностей до рівноважних концентрацій відповідних частинок; l – активність води при іонній силі даного фону; \bar{n} – функція Б'єррума, яка характеризує ступінь утворення системи

$$\bar{n}_i = \left(\varphi_H \cdot h_i - \varphi_{OH} \cdot K_w \cdot h_i^{-1} + x \cdot w_i \cdot v_i^{-1} \right) \cdot \left(A \cdot v_i^{-1} \right)^{-1} \quad (3)$$

При даній іонній силі вимірюються безпосередньо: початкова концентрація титранта (X); початкова концентрація та об'єм кислоти, що титрується (A і v), активність іонів гідрогену та об'єм титранту в i -тій точці титрування (h_i і w_i) в інтервалі 25-75% відтитрованості даного ступеня іонізації.

Беруть заздалегідь виміряні величини φ_H і $\varphi_{OH} \cdot K_w$. Ці величини – вихідні дані для розрахунків. Отриманими величинами є добутки $\beta^*_{Hj} = (\varphi_{HA} f_A^{\alpha-} l^{-j} \beta_{Hj})$, які вважалися постійними і виявилися ними при $I = \text{const}$ (табл.1). Кожний ряд добутків β^*_{Hj} включає коефіцієнт активності $\varphi_{H_{\alpha A}}$ нейтральної частинки. Активність її визначають незалежним методом, вимірюючи розподіл між водною та будь-якою іншою фазами при тих самих іонних силах і середовищах, що і при електрометричних вимірюваннях. Термодинамічні величини констант β_{Hj} отримують екстраполяцією

$$\beta_{Hj} = \lim_{I \rightarrow 0} \beta^*_{Hj}$$

Знаючи величини β_{Hj} , $\varphi_{H_{\alpha A}}$ і l , обчислюють $\varphi_{H_{jA}}$.

Для прикладу наводимо дослідження протонування о-фталат-іона на фоні NaCl. У випадку двохпротонного ліганду рівняння (2) матиме такий вигляд:

$$(\varphi_{HA} \cdot f_{A^{2-}} \cdot l^{-1} \cdot \beta_{H1}) + \frac{\bar{n}_i h_i}{\bar{n}_i - 1} (\varphi_{H_2A} \cdot f_{A^{2-}} \cdot l^2 \cdot \beta_{H2}) = \frac{2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i - 1} \cdot h_i^{-2}, \quad (4)$$

де невідомі $\beta^*_{H1} = \left(\varphi_{HA^-} \cdot f_A^{2-} \cdot l^{-1} \cdot \beta_{H1} \right)$ та $\beta^*_{H2} = \left(\varphi_{H_2A^-} \cdot f_A^{2-} \cdot l^{-2} \cdot \beta_{H2} \right)$

отримують при вирішенні рівняння (4) методом найменших квадратів.

Зміну іонної сили (ΔI) вздовж кривої титрування перевіряють за формулою:

$$\Delta I = \frac{1}{2} \left\{ \varphi_H h_i - X_i + A_i \left(\frac{4 + \beta^*_{H1} h_i}{1 + \beta^*_{H1} h_i + \beta^*_{H2} h_i^2} \right) \right\} \quad (5)$$

При $I = 0,1$ вона складає менше ніж 2% і, якщо враховувати, що точність вимірювань $p\beta_{Hj} \cong 0,01$ лог. од., то ним можна знехтувати. При $I > 0,1$ задана іонна сила практично не змінюється.

Величину φ_{H_2A} визначають, вимірюючи розчинність кислоти в сольових та безсольових розчинах.

При спільному розгляді рівнянь для розчинності H_2A отримаємо вираз для $[H_2A]_I$ при іонній силі I :

$$[H_2A]_I = \left\{ \varphi_{H_2A}(H_2A) \right\}_I = \frac{2L_1 \varphi_H h_I}{(\beta_{H1} / \beta_{H2} h^{-1} + 2)} = q_I,$$

в якому L_1 – розчинність слабкої кислоти в моль/л; β_{H1}^* та β_{H2}^* беруться із електрометричних вимірювань при даній іонній силі (I). При відсутності фонового електроліту

$$\left\{ \varphi_{H_2A}(H_2A) \right\}_0 = \frac{2L_0 - \varphi_H h}{(\beta_{H1} / \beta_{H2} \cdot h^{-1} + 2)} = q_0.$$

Вважаємо, що $\left\{ \varphi_{H_2A} \right\}_0 \equiv 1$, а φ_H розраховуємо за наближеним рівнянням

$$\text{Дебая-Хюккеля, } a = 9 \text{ \AA}, \lg \varphi_H = \frac{0.5115\sqrt{I}}{1 + 0.3291a\sqrt{I}}.$$

Іонну силу I насиченого розчину кислоти наближено обчислюємо за формулою (5). Тоді при даній іонній силі I

$$\left\{ \varphi_{H_2A} \right\}_I = \frac{\left\{ \varphi_{H_2A}(H_2A) \right\}_I}{(H_2A)_0} = \frac{q_I}{q_0}, \quad (6)$$

так як у насиченому розчині слабого електроліту $(H_2A)_I = (H_2A)_0 = \text{const}$.

У таб.2 наведені результати вимірювань φ_{H_2A} , β_{Hj}^* , їх дисперсії та їх число

вимірювань, а також значення $-\lg \beta_{Hj}^* = p\beta_{Hj}^*$, φ_{HA^-} та $\varphi_{A^{2-}}$.

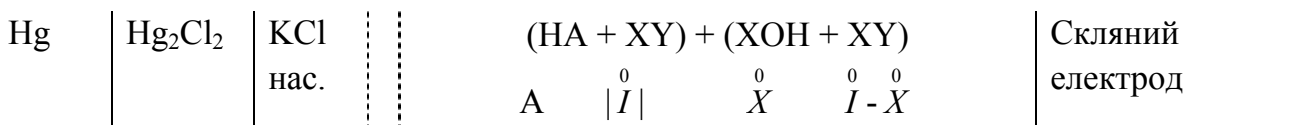
Для інтерполяційних розрахунків за експериментальними даними з урахуванням їх дисперсій будується функція залежності $p\beta_{Hj}^*$ від \sqrt{I} (аналогічно $\lg \varphi_{H_2A}$ від I). Функція з відомою нам точністю наближує експериментальні дані і будується у вигляді кінцевої суми ортогональних поліномів. Екстраполює за поліномом, що отримуємо, значно залежить від точності вимірювання величини β_{Hj}^* при малих іонних силах. Тому ми використовуємо літературні дані ($p\beta_{H1} = -5,408$ та $p\beta_{H2} = -8,358$), отримані вимірюваннями у ланцюгу без переносу.

У даному прикладі використовували двічі перегнану воду, очищену кип'ятінням від CO_2 та інших газів.

о-Фталеву кислоту готували розчиненням фталевого ангідриду (о.ч.) у воді та наступною перекристалізацією (2-3 рази) з теплої води. Чистоту перевіряли за температурою плавлення ($193^{\circ}C$), ідентичності УФ-спектрів та розчинності $\{L_0 = (8,57 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}\}$ при наступних перекристалізаціях. Розчини луку готували з насиченого розчину (NaOH).

Натрій хлорид (х.ч.) перекристалізували з води. Нейтральність розчинів солі перевіряли за феноловим червоним.

Активність іонів Гідрогену h_i обчислювали за вимірюваннями е.р.с. ланцюгу при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$:



Нуль-інструментом виступав лабораторний рН-метр чутливістю 0.1 мВ. Ланцюг градуювали перед кожним титруванням за стандартними буферними розчинами.

Для визначення розчинності L_1 гетерогенну суміш (невеликий надлишок кристалів кислоти та сольовий (або безсольовий) розчин) струшували механічно приблизно 8 годин при $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Потім розчини витримували у водяному термостаті протягом 4 годин при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Розчинність кислоти визначали титруванням стандартним розчином NaOH в присутності фенолфталеїну.

Таблиця 1

Результати титрування о-фталевої кислоти розчином NaOH

$[A]=6.015 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $[X]=1.504 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; $I=0.10$ моль/л (NaCl);

$\overset{0}{V}=25.02 \cdot 10^{-3}$ дм³; $\phi_H=1.175$; $l=0.9968$

i	$w_i \cdot 10^{-3}$	pH_i	\bar{n}_i	$\pm \Delta_i$	$\Delta I_i \cdot 10^5$
1.	2.0	2.79 ₆	0.5369	-1861	186
2.	2.3	2.82 ₅	0.5486	-2561	175
3.	2.3	2.85 ₃	0.2340	-1260	166
4.	2.9	2.87 ₉	0.5775	-1416	157
5.	3.2	2.90 ₇	0.5924	853	147
6.	3.5	2.93 ₄	0.6087	-1189	139
7.	3.8	2.96 ₆	0.6228	622	131
8.	4.1	2.94 ₄	0.6400	-17	122
9.	4.4	3.02 ₃	0.6573	-600	115
10.	4.7	3.05 ₆	0.6734	277	107
11.	5.0	3.08 ₉	0.6904	603	100
12.	5.3	3.12 ₄	0.7073	1281	94
13.	5.6	3.15 ₉	0.7252	1320	86
14.	5.9	3.19 ₈	0.7424	2598	81
15.	6.2	3.23 ₆	0.7609	2439	75
16.	6.5	3.27 ₈	0.7791	3344	70
17.	11.6	4.39 ₇	1.1706	-2361	-35
18.	11.9	4.45 ₈	1.1991	-374	-33
19.	12.9	4.52	1.2278	-205	-39
20.	12.5	4.58	1.2567	-39	-41
21.	12.8	4.63 ₈	1.2858	240	-43
22.	13.1	4.69 ₄	1.3150	202	-36

23.	13.4	4.74 ₉	1.3443	-30	-46
24.	13.7	4.79 ₉	1.3738	670	-46
25.	14.0	4.85 ₁	1.4032	577	-47
26.	14.3	4.90 ⁰	1.4328	-1049	-47
27.	14.6	4.95 ₃	1.4623	414	-48
28.	14.9	5.00 ₂	1.4920	738	-48
29.	15.2	5.05 ₁	1.5216	1098	-48
30.	15.5	5.10 ₄	1.5513	598	-46
31.	15.8	5.15 ₇	1.5810	301	-43
32.	16.1	5.21 ₂	1.6107	-189	-40
33.	16.4	5.27 ₀	1.6405	-1011	-36
34.	16.7	5.32 ₈	1.6703	-1307	-30

Нормальні рівняння:

$$34\beta_{H1}^* - 2.7751 \cdot 10^{-2} \beta_{H2}^* = 1.8528 \cdot 10^6;$$

$$-2.7751 \cdot 10^{-2} \beta_{H2}^* + 5.3156 \cdot 10^{-5} \beta_{H2}^* = 2.895 \cdot 10^{-2}$$

$$\beta_{H2}^* = 5.868 \cdot 10^7 \bar{s}_{\beta_{H2}} = 2.76 \cdot 10^5$$

Обернена матриця:

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 5.125 \cdot 10^{-2} & 26,7556 \\ 26,7556 & 3,2781 \cdot 10^4 \end{pmatrix}$$

$$\lg \beta_{H1} = 5.01_0 \quad \bar{s}_{\lg \beta_{H1}} = 3,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg \beta_{H2} = 7.76_9 \quad \bar{s}_{\lg \beta_{H2}} = 4.7 \cdot 10^{-3}$$

$$s_{\phi}^2 = 2.3 \cdot 10^6$$

Таблиця 2

Система о-фталева кислота – H₂O – NaCl

I	φ_{H_2A}	$S_{\varphi}^2 \cdot 10^6$	n	$\beta_{H_2}^* I^2 \cdot 10^{-7}$	$S_{\beta^* H_2}^2 \cdot 10^{-10}$	$-p\beta_{H_2}^*$	n	φ_A	$\beta_{H11 \cdot 1}^* \cdot 10^{-5}$	$S_{\beta^* H1}^2 \cdot 10^{-4}$	$-p\beta_{H1}^*$	φ_{HA}
0.05	0.962	10.0	3	7.76	7.3	7.91 ₁	34	2.83	1.23	25.4	5.10 ₇	0.36
0.10	0.923	10.0	3	5.87	7.6	7.76 ₀	34	3.58	1.024	11.9	5.01 ₀	1.43
0.15	0.910	-		4.82	18.3	7.68 ₃	34	4.31	0.919	34.6	4.96 ₃	-
0.20	0.878	10.0	3	4.11	11.0	7.61 ₃	34	4.87	0.824	23.2	4.91 ₆	1.557
0.30	0.835	9.5	3	3.13	7.7	7.49 ₇	28	6.08	0.690	19.7	4.83 ₉	1.64
0.40	0.796	2.0	3	2.53	14.5	7.40 ₃	33	7.18	0.630	48.9	4.79 ₉	1.77
0.50	0.778	49.0	3	2.20	7.0	7.34 ₂	34	8.06	0.538	26.6	4.73 ₁	1.79
0.60	0.743	13.0	3	2.18	10.1	7.33 ₀	35	-	0.555	37.1	4.74 ₄	1.89
0.70	0.692	41.5	3	1.25	3.4	7.09 ₆	33	-	0.427	22.9	4.62 ₁	-
0.80	0.681	13.0	4	1.37	1.4	7.13 ₆	35	11.3	0.409	7.7	4.61 ₂	1.88
0.90	0.654	13.0	3	1.27	1.3	7.10 ₄	35	-	0.394	7.51	4.59 ₅	-
1.00	0.622	28.0	3	0.981	1.9	6.99 ₂	34	14.5	0.342	12.3	4.53 ₄	1.93
1.20	0.582	11.6	3	0.893	2.2	6.95 ₁	35	14.9	0.327	16.4	4.51 ₅	1.90
1.50	0.531	33.0	4	0.654	1.5	6.81 ₆	35	18.5	0.273	15.6	4.43 ₆	-
1.70	0.492	23.0	3	0.545	0.7	6.63 ₆	35	20.6	0.245	8.1	4.38 ₉	1.97
2.00	0.415	22.7	4	0.389	0.4	6.58 ₉	35	24.3	0.192	4.9	4.28 ₃	-
2.20	0.391	7.0	3	0.324	0.3	6.51 ₁	35	-	0.183	4.2	4.26 ₂	1.97
2.50	0.329	9.0	3	0.257	0.3	6.40 ₂	35	29.1	0.159	6.6	4.20	1.81
2.70	0.317	33.0	4	0.251	0.2	6.39 ₂	35	28.8	0.151	4.2	4.17 ₆	-
3.00	0.266	21.0	4	0.144	0.1	6.15 ₀	35	-	0.133	1.7	4.12 ₄	-
3.50	0.218	19.0	4	0.135	0.1	6.13 ₀	35	-	0.111	1.9	4.04 ₁	1.60
4.00	0.174	6.0	4	0.109	0.1	6.03 ₇	35	36.4	0.092	1.2	3.96 ₄	1.31

Інтерполяційні поліноми для розрахунку:

$$p\beta_{H1}^* = - (5.389 \pm 0.022) + (1.36 \pm 0.12)\sqrt{I} - (1.001 \pm 0.022)I + (0.56 \pm 0.15)I\sqrt{I} - (0.113 \pm 0.035)I^2;$$

$$p\beta_{H2}^* = - (8.381 \pm 0.037) + (2.52 \pm 0.23)\sqrt{I} - (2.32 \pm 0.44)I + (1.470 \pm 0.032)I\sqrt{I} - (0.3 \pm 0.7)I^2;$$

$$p\varphi_{H2A} = (0.0208 \pm 0.0031) + (0.182 \pm 0.004)I.$$

Для обчислення коефіцієнта активності о-фталаг-іона при $0 < I \leq 4,0$ моль/л можна використовувати рівняння Дебая-Хюккеля у трьохпараметричній формі

$$\lg \varphi_A = \frac{4A\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}a} - b \cdot I - cI^{3/2},$$

в якому $A = 0.5115$; $B = 0.3291$; $a = 2.53$; $b = 4.6 \cdot 10^{-2}$; $c = 1.86 \cdot 10^{-2}$.

Література

[1] Комарь Н.П. Измерение параметров равновесий в растворах. Ж. аналит. химии, 1975, т.30, №3, 421-442.



Мельник Віктор Васильович, кандидат хімічних наук,
доцент.

Коло наукових інтересів: метрологія хімічного аналізу;
аналіз вод; проблеми методики викладання аналітичної
хімії; дослідження процесів протонування основ
Бренстеда.