

Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, Д.Н. Кабиров

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И
СОЛЬВАТАЦИИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ**

Учебное пособие

Иваново 2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, Д.Н. Кабиров

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И
СОЛЬВАТАЦИИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ**

Учебное пособие

Иваново 2019

УДК 544.35:536.7(07)

Усачева, Т.Р.

Потенциометрический и калориметрический методы исследования процессов комплексообразования и сольватации в неводных средах: учеб. пособие / Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, Д.Н. Кабиров; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2019.- 85 с.

В учебном пособии приведены теоретические основы потенциометрического и калориметрического методов исследования термодинамики реакций комплексообразования и сольватации реагентов в неводных средах. Представлены задания к лабораторным работам и порядок их выполнения.

Предназначено для магистрантов, обучающихся по профилю подготовки «Химия перспективных веществ и материалов», и аспирантов, обучающихся по профилям подготовки «Неорганическая химия» и «Физическая химия».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра неорганической и аналитической химии Ивановского
государственного университета;

кандидат технических наук Е.Е. Корочкина

(Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина)

© Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Кабиров Д.Н., 2019

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	5
ГЛАВА I	
1. Потенциометрический метод исследования	6
1.1. Сущность потенциометрического метода анализа	6
1.2. Факторы, влияющие на точность потенциометрических измерений	8
1.3. Виды потенциометрических измерений	11
1.4. Аппаратура для потенциометрических измерений	15
1.5. Электроды для потенциометрических измерений	21
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	28
Работа №1	28
Калибровка электродной системы Ag/Ag с жидкостным соединением (переносом)	
Работа №2	31
Определение энергий Гиббса переноса иона серебра (I)	
Работа №3	35
Определение констант устойчивости координационных соединений серебра (I) с незаряженным лигандом в бинарных растворителях	
3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	39
ГЛАВА II	
1. Калориметрические методы исследования	40
1.1. Классификация калориметров	40
1.2. Градуировка калориметра	46
1.3. Проведение и расчет опыта в калориметре с переменной температурой	48
1.4. Изотермическая калориметрия титрования	53

<i>1.5. Калориметрическая установка переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающем в режиме растворения</i>	58
<i>1.6. Примеры алгоритмов определения параметров комплексообразования в титрационной калориметрии</i>	61
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
<i>Работа №1</i>	68
<i>Программирование условий проведения эксперимента по титрованию на ТАМ III</i>	
<i>Работа №2</i>	75
<i>Калибровка калориметрической установки переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающем в режиме растворения</i>	
3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	79
ПРИЛОЖЕНИЕ	80
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	83

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для определения термодинамических характеристик сольватации и комплексообразования чаще всего используют следующие инструментальные методы: потенциометрическое титрование, ЯМР - титрование, фотометрическое титрование, калориметрия растворения и титрования, метод распределения частиц между двумя несмешивающимися фазами, метод растворимости. Каждый из этих методов имеет ограничения, обусловленные чувствительностью к особенностям исследуемых систем. Например, недостаточно высокая растворимость реагентов в растворителе и/или низкая устойчивость комплексов может стать препятствием для достижения оптимальных концентрационных условий проведения калориметрических и ЯМР экспериментов. Отсутствие на данный момент коммерчески доступных ион-селективных электродов по отношению к макроциклам и биомолекулам, а также отсутствие в некоторых системах кислотно-основных равновесий не позволит применить метод потенциометрического титрования для определения устойчивости комплексов. Таким образом, перечисленные методы взаимно дополняют друг друга, что позволяет убедиться в надежности полученных экспериментальных результатов.

ГЛАВА I

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Потенциометрический метод относится к электрохимическим методам исследования, которые основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

Потенциометрический метод используется для определения активностей (концентраций) ионов в растворах электролитов, различных констант электрохимических и химических реакций.

1.1. Сущность потенциометрического метода анализа

Потенциометрический метод основан на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов в отсутствии тока. Гальванический элемент включает в себя два электрода - индикаторный и электрод сравнения, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса, рис. 1.1) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом, рис. 1.1) [1].

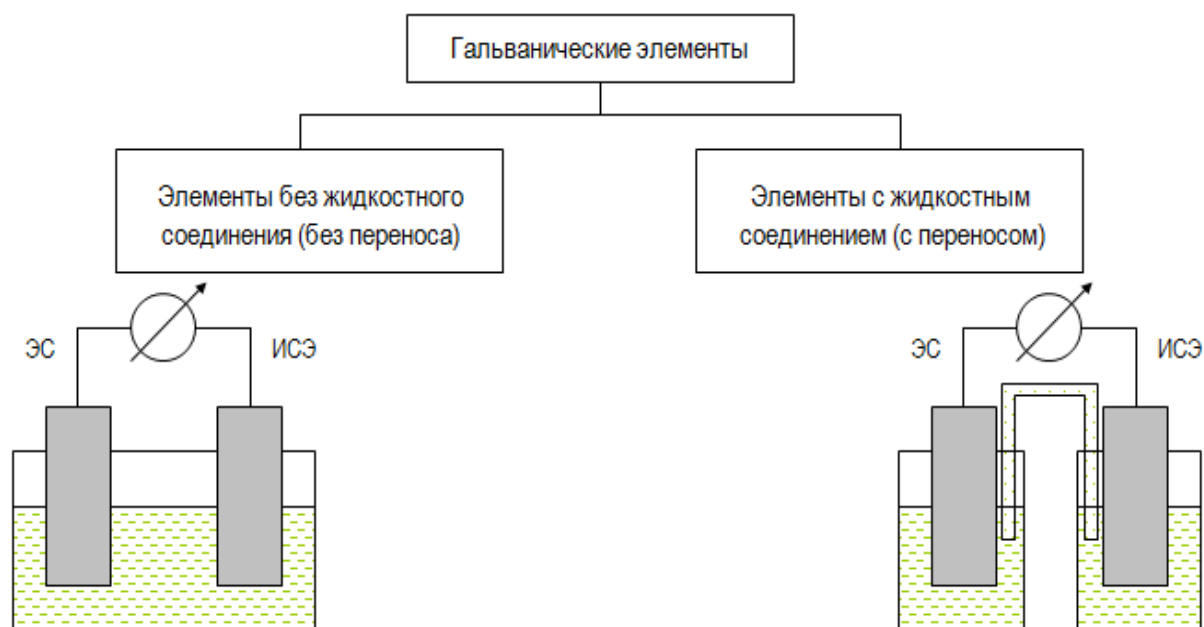


Рис. 1.1. Схемы гальванических элементов

Электродвижущая сила гальванического элемента определяется по формуле:

$$E = |E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}}|, \quad (1.1)$$

где E – электродвижущая сила (ЭДС), В;

$E_{\text{ср}}$ и $E_{\text{инд}}$ – потенциалы электродов исследуемой цепи (сравнения и индикаторного, соответственно), В.

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом на границе раздела «металл – раствор». Это явление происходит, например, при погружении металла в раствор собственной соли или индифферентного электрода из благородного металла в раствор, содержащий окислительно-восстановительную (редокс) пару:



При установлении динамического равновесия типа (1.2) или (1.3) (потенциалопределяющие реакции), т.е. при существовании сбалансированного обмена зарядами между электродом и раствором, электрод приобретает равновесный потенциал E . Зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) потенциалопределяющих компонентов редокс - систем математически выражается уравнением Нернста (1.4) [1-3]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}] \gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}] \gamma_{\text{red}}} \quad (1.4)$$

или

$$E = E^0 + (2,3RT/nF) \cdot \lg([Ox]/[Red]), \quad (1.5)$$

где E - равновесный потенциал, В;

E^0 - стандартный потенциал редокс-пары, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль К);

T - абсолютная температура, К;

F - постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль;

n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции;

a_{ox} , a_{red} - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы;

$[\text{ox}]$, $[\text{red}]$ - их молярные концентрации;

γ_{ox} , γ_{red} - коэффициенты активности.

После подстановки постоянных величин в (1.5) уравнение Нернста при 25⁰С будет иметь вид:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}} . \quad (1.6)$$

1.2. Факторы, влияющие на точность потенциометрических измерений

Потенциал электрода сравнения

Электрод сравнения включают в измерительную цепь для того, чтобы относительно его потенциала, который должен быть постоянным, измерять изменение потенциала индикаторного электрода. В каждом конкретном случае особенно важно правильно выбрать внутренний стандартный раствор (электролит, которым заполняют электрод сравнения). Универсального электролита, одинаково пригодного для всех аналитических определений, не существует. Экспериментатор может использовать для заполнения жидкостного соединения любой раствор, удовлетворяющий требованиям методики определения, только в том случае, если он имеет дело с электродом с двойным соединением. При выборе внутреннего стандартного раствора необходимо руководствоваться следующими требованиями:

1. Ионная сила внутреннего раствора должна быть значительно выше, чем ионная сила стандартных растворов и предположительно анализируемых растворов. Потенциал соединения зависит практически только от концентрации ионов внутреннего раствора, если она значительно превышает концентрацию ионов в анализируемом растворе. При выполнении этого условия существенно снижается влияние состава анализируемого раствора. Это имеет большое значение, поскольку состав внутреннего раствора экспериментатор может менять (в отличие от состава анализируемого раствора).

2. Внутренний раствор должен удовлетворять условиям эквитранспорта. Это означает, что скорость диффузии положительных и отрицательных ионов из внутреннего раствора в анализируемый раствор должна быть по возможности одинаковой. При условии равных скоростей переноса положительного и отрицательного зарядов в анализируемый раствор можно

практически свести на нет потенциал жидкостного соединения.

3. Ионы, входящие в состав внутреннего раствора, не должны взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора. Если в результате такого взаимодействия образуется нерастворимое соединение, частицы осадка могут время от времени забивать выходное отверстие соединения. Растворимые продукты взаимодействия могут быть причиной нарушения условий эквитранспорта (см. п.2).

4. Не рекомендуется использовать для заполнения такие растворы, в состав которых входит ион, существенным образом влияющий на отклик индикаторного электрода. Это условие особенно важно при определении микроколичеств вещества в небольшом объеме анализируемого раствора. В этом случае попадание посторонних примесей в анализируемый раствор значительно влияет на результаты определения.

Температура

Множитель $(2,3RT)/(n \cdot F)$ в уравнении Нернста (1.5) называется угловым коэффициентом наклона электродной функции S , т.е.:

$$S = (2,3RT)/(n \cdot F). \quad (1.7)$$

Угловой коэффициент (наклон Нернста) остается постоянным, если не меняется температура растворов в ходе потенциометрических измерений.

Ионная сила

Графическая зависимость электродного потенциала от концентрации практически представляет собой прямую линию (рис. 1.2). Однако в области высоких концентраций наблюдается некоторое отклонение от прямолинейной зависимости (рис. 1.2).

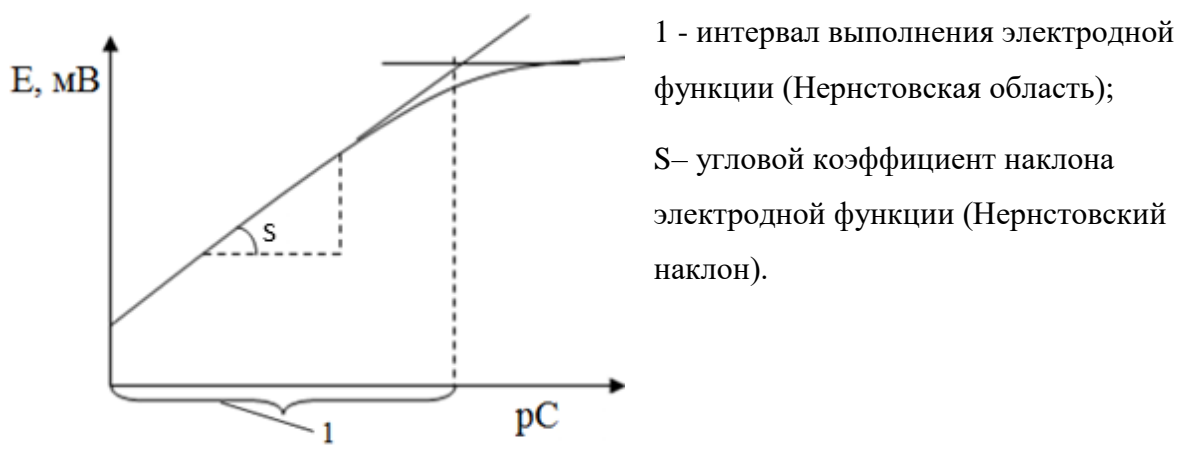


Рис. 1.2. График зависимости электродного потенциала от концентрации

Объясняется это следующим: величина потенциала, возникающего на поверхности индикаторного электрода, определяется не общей концентрацией ионов, а его эффективной концентрацией, или активностью. Вследствие того, что с увеличением концентрации механические и электрические силы между частицами начинают действовать на более коротком расстоянии, подвижность ионов снижается. Для оценки такого эффекта снижения подвижности, который является функцией ионной силы, вводится понятие эффективной концентрации. Эффективная концентрация определяется выражением:

$$a = \gamma \cdot C, \quad (1.8)$$

где a – активность;

γ - коэффициент активности;

C – концентрация.

Если коэффициент активности поддерживается постоянным, то в этом случае уравнение Нернста (1.5) принимает следующий вид:

$$E = E^0 + S \cdot \lg C,$$

где S - угловой коэффициент наклона электродной функции (1.7);

C – концентрация.

Коэффициент активности (γ) остается постоянным, если во всех анализируемых и стандартных растворах поддерживается одинаковая ионная сила. С этой целью в растворы добавляют большой избыток инертной соли (фоновый электролит).

После установления постоянной ионной силы можно получить электродную функцию (рис. 1.2) в широком диапазоне концентраций.

Требования, предъявляемые к фоновому электролиту:

1. Недопустимо, чтобы хотя бы один из ионов фоновой соли превратился в реагирующую форму.
2. Фоновый электролит должен быть хорошо растворим в исследуемых растворителях и полностью диссоциирован.
3. Оба иона фонового электролита должны обладать одинаковой подвижностью.

1.3. Виды потенциометрических измерений

Существуют два вида проведения потенциометрических измерений. В первом случае раствор для определения ЭДС цепи готовят для каждого отдельного измерения потенциала (прямая потенциометрия), во втором – один раствор титруют другим и измеряют потенциал после добавления каждой порции титранта (потенциометрическое титрование) [2, 3].

Прямая потенциометрия основана на прямом применении уравнения Нернста (1.4 – 1.6) для нахождения активности (концентрации) участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или по потенциалу соответствующего электрода. К видам прямой потенциометрии относятся метод градуировочного графика и метод стандартных добавок.

Метод градуировочного графика используется для определения концентраций ионов в анализируемых растворах, если ионы не связаны в комплекс. Метод заключается в построении графика зависимости ЭДС электродной системы от концентрации стандартных растворов с известным содержанием определяемого иона и последующим нахождением концентрации испытуемого раствора по измеренному в нем значению ЭДС электродной системы. Для этого:

– готовится серия стандартных растворов с известными активностями (a_{st}) (концентрациями, C_{st}) определяемого иона;

- последовательно измеряется ЭДС в каждом растворе;
- строится график зависимости в координатах $E(\text{мВ}) - \text{pX}$ (где $\text{pX} = -\lg a(\text{C})$);
- измеряют ЭДС системы в анализируемом растворе;
- по графику находят содержание определяемого иона в растворе.

Важной особенностью метода градуировочного графика является необходимость постоянства условий проведения калибровки и измерений. При проведении измерений следует, прежде всего, уделять внимание уравниванию температуры и ионной силы как в стандартных растворах, так и в анализируемых пробах. Несоблюдение этого условия ведет к увеличению погрешности измерений.

Метод стандартных добавок имеет преимущества, связанные с возможностью выполнения определений в многокомпонентных растворах. Он дает меньшую погрешность измерений при незначительных колебаниях ионной силы раствора и возможном, для некоторых электродов, небольшом дрейфе потенциала во время измерений.

Метод основан на определении исходной концентрации точно отмеренного количества анализируемого раствора путем измерения ЭДС электродной системы в нем до и после смешивания с точно отмеренным количеством стандартного раствора известного состава. В качестве добавляемого можно применять не только раствор, содержащий потенциалопределяющий ион, но и раствор вещества, связывающего определяемый ион пробы в недиссоциирующее соединение.

Расчет концентрации иона в анализируемом растворе ведется по формуле:

$$C_x = \Delta C(10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}, \quad (1.9)$$

где C_x – искомая концентрация;

ΔC – величина добавки;

ΔE – отклик потенциала на введение добавки ΔC ;

S – угловой коэффициент наклона электродной функции (определяется путем калибровки электродов стандартными растворами).

Метод *потенциометрического титрования* (ПТ) более производителен и в меньшей степени подвержен влиянию случайных ошибок. Он позволяет проводить титрование в мутных и окрашенных растворах, отдельно определять компоненты смеси, получать точные данные даже в присутствии мешающих ионов, при условии, что титрант селективно реагирует с определяемым веществом.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности (ТЭ) по результатам потенциометрических измерений. Измерение ЭДС электрохимической ячейки необходимо проводить в условиях выполнения уравнения Нернста (1.4 - 1.6), то есть потенциалы электродов должны быть равновесными. Для этого необходимо обеспечить отсутствие протекания тока в цепи с измерительной ячейкой во избежание поляризации электродов и искажения результатов.

Индикация ТЭ проводится по резкому скачку величины измеряемой ЭДС (рис. 1.3), которая меняется благодаря изменению равновесного потенциала индикаторного электрода в результате химической реакции с участием потенциалоопределяющего компонента. Величина скачка связана с заменой одной потенциалоопределяющей реакции, протекающей до точки эквивалентности, на другую после ее достижения.

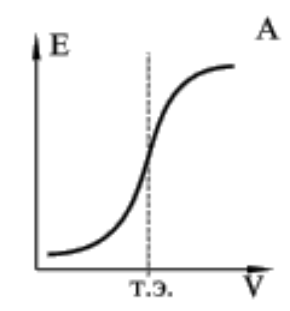


Рис. 1.3. Кривая потенциометрического титрования

В ПТ используются реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Требования к реакциям титрования: высокая скорость прямой реакции, строгая стехиометричность и практическая необратимость, отсутствие побочных реакций.

В кислотно-основном титровании в качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод (см. п. 1.4). Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей хлороводородную (HCl) и уксусную кислоты, на кривых титрования обнаруживается два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования HCl, второй скачок наблюдается при оттитровывании уксусной кислоты. Также несколько скачков имеют кривые титрования многоосновных кислот, константы диссоциации которых существенно различаются (хромовая, фосфорная и др.).

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, определение содержания хлороводородной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано.

Комплексонометрическое титрование. Потенциометрическое титрование катионов комплексоном III (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода соответствующего металла: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка с цинковым и т.д. или подходящего ионоселективного электрода (п. 1.4). Однако многие металлические индикаторные электроды необратимы, а число ионоселективных электродов невелико.

Для комплексонометрических титрований может быть использован универсальный электрод $\text{Hg}|\text{HgY}^{2-}$ или $\text{Au}(\text{Hg})|\text{HgY}^{2-}$, где $\text{Au}(\text{Hg})$ - амальгамированное золото; HgY^{2-} - комплекс ртути с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты. С помощью ртутного электрода этого типа могут быть оттитрованы любые ионы, которые образуют с Y^{4-} комплексы с константой устойчивости, не превышающей константу устойчивости ртутного

комплекса. Это, например, ионы магния (Mg^{2+}), кальция (Ca^{2+}), кобальта (Co^{2+}), никеля (Ni^{2+}), меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}) и др.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды (п. 1.4), чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Практически по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, йода и некоторые другие. Смесь галогенидов, например, I^- и Cl^- , может быть оттитрована без разделения нитратом серебра. Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка титрования в ходе такого титрования. Первый скачок свидетельствует об оттитровывании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титрованию до первого скачка.

Кривые **окислительно-восстановительного титрования** могут быть построены в координатах $pX - V$ или $E - V$. Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к определяемому иону. Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины.

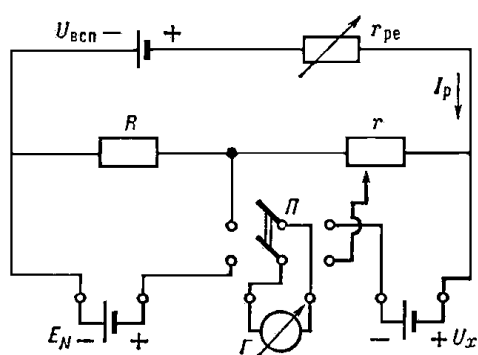
1.4. Аппаратура для потенциометрических измерений

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциало-измеряющий прибор [4].

Потенциометрическое титрование производят двумя методами: **компенсационным и некомпенсационным.**

Компенсационный метод (КМ) измерений основан на компенсации (уравнивании) измеряемого напряжения или ЭДС напряжением, создаваемым на известном сопротивлении, током от вспомогательного источника. КМ отличается высокой точностью (рис. 1.4). Он зависит от чувствительности нулевого прибора (нуль индикатора), контролирующего осуществление компенсации, и от точности определения величины, компенсирующей измеряемую величину.

Электроизмерительные приборы, основанные на КМ измерения, называются электроизмерительными компенсаторами или потенциометрами. Преимущество потенциометра заключается в том, что при измерении электродвижущей силы элемента ток практически не расходуется. Поэтому определяемые значения ЭДС не имеют ошибок, связанных с сопротивлением элемента или его поляризацией. Измеряемая на потенциометре ЭДС уравнивается падением напряжения на группе точных сопротивлений, по которым протекает ток строго определенной величины.



- $U_{всп}$ - источник вспомогательного напряжения;
- R - калиброванное сопротивление;
- $r_{рег}$ - регулировочное сопротивление;
- EN - нормальный элемент;
- I_p - рабочий ток;
- Г - гальванометр;
- П - переключатель;
- U_x - измеряемое напряжение.

Рис. 1.4. Схема компенсатора ЭДС с нормальным элементом

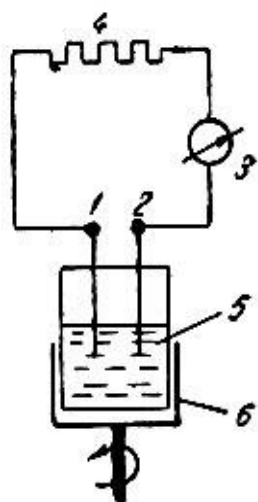
Некомпенсационный метод. Как правило, ячейки с ионоселективными электродами имеют очень высокое сопротивление, порядка 10^8 Ом. Для измерения потенциала в таких случаях необходим электронный вольтметр с входным сопротивлением на несколько порядков выше сопротивления ячейки, позволяющий работать с токами менее 10^{-10} А и ячейками с высоким сопротивлением. В противном случае от ячейки будет отводиться заметный ток

и измеренное значение потенциала нельзя будет приравнять к значению равновесного потенциала. В аналитических лабораториях используют серийно выпускаемые цифровые вольтметры или вольтметры со шкалой, калиброванной в мВ и ед. рН. Эти приборы, называемые иономерами или рН-метрами (рис. 1.5), имеют входное сопротивление более 10^{11} - 10^{12} Ом (в рН-метре в качестве измерительного электрода выступает стеклянный рН-электрод, который селективен к ионам водорода; в иономере используются электроды, селективные к другим ионам, и дополнительный рН-электрод).



Рис. 1.5. рН–метр/иономер ИТАН

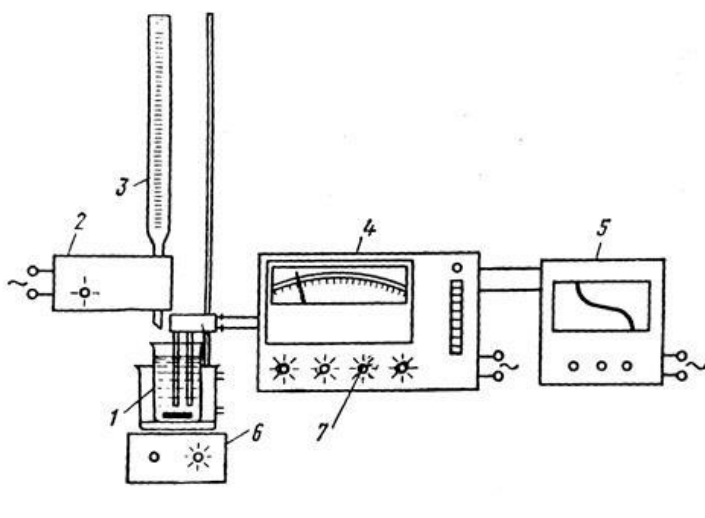
В некомпенсационном методе титрования два различных электрода (индикаторный и электрод сравнения) замыкаются через сравнительно небольшое внешнее сопротивление и вольтметр (рис. 1.6). В этих условиях один электрод поляризуется положительно (анодно), а другой отрицательно (катодно). В точке эквивалентности в присутствии свободных ионов титрующего раствора увеличивается разность потенциалов электродов и, следовательно, сила поляризационного тока. При некомпенсационном методе титрования ТЭ отмечается по резкому возрастанию силы поляризационного тока, протекающего между электродами.



- 1, 2 - электроды;
- 3 – вольтметр (гальвантметр);
- 4 - внешнее сопротивление;
- 5 - титруемый раствор.

Рис. 1.6. Схема некомпенсационного метода титрования

На рис. 1.7 представлена схема установки для потенциометрического титрования.



- 1 – блок потенциометрической ячейки;
- 2 – блок автоматического титрования;
- 3 – бюретка с титрованным раствором (дозатор титранта);
- 4 – прибор для измерения ЭДС (потенциометр, рН-метр, иономер);
- 5 – компьютер;
- 6– мешалка.

Рис. 1.7. Схема установки для потенциометрического титрования

Герметичная измерительная ячейка (1) снабжена водяной рубашкой и крышкой, в которой укреплены электроды и термометр. Вода в рубашку ячейки нагнетается из термостата и обеспечивает поддержание заданной температуры в ячейке. Перемешивание раствора в измерительной ячейке осуществляется посредством магнитной мешалки (6). ЭДС электродной пары измеряется с помощью потенциометра (4), к входу которого можно подключить компьютер (5), который позволит фиксировать показания прибора в непрерывном режиме.

Автоматизация потенциометрических измерений приобрела чрезвычайную важность, т.к. в отличие от ручного анализа, полностью автоматизированные измерения более точные, воспроизводимые и экономящие время. Использование автоматизированных систем минимизирует контакт с опасными веществами и растворителями, обеспечивая тем самым безопасность труда исследователя. На рис. 1.8 представлена система автоматического титратора MATi компании Metrohm, разработанная для различных методик потенциометрических определений. MATi позволяет выполнять параллельные титрования двух одинаковых или разных проб одним титратором.



Рис. 1.8. Система автоматического титрования MATi

На рис. 1.9 и 1.10 представлены автоматические титраторы EasyPlus™ компании Mettler Toledo и Titrandо компании Metrohm, соответственно.



Рис. 1.9. Титратор EasyPlus™



Рис. 1.10. Титратор Titrandо

Данные титраторы позволяют в автоматическом режиме осуществлять кислотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное, комплексометрическое и др. виды титрования, осуществлять ионоселективные измерения: прямые или методом добавок. Титраторы автоматически считывают всю информацию, необходимую для точного титрования. Они проверяют правильность выбора реактивов для каждого отдельного титрования. Автоматическая бюретка и погружной дозирующий наконечник повышают точность получаемых результатов. Датчики для определения точки эквивалентности повышают воспроизводимость и точность результатов. Титраторы автоматически идентифицируют электроды. Если тип электрода не совпадает с указанным в методе, пользователь уведомляется об этом. Это исключает использование неправильного электрода и позволяет получить точный достоверный результат. Функция контроля позволяет выявить электроды с просроченной или неверной калибровкой. Титраторы с новым цифровым измерительным входом для электродов “с интеллектом”, также снабжены и аналоговыми разъемами для подключения обычных электродов. Автоматическая обработка результатов устраняет ошибки при расчетах. Исключаются ошибки при переписывании благодаря программному обеспечению (ПО) для сбора данных и использованию принтера.

1.5. Электроды для потенциометрических измерений

Для проведения потенциометрических измерений, прежде всего, подбирают тип электрохимической ячейки (с переносом или без переноса) (рис. 1.1), а также подходящий индикаторный электрод и электрод сравнения [2-4].

Индикаторным называется электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определенных ионов в растворе. Выбор индикаторного электрода зависит от природы определяемого иона и типа протекающей реакции. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения.

Выбор индикаторного электрода основывается на существовании зависимости потенциала электрода от концентрации титруемых ионов или от концентрации реагента, который вступает в химическую реакцию с определяемым ионом, т.е. один из участников реакции титрования должен являться участником электродного процесса. Помимо этого требования, необходимо, чтобы электрод обладал химической инертностью по отношению к другим компонентам анализируемого раствора, а его потенциал должен быть воспроизводимым и устанавливаться достаточно быстро.

В потенциометрии используют металлические (инертные, I и II рода) и мембранные электроды.

Инертные или редокс-электроды представляют собой благородный металл (Pt, Au, Pd, Ir), погруженный в раствор, содержащий компоненты редокс-пары. Потенциал такого электрода определяется окислительно-восстановительными свойствами компонентов потенциалоопределяющей реакции и их концентрацией.

Электроды I рода представляют собой металл, погруженный в раствор собственных ионов. Согласно реакции (1.2) их потенциал определяется активностью катиона (например, Ag^+ для серебряного электрода):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (1.10)$$

К электродам II рода относятся металлические электроды, покрытые пленкой малорастворимого электролита, в состав которого входит металл и анион, в раствор которого погружен электрод. Потенциал электродов II рода определяется активностью аниона X:



$$E = E_{MX/M, X^-}^0 + 0,059 \lg 1/a_{Cl^-} = E_{MX/M, X^-}^0 - 0,059 \lg a_{X^-} \quad (1.12)$$

Примерами индикаторных электродов II рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Более широко они используются в качестве электродов сравнения.

В мембранных электродах потенциалоопределяющая реакция включает разность потенциалов на границе раздела фаз и равновесие ионного обмена между подвижным ионом мембраны и раствора. Мембрана разделяет исследуемый раствор и вспомогательный внутренний раствор. Потенциал мембранного электрода зависит от активности основного иона и состава раствора. При отсутствии мешающих ионов, конкурирующих с основным ионом (заряд z_i) в реакции ионного обмена в мембране, потенциал электрода определяется уравнением Доннана:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad (1.13)$$

При наличии мешающих ионов равновесный потенциал мембранного электрода зависит и от их активностей (уравнение Никольского-Эйземана):

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + \sum_j k_{ij} a_j^{z_i/z_j}), \quad (1.14)$$

где E_M^0 – постоянная при данных условиях величина, определяющаяся свойствами (строением, толщиной) мембраны;

k_{ij} – потенциометрический коэффициент селективности i -го иона по отношению к j -иону.

Благодаря высокой селективности мембранные или ионоселективные электроды широко используются в прямой потенциометрии, а стеклянный мембранный электрод: *pH-электрод* (рис. 1.11) находит широкое применение и в потенциометрическом титровании по методу нейтрализации.

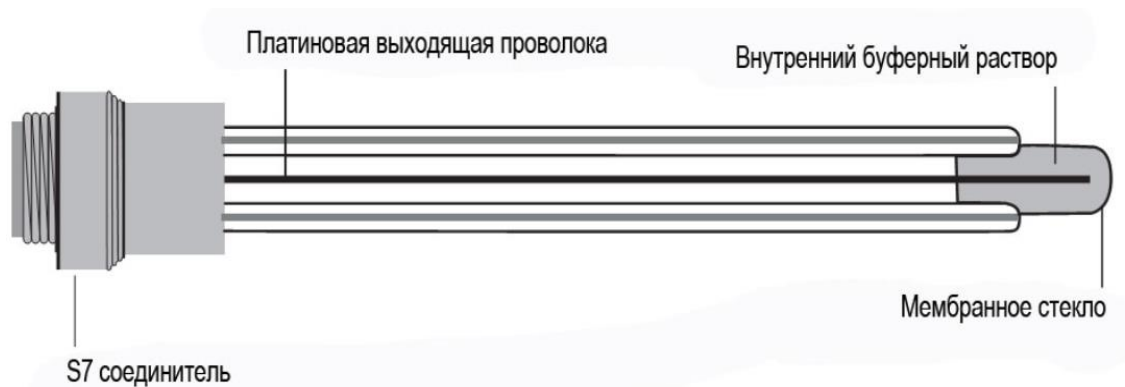


Рис. 1.11. Устройство стеклянного мембранного электрода (pH-электрода)

pH-электрод – это та часть, которая чувствительна к pH раствора. Он состоит из стеклянного стержня с тонкой стеклянной мембраной на конце, чувствительной к H^+ -ионам. Наружная сторона этого мембранного стекла формирует гелевый слой, когда мембрана входит в контакт с водным раствором. Подобный гелевый слой также формируется на внутренней поверхности мембранного стекла, т.к. электрод также наполнен водным раствором электролита. Пример гелевого слоя показан на рис. 1.12.

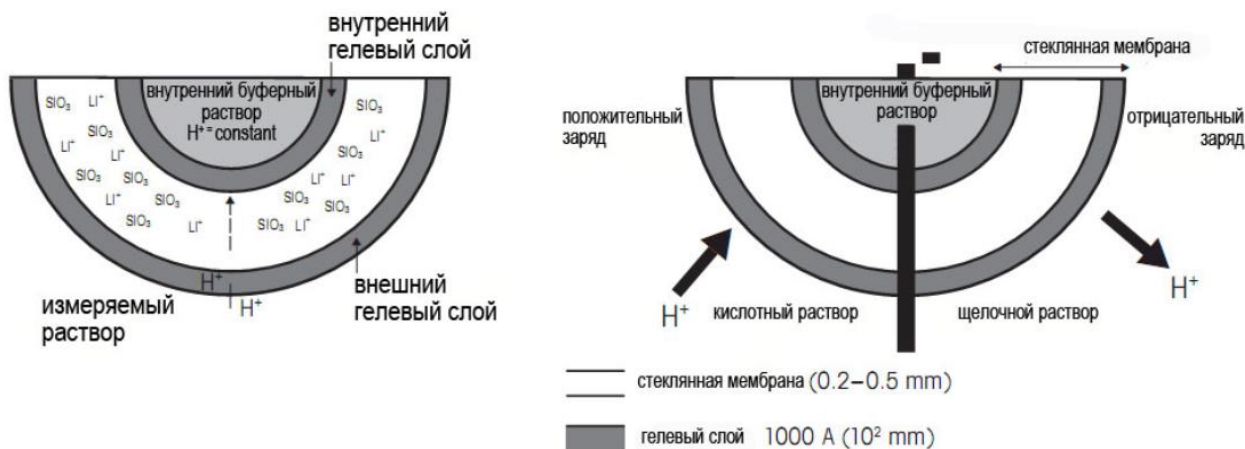


Рис. 1.12. Поперечное сечение стеклянной мембраны

H^+ -ионы в гелевом слое и вокруг него могут диффундировать как внутрь слоя, так и из него в зависимости от значения рН и, следовательно, от концентрации H^+ -ионов в измеряемом растворе. Если раствор щелочной, H^+ -ионы диффундируют из слоя и на наружной стороне мембраны устанавливается отрицательный заряд. Поскольку стеклянный электрод имеет внутренний буферный раствор с постоянным значением рН, потенциал на внутренней поверхности мембраны остается постоянным в течение времени. Таким образом, потенциал рН-электрода есть разница между внутренним и внешним зарядом мембраны.

Электроды сравнения должны иметь постоянный и воспроизводимый потенциал даже при прохождении в электрохимической ячейке небольших токов. В качестве электродов сравнения в лабораторной практике используют электроды II рода – хлорсеребряный (рис. 1.13) и каломельный, а также некоторые их модификации.

Хлорсеребряный электрод: $Ag|AgCl|Cl^-$.

Электродная реакция: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$.

Величина потенциала такого электрода зависит от PP^T_{AgCl} (K^0_s) и активности аниона, ее легко связать с потенциалом серебряного электрода I рода:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg a_{Ag^+}; \quad a_{Ag^+} = \frac{PP^T_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg \frac{PP^T_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg PP^T_{AgCl} - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

$$E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg PP^T_{AgCl} = E^0_{Ag,AgCl/Cl^-}$$

Отсюда:

$$E = E^0_{AgCl/Ag,Cl^-} - 0,059 \lg a_{Cl^-} \quad (1.15)$$

Аналогично потенциал каломельного электрода (Pt)Hg |Hg₂Cl₂|Cl⁻ с электродной реакцией Hg₂Cl₂ + 2e⁻ ↔ 2Hg + 2Cl⁻ зависит от активности ионов Cl⁻:

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg},2\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (1.16)$$

Конструкция *хлорсеребряного электрода* такова (рис. 1.13), что внутренний элемент сравнения погружен в определенный буферный раствор и не напрямую контактирует с раствором образца через мембрану. Эта контактная цепь обеспечивает стабильный потенциал.

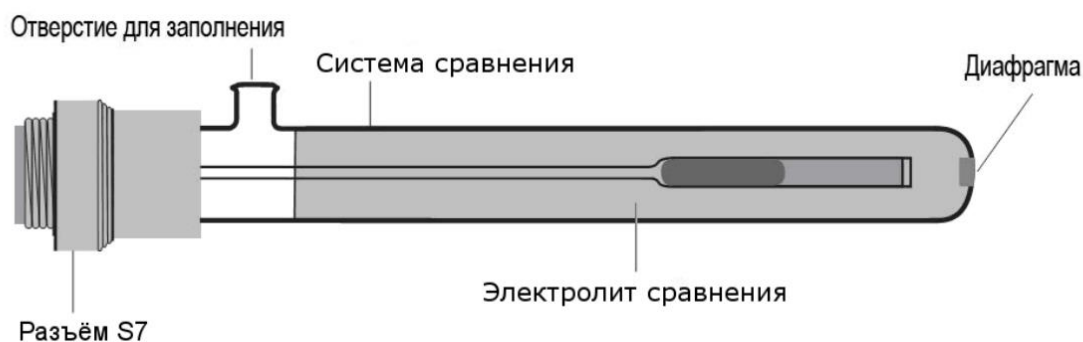


Рис. 1.13. Устройство хлорсеребряного электрода

Потенциал электрода сравнения определяется электролитом и элементом сравнения. Традиционная конструкция этой системы сравнения – это серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра. Для этой версии хлорсеребряного электрода сравнения важно, чтобы электролит сравнения представлял собой насыщенный раствор хлорида серебра – это предотвращает растворение хлорида серебра и обнажение серебряной проволоки. Если это случится, элемент сравнения перестанет работать. Усовершенствованием этого типа элемента сравнения явился элемент ARGENTAL™ (рис. 1.14), который состоит из маленького картриджа, содержащего частицы хлорида серебра, обеспечивающие наличие необходимого количества ионов серебра в растворе в течение всего срока службы электрода.



Рис. 1.14. Схема системы сравнения

Тип электролита сравнения в электроде зависит от системы сравнения и типа выбранного образца. В то время как системой сравнения может быть либо традиционная серебряная проволока, либо система ARGENTAL™, образцы делятся на два класса: водные и неводные. Для обоих классов растворов важно, чтобы калибровочный электролит содержал много ионов для поддержания системы в хорошем рабочем состоянии. Соли, используемые в электролите сравнения, должны быть легко растворимы, pH-нейтральны (для уменьшения влияния на величину pH при истечении из электрода) и не должны выпадать в осадок при реакции с другими ионами, присутствующими в образце или буферном растворе. Хлорид калия удовлетворяет всем этим требованиям для водных растворов, а хлорид лития для неводных растворов. Граница раздела фаз при контакте электролита и раствора образца на мембране может вызвать нестабильность сигнала. Во избежание этого в качестве растворителя для электролита сравнения в водных образцах используется деионизированная вода, а в неводных — этанол или уксусная кислота.

Комбинированные электроды (рис. 1.15) намного более просты в обращении, чем два отдельных электрода, и очень часто используются в настоящее время. В комбинированном электроде pH-чувствительный стеклянный электрод концентрически окружен электродом сравнения,

наполненным электролитом. Сами по себе части комбинированного электрода имеют те же свойства, что и отдельные электроды. Единственное их отличие в том, что они скомбинированы в один электрод для простоты использования.



Рис. 1.15. Стандартный комбинированный pH-электрод со встроенным pH-сенсором и внешним элементом сравнения

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения предлагаемых лабораторных работ необходимо собрать потенциометрическую установку, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.7.

Работа №1

Калибровки электродной системы Ag/Ag с жидкостным соединением (переносом)

Цель работы

Проверка надежности работы электродной системы Ag/Ag с жидкостным соединением в исследуемом диапазоне концентраций ионов Ag^+ в смешанных бинарных растворителях переменного состава.

Задание

Провести калибровку электродной системы Ag/Ag с жидкостным соединением (рис. 1.1) в диапазоне концентраций ионов Ag^+ от 10^{-3} до 10^{-2} моль/л при разных составах смешанного растворителя S_1-S_2 (по заданию преподавателя). $T = 298,15$ К.

Порядок выполнения работы

1. В колбах емкостью 50 мл приготовить смешанные растворители (S_1-S_2) переменного состава ($\chi_{S1} = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ и $0,0$ мол.д.). Общий объем растворителя для каждой мольной доли должен быть не менее 30 мл.

2. В колбах емкостью 25 мл приготовить серии стандартных растворов перхлората серебра с концентрациями Ag^+ , лежащими в диапазоне $10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л (табл. 1.1) во всех диапазонах состава смешанного растворителя.

Таблица 1.1

Концентрационные условия проведения потенциометрических измерений

Номер раствора	1	2	3	4	5
C_{Ag^+} , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Все растворы должны быть идентичны по составу фоновго электролита. В качестве фоновой соли использовать перхлорат натрия. $C_{\text{NaClO}_4} = 0,1$ моль/л.

3. В измерительную полуячейку отобрать 20 мл раствора №1 (табл. 1.1) в растворителе S_1 ($\chi_{S_1} = 1$ мол.д.). Тем же раствором на 2/3 заполнить резервуар полуячейки сравнения.

4. Вставить индикаторный электрод и полуячейку сравнения в крышку измерительной полуячейки. При этом индикаторный электрод и шлиф полуячейки сравнения (жидкостное соединение) должны находиться в исследуемом растворе.

5. Подсоединить электроды (индикаторный и сравнения) к электрохимической цепи (рис. 1.7).

6. Довести температуру растворов в обеих полуячейках до заданной. Контроль за температурой растворов в ходе калибровки осуществлять с помощью термометра, укрепленного в крышке измерительной полуячейки.

7. С помощью потенциометра измерить ЭДС гальванического элемента. Полученное значение занести в табл. 1.2.

8. Вынуть полуячейку сравнения, индикаторный электрод и термометр из крышки измерительной полуячейки, протереть их фильтровальной бумагой, смоченной дистиллированной водой, затем насухо вытереть сухой фильтровальной бумагой и закрепить в держателях штатива.

9. Вылить раствор №1 из измерительной полуячейки.

10. Вымыть и высушить измерительную полуячейку.

11. Отобрать в измерительную полуячейку 20 мл раствора №2 (табл. 1.1) в растворителе S_1 . **Раствор в полуячейке сравнения не менять!** Далее повторить пункты с 4 по 10.

12. Повторить процедуру калибровки электродной пары Ag/Ag, используя стандартные растворы №3, №4 и №5 (табл. 1.1) в растворителе S_1 .

13. Повторить процедуру калибровки электродной пары Ag/Ag (п.п. 3 – 11), используя стандартные растворы (табл. 1.1), приготовленные в растворителе другого состава.

14. Для каждого состава смешанного растворителя построить графические зависимости ЭДС (E) цепи от pC_{Ag^+} (рис. 1.2). Зависимость аппроксимируется по МНК прямой линией вида: $Y=A + S \cdot X$,

где S – угловой коэффициент наклона электродной функции (Нернстовский наклон).

15. Сделать вывод о надежности работы электродной системы Ag/Ag.

Зависимость ЭДС = $f(pC_{Ag^+})$ должна быть линейна в указанной области концентраций ионов Ag^+ и иметь Нернстовский наклон. Для однозарядных ионов при 25°C Нернстовский наклон составляет 59,16 мВ. Если полученная из калибровки величина наклона будет существенно отличаться от ожидаемой, то это говорит о неблагополучном исходе измерений.

Таблица 1.2

Протокол калибровки электродной системы Ag/Ag

N п/п	C_{Ag^+} , моль/л	pC_{Ag^+}	E, mV	b, mV
$\chi_{S1} = 1,0$ мол.д.				
1				
2				
3				
4				
5				
$\chi_{S1} = 0,8$ мол.д.				
$\chi_{S1} = 0,6$ мол.д.				
$\chi_{S1} = 0,4$ мол.д.				
$\chi_{S1} = 0,2$ мол.д.				
$\chi_{S1} = 0,0$ мол.д.				

Работа №2

Определение энергий Гиббса переноса иона серебра (I)

Цель работы

Установить, как изменяется устойчивость сольватоккомплекса Ag^+ при переносе иона из одного растворителя в другой.

Задание

1. Определить Энергии Гиббса переноса иона серебра (I) из растворителя S_1 в смешанные растворители S_1-S_2 (по заданию преподавателя), где $\chi_{S1} = 0,0 \div 1,0$ мол.д. $T = 298,15$ К.

2. Провести обсуждение полученных результатов.

Порядок выполнения работы

1. В колбах емкостью 150 мл приготовить смешанные растворители (S_1-S_2) переменного состава ($\chi_{S1} = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ и $0,0$ мол.д.). Общий объем растворителя для каждой мольной доли должен быть не менее 110 мл.

2. Проверить надежность работы электродной системы Ag/Ag с жидкостным соединением при концентрации ионов Ag^+ , равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в каждом составе бинарного растворителя (см. работу №1).

3. В колбах емкостью 100 мл приготовить растворы перхлората серебра с концентрацией Ag^+ , равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л во всех диапазонах состава смешанного растворителя (S_1-S_2) для 4 серий параллельных измерений (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Концентрационные условия проведения потенциометрических измерений

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
χ_{S1} , мол.д.	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
C_{Ag^+} , моль/л	$5 \cdot 10^{-3}$					

Все растворы должны быть идентичны по составу фонового электролита.

В качестве фоновой соли использовать перхлорат натрия. $C_{NaClO_4} = 0,1$ моль/л.

1 серия измерений

4. В измерительную полуячейку отобрать 20 мл раствора №1 (табл. 1.3). В резервуар полуячейки сравнения отобрать 5 мл раствора №1.

5. Вставить индикаторный электрод и полуячейку сравнения в крышку измерительной полуячейки. При этом индикаторный электрод и шлиф полуячейки сравнения (жидкостное соединение) должны находиться в исследуемом растворе.

6. Подсоединить электроды (индикаторный и сравнения) к электрохимической цепи (рис. 1.7).

7. Довести температуру растворов в обеих полуячейках до заданной. Контроль за температурой растворов в ходе калибровки осуществлять с помощью термометра, укрепленного в крышке измерительной полуячейки.

8. С помощью потенциометра измерить ЭДС гальванического элемента. Полученное значение занести в табл. 1.4.

9. Вынуть полуячейку сравнения, индикаторный электрод и термометр из крышки измерительной полуячейки, протереть их фильтровальной бумагой, смоченной дистиллированной водой, затем насухо вытереть сухой фильтровальной бумагой и закрепить в держателях штатива.

10. Вылить раствор №1 из измерительной полуячейки.

11. Вымыть и высушить измерительную полуячейку.

12. Отобрать в измерительную полуячейку 20 мл раствора №2 (табл. 1.3).

Раствор в полуячейке сравнения не менять! В резервуаре полуячейки сравнения во всей серии измерений раствор №1 (табл. 1.3).

Далее повторить пункты с 5 по 11.

13. Повторить эксперимент при всех остальных составах смешанного растворителя (S_1-S_2), т.е. в измерительной полуячейке должны последовательно находиться растворы №3, №4, №5, №6 (табл. 1.3). Полученные значения ЭДС занести в табл. 1.4.

14. Аналогично выполнить 2, 3 и 4 серии измерений. Полученные значения ЭДС занести в табл. 1.4.

15. Для каждой серии измерений по формуле 1.17 рассчитать значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{S1 \rightarrow (S1-S2)}$.

$$\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{S1 \rightarrow (S1-S2)} = F[E_{(S1-S2)} - E_{S1}] - RT \ln \left[\frac{C^0(\text{Ag}^+)_{(S1-S2)}}{C^0(\text{Ag}^+)_{S1}} \right], \quad (1.17)$$

где F – постоянная Фарадея, Кл/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

$[E_{(S1-S2)} - E_{S1}]$ – ЭДС гальванического элемента, мВ;

T – температура растворов в полуячейках во время эксперимента, К;

$C^0(\text{Ag}^+)_{(S1-S2)}$ и $C^0(\text{Ag}^+)_{S1}$ – концентрации иона Ag^+ в растворителе (S1-S2) определенного состава и S1, соответственно, моль/л.

Полученные значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{S1 \rightarrow (S1-S2)}$ занести в табл. 1.4.

16. Для каждого состава смешанного растворителя рассчитать средние значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)_{S1 \rightarrow (S1-S2)}$ и погрешности их определения.

Погрешности в величинах $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$ выразить в виде среднеквадратического отклонения с учетом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 для серии опытов из 4 измерений в каждом интервале состава смешанного растворителя:

$$\Delta Sa = \pm \sqrt{\frac{\sum(\bar{n} - n_i)^2}{i(i-1)}} \cdot t_{\alpha}, \quad (1.18)$$

где \bar{n} – средняя величина;

n_i – текущее значение;

i – число опытов;

t_{α} – коэффициент Стьюдента.

Средние значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+)$ и погрешности их определения занести в табл. 1.4.

17. Построить график зависимости $\Delta_{tr}G^0(\text{Ag}^+) = f(\chi_{S1})$.

18. Провести обсуждение полученных результатов.

Таблица 1.4

Экспериментальные и расчетные данные по определению энергий Гиббса переноса ионов серебра (I) из растворителя S_1 в смешанные растворители (S_1-S_2)

χ_{S1} , мол.д.	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
Серия измерений №1						
ЭДС, мВ						
$\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$, кДж/моль						
Серия измерений №2						
ЭДС, мВ						
$\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$, кДж/моль						
Серия измерений №3						
ЭДС, мВ						
$\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$, кДж/моль						
Серия измерений №4						
ЭДС, мВ						
$\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$, кДж/моль						
Итоговый результат						
$\Delta_{tr}G^0(Ag^+)_{cp.} \pm$ ΔSa , кДж/моль						

Работа №3

Определение констант устойчивости координационных соединений серебра (I) с незаряженным лигандом в бинарных растворителях

Цель работы

Установить, как изменяется устойчивость координационного(ых) соединения(й) при смене состава бинарного растворителя.

Задание

1. Определить константы устойчивости координационного(ых) соединения(й) серебра (I) с незаряженным лигандом (по заданию преподавателя) в смешанные растворителях S_1 – S_2 (по заданию преподавателя), где $\chi_{S1} = 0,0 \div 1,0$ мол.д.. $T = 298,15$ К.

2. Провести обсуждение полученных результатов.

Порядок выполнения работы

1. В колбах емкостью 150 мл приготовить смешанные растворители (S_1 – S_2) переменного состава ($\chi_{S1} = 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2$ и $0,0$ мол.д.). Общий объем растворителя для каждой мольной доли должен составлять не менее 110 мл.

2. Проверить надежность работы электродной системы Ag/Ag с жидкостным соединением при концентраций ионов Ag^+ равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в каждом составе бинарного растворителя (см. работу №1).

3. В колбах емкостью 100 мл приготовить растворы перхлората серебра с концентрацией $Ag^+ \sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л во всех диапазонах состава смешанного растворителя (S_1 – S_2) для 4 серий параллельных измерений (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Концентрационные условия проведения потенциометрических измерений

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
χ_{S1} , мол.д.	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$C^0_{Ag^+}$, моль/л	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$					

Все растворы должны быть идентичны по составу фонового электролита.

В качестве фоновой соли использовать перхлорат натрия. $C_{NaClO_4} = 0,1$ моль/л.

4. В колбах емкостью 100 мл приготовить растворы лиганда (L) с концентрацией $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л во всех диапазонах состава смешанного растворителя для 4 серий параллельных измерений (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Концентрационные условия проведения потенциометрических измерений

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
χ_{S1} , мол.д.	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
C^0_L , моль/л	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$					

Все растворы должны быть идентичны по составу фонового электролита. В качестве фоновой соли использовать перхлорат натрия. $C_{NaClO_4} = 0,1$ моль/л.

1 серия измерений

5. Заполнить дозатор титранта потенциметрической установки (рис. 1.7) раствором лиганда №1 (табл. 1.6).

6. В измерительную полуячейку отобрать 20 мл раствора перхлората серебра №1 (табл. 1.5). В резервуар полуячейки сравнения отобрать 5 мл того же раствора $AgClO_4$.

7. Вставить индикаторный электрод и полуячейку сравнения в крышку измерительной полуячейки. При этом индикаторный электрод и шлиф полуячейки сравнения (жидкостное соединение) должны находиться в исследуемом растворе.

8. Подсоединить электроды (индикаторный и сравнения) к электрохимической цепи (рис. 1.7).

9. Довести температуру растворов в обеих полуячейках до заданной. Контроль за температурой растворов в ходе калибровки осуществлять с помощью термометра, укрепленного в крышке измерительной полуячейки.

10. Небольшими равными порциями (по 0,05 мл) в измерительную полуячейку вводить из дозатора титранта раствор лиганда, постоянно фиксируя при этом величину ЭДС гальванического элемента (снятие показаний с потенциометра проводить после того, как величина ЭДС перестанет

изменяться). Общий объем раствора титранта, добавленного в ходе потенциометрических измерений, должен составить 2,5 мл.

Все измерения занести в табл. 1.7.

11. Вынуть полуячейку сравнения, индикаторный электрод и термометр из крышки измерительной полуячейки.

12. Вылить растворы из измерительной полуячейки, полуячейки сравнения и дозатора титранта. Подготовить оборудование к следующему потенциометрическому измерению (вымывать и высушить).

13. Заполнить дозатор титранта потенциометрической установки (рис. 1.7) раствором лиганда №2 (табл. 1.6).

14. В измерительную полуячейку отобрать 20 мл раствора перхлората серебра №2 (табл. 1.5). В резервуар полуячейки сравнения (рис. 1.14) отобрать 5 мл того же раствора AgClO_4 .

15. Повторить пункты с 7 – 12.

16. Повторить эксперимент при всех остальных составах смешанного растворителя. Полученные данные занести в табл. 1.7.

17. Аналогично выполнить 2, 3 и 4 серии измерений. Полученные данные занести в табл. 1.7.

18. Для каждой серии потенциометрических измерений по универсальной программе поиска констант равновесия в системах с произвольным числом одновременно протекающих реакций РНМЕТР [] рассчитать константы устойчивости образующегося(образующихся) координационного(ых) соединения(й). Полученные значения занести в табл. 1.7.

19. Рассчитать средние значения $\lg K$ и погрешности их определения (формула 1.18). Полученные данные занести в табл. 1.8.

20. Построить графики зависимости $\lg K_{(cp.)} = f(\chi_{S1})$.

22. Провести обсуждение полученных результатов.

Таблица 1.7

Экспериментальные и расчетные данные по определению констант устойчивости координационных соединений Ag(I) с незаряженным лигандом в смешанных растворителях (S_1-S_2), $T = 298,15 \text{ K}$.

1 серия измерений

Объем титранта, мл	ЭДС, мВ	lgK
$\chi_{S1} = 1,0$ мол.д.		
0,05		
0,1		
...		
2,5		
$\chi_{S1} = 0,8$ мол.д.		
0,05		
0,1		
...		
2,5		
$\chi_{S1} = 0,6$ мол.д.		
0,05		
0,1		
...		
2,5		
$\chi_{S1} = 0,4$ мол.д.		
0,05		
0,1		
...		
2,5		
$\chi_{S1} = 0,2$ мол.д.		
0,05		
0,1		
...		
2,5		
$\chi_{S1} = 0,0$ мол.д.		
0,05		
0,1		
...		
2,5		

Составить аналогичные таблицы по 2, 3 и 4 сериям потенциометрических измерений.

Средние значения констант устойчивости координационных соединений
 Ag(I) с незаряженным лигандом в смешанных растворителях
 (S_1-S_2) и погрешности их определения

χ_{S1} , мол.д.	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$\lg K_{(cp.)} \pm$ ΔSa						

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан потенциометрический метод исследования?
2. В чем состоит сущность и назначение методов прямой потенциометрии?
3. Как осуществляется потенциометрическое титрование и в чем заключаются его преимущества перед методом ионометрии? Виды потенциометрического титрования.
4. Как производится индикация точки эквивалентности? Чем объясняется происхождение скачка ЭДС на кривых потенциометрического титрования?
5. На чем основаны компенсационный и некомпенсационный методы измерения ЭДС?
6. Как классифицируют электроды по механизму возникновения потенциала?
7. Какие функции выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
8. Какая зависимость выражается уравнением Нернста? Как выглядит эта зависимость для различных типов электродов?
9. Какими требованиями необходимо руководствоваться при выборе электролита, которым будет заполнен электрод сравнения?
10. Почему температура растворов в ходе потенциометрических измерений должна быть постоянной?
11. С какой целью во всех анализируемых и стандартных растворах поддерживается постоянная ионная сила?
12. Какие требования предъявляются к фоновому электролиту?

ГЛАВА II

1. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов является задачей термохимии – одного из разделов химической термодинамики. Основным экспериментальным методом в термохимии, с помощью которого измеряются тепловые эффекты, является калориметрия. Калориметрия – это совокупность методов и средств измерения тепловых эффектов, сопровождающих различные физические, химические и биологические процессы.

1.1. Классификация калориметров

Применяемые в калориметрии методы измерений и аппаратура необычайно разнообразны, поскольку подход к решению калориметрических задач диктуется исследуемым процессом и условиями его проведения. Определение количества теплоты, выделившейся (или поглотившейся) в том или ином процессе, проводят в специальном приборе – калориметре. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется все тепло, подлежащее измерению, называют калориметрической системой. Калориметрические измерения, как правило, состоят в наблюдении за изменением температуры калориметрической системы во время опыта. Часто в целях сокращения термин «калориметрическая система» условно заменяют термином «калориметр», который, таким образом, употребляется в двух смыслах. Создание полной классификации калориметров вряд ли возможно ввиду многообразия как приборов, так и калориметрических методов. Поэтому основы калориметрии излагают, обычно рассматривая наиболее типичные и распространенные калориметры [5-7]. Их часто различают по назначению, рабочему интервалу температур, числу реакционных камер и т.д.

Собственно калориметр, как правило, означает сосуд, в котором происходят измеряемые тепловые явления. Выделяющаяся или поглощающаяся в этом сосуде теплота вызывает изменение температуры калориметра,

вследствие чего возникает теплообмен с внешней средой. Теплообмен имеет место между поверхностью калориметрического сосуда (внутренней оболочкой) и поверхностью полости (внешней оболочкой), в которой помещен этот сосуд. Тепловой поток W , который устанавливается между обеими оболочками, тем больше, чем больше разность температур ΔT и чем больше теплопроводность L среды, их разделяющей.

При постоянном температурном режиме тепловой поток можно выразить как: $W = \Lambda \cdot \Delta T$.

В этом уравнении, напоминающем закон Ома, Λ представляет основную характеристику используемого прибора и может служить для классификации различных типов калориметров. Именно тепловые условия работы калориметров являются общим признаком их классификации.

С этой точки зрения и исходя из анализа работ по калориметрии и микрокалориметрии, наиболее распространена следующая классификация калориметров: адиабатические, изотермические (с постоянной температурой), диатермические (с переменной температурой), теплопроводящие и проточные (по тепловым условиям измерений и взаимодействию реакционной камеры с внешней средой).

В адиабатических калориметрах теплообмен реакционной камеры (калориметрической системы) с окружающей средой отсутствует (или он минимален), т. е. $\Lambda \cong 0$. В этом случае внутренняя и внешняя оболочки отделены друг от друга почти совершенным термическим изолятором, так что калориметр является не проницаемым для тепла. В этих условиях теплота Q , выделяемая в калориметре с начала опыта, практически вся идет на нагревание его содержимого. В конце опыта температура калориметра становится выше начальной на ΔT и $Q = C \cdot \Delta T$, где C — теплоемкость калориметра. Такой прибор является интегратором, суммирующим все количество теплоты, выделяющееся в нем в ходе опыта: теплоту реакции, механического перемешивания, испарения и т.д. Для обеспечения условий минимального теплообмена пространство между реакционной камерой и внешней оболочкой

калориметра вакуумируют. При этом наиболее эффективно использование одного или нескольких охватывающих калориметрическую систему экранов, температура которых в процессе измерения поддерживается равной температуре внешней поверхности калориметрической системы. Равенство температур обеспечивается терморегулятором с датчиком разности температур и электрическим нагревателем. Практически адиабатические оболочки могут быть представлены сосудами Дьюара, применяемыми главным образом при температурах ниже окружающей. Однако они не могут быть использованы для опытов, продолжительность которых имеет порядок нескольких часов; к тому же теплоемкость сосудов Дьюара плохо определяется, так как она зависит от продолжительности опыта.

Адиабатический метод, предложенный впервые французским ученым Персоном (1849), был введен в практику Ричардсом (1905) и в настоящее время широко применяется. Однако адиабатические калориметры обладают относительно большой инерцией и функционируют при температуре, меняющейся в течение опыта. Изучаемый объект, будь то химический или живой, находится, следовательно, в экспериментальных условиях, меняющихся во время производимых операций. В результате трудно вывести действительный ритм тепловыделения для постоянных условий.

В изотермических калориметрах теплопроводность калориметра Λ очень велика и теплота не аккумулируется в калориметре, а быстро переходит во внешнюю среду. Разность температур ΔT здесь всегда очень мала. Её измерение очень затруднено и неточно. Она представляет к тому же мало интереса. В этом методе требуется уже не термометр, а прибор для измерения величины, пропорциональной потоку выделяемой теплоты. О количестве теплоты в изотермических калориметрах судят по количеству вещества, изменившего свое агрегатное состояние (плавящееся твердое тело или испаряющаяся жидкость).

Изотермические калориметры часто применяют для определения тепловых эффектов длительных процессов и имеют специфическое назначение.

В калориметрии к этой категории принято относить калориметры, в которых мерой энергии является количество вещества, изменившего агрегатное состояние (например, "ледяной" калориметр Бунзена). Однако к этому же типу можно отнести и такие калориметры, в которых эндотермический тепловой эффект компенсируют электрической энергией, а экзотермический - эффектом Пельтье (рис. 2.1,а).

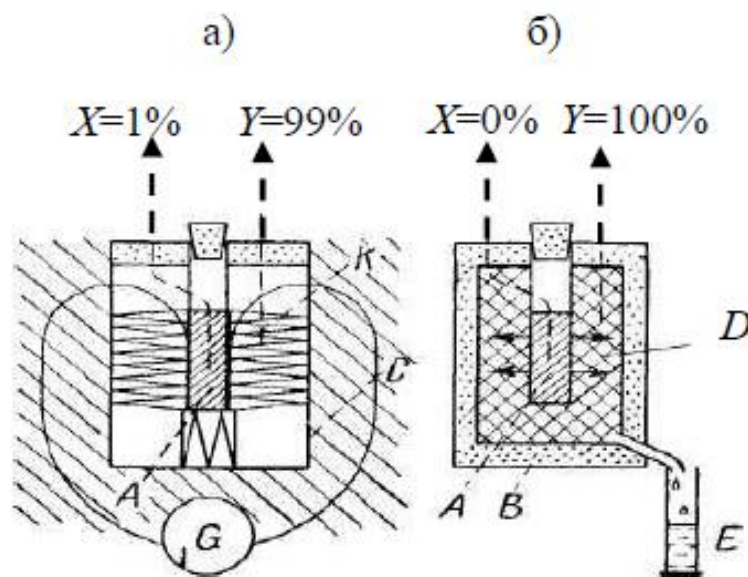


Рис. 2.1. Схема различных типов калориметров: а - теплопроводящий калориметр Тиана-Кальве; б - калориметр изотермический

В теплопроводящем калориметре (рис. 2.1,а) наибольшая часть выделившейся теплоты выводится из зоны А к внешней оболочке по термопарам, которые окружают калориметрический сосуд. Измеряют термоэлектродвижущую силу термобатарей, пропорциональную теряемой тепловой мощности.

Вся теплота, выделившаяся в калориметре, используется для плавления определенного количества легко плавящегося вещества. Образующуюся в результате плавления жидкость собирают и взвешивают. А - зона выделения теплоты; В - изолирующие части; С - внешний блок, хорошо проводящий тепло; D - лед или другое легко плавящееся вещество; К - термопары, связанные с гальванометром G; E - градуированная пробирка; X - часть

теплоты, оставшаяся в калориметрической камере; Y - часть теплоты, рассеявшаяся во внешнюю среду.

Ледяной калориметр Бунзена - наиболее совершенный тип *изотермического калориметра*. На рис. 2.1,б изображена упрощенная схема изотермического калориметра Бунзена. В этом приборе определяют вес льда, тающего в калориметре под влиянием теплоты изучаемого процесса. По весу льда, растаявшего с начала опыта, определяют, после соответствующих пересчетов, общее количество выделившейся теплоты Q . Прибор функционирует в этих условиях и как интегратор, давая Q в функции времени t . Лед, используемый в аппарате Бунзена, может быть заменен каким-либо другим легко плавящимся веществом, если необходимо производить опыты при температурах, отличных от 0°C . Так в изотермическом калориметре типа Метьюза теплота Q , выделяемая в калориметре, определяется по массе четыреххлористого углерода, испарившегося при его нормальной температуре кипения $T_{boil}^0 = 349,66 \pm 0,05 \text{ K}$.

В диатермических (с переменной температурой) калориметрах количество теплоты определяется по изменению температуры калориметрической системы. Здесь калориметрический сосуд или блок обычно размещают в гнезде, которое находится в среде с регулируемой температурой, или же окружают калориметрическую систему регулируемыми экранами. Окружающие калориметрическую систему устройства образуют оболочку калориметра. По режиму проведения измерений калориметры переменной температуры можно разделить на калориметры с изотермической оболочкой («изопериболические») и калориметры с адиабатической оболочкой. Способ учета теплообмена калориметра с окружающей средой всецело определяется режимом проведения измерений.

К этому типу можно отнести кондуктивные микрокалориметры, в которых между реакционной камерой и термостатом (окружающей средой) размещено вещество с известным коэффициентом теплопроводности или датчики, равномерно охватывающие реакционную камеру.

Дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК), в сущности, относятся к категории калориметров переменной температуры с непрерывным вводом энергии, работающих в адиабатическом режиме. Но в связи с тем, что ДСК в последнее время получили очень широкое распространение и выпускаются приборостроительной промышленностью в больших количествах и во многих конструктивных вариантах, обычно их рассматривают как особый тип калориметрической аппаратуры.

Теплопроводящие калориметры или калориметры Кальве также принято рассматривать как особый тип калориметров. В них реакционные камеры (две или три) окружены дифференциально включенными измерительными термобатареями (рис. 2.1,а). Действие калориметра основано на измерении термоэлектродвижущей силы, возникающей в термобатарее при прохождении через неё теплового потока от реакционной камеры к массивному металлическому калориметрическому блоку термостата калориметра или наоборот. Температура калориметрической реакционной камеры при этом незначительно изменяется, однако эти калориметры нельзя назвать диатермическими или строго изотермическими. Поэтому калориметры подобного типа называют ещё калориметрами теплового потока [8]. При компенсации экзотермического теплового эффекта теплотой Пельтье они принимают общие черты с калориметрами постоянной температуры. Тем не менее, и в этом случае им свойственна принципиальная особенность, характерная только для этого типа приборов: нескомпенсированную теплотой Пельтье часть выделяемой энергии находят в них путем измерения мощности теплового потока, возникающего между рабочей ячейкой и внешней оболочкой.

В проточных калориметрах (как правило, ими являются микрокалориметры) тепловой эффект определяется по известным удельной теплоёмкости и массе газа или жидкости, уносящих тепло из реакционной камеры, их разогреву или охлаждению при теплообмене.

Калориметры могут быть двойными, или дифференциальными. В двойных калориметрах один из калориметрических сосудов (или блоков)

используют для проведения в нем изучаемого процесса, а второй, идентичный ему, сосуд служит для сравнения известного и неизвестного количества энергии. Например, в рабочей калориметрической системе проводят химическую реакцию, а другую систему с таким же энергетическим эквивалентом нагревают электрическим током, добиваясь одинаковой скорости нагрева.

1.2. Градуировка калориметра

Градуировка калориметра состоит в установлении соотношения между количеством энергии, полученной калориметрической системой, и вызванным этим изменением ее состояния (чаще всего температуры, реже - массы, объема и т.д.). Ниже рассмотрены примеры градуировки некоторых типов калориметров. Особое внимание уделено градуировке калориметров переменной температуры ввиду их широкого распространения.

При проведении опытов в калориметрах переменной температуры теплоту Q происходящего в калориметре процесса вычисляют по уравнению:

$$Q = W \cdot \Delta T, \quad (2.1)$$

где W - тепловое значение калориметра, ΔT - изменение его температуры.

В ранних калориметрических работах W обычно вычисляли по весу и теплоемкости веществ, входящих в калориметрическую систему, и часто называли теплоемкостью калориметра. В настоящее время этот способ не используется по следующим причинам. Во-первых, для его успешного применения надо знать теплоемкость всех веществ, составляющих калориметрическую систему, с достаточно высокой точностью. Во-вторых, калориметрическая система никогда не находится в полной изоляции и поэтому, как правило, не имеет строго определенных границ. Поэтому задачей градуировки является эмпирическое определение величины W по уравнению:

$$W = Q_{\text{кал}} / \Delta T_{\text{кал}}, \quad (2.2)$$

которое осуществляется путем ввода в калориметр известного количества энергии $Q_{\text{кал}}$ и измерения вызванного этим подъема температуры $\Delta T_{\text{кал}}$.

Найденная величина W не представляет собой теплоемкости калориметрической системы (хотя и близка к ней), а является некоторой эффективной величиной, постоянной для данного калориметра в данных условиях. Чтобы подчеркнуть это различие, величину W и называют тепловым значением или энергетическим эквивалентом калориметра.

Если тепловое значение калориметра найдено, то, проведя опыт и измерив величину ΔT_x , находят искомую теплоту процесса:

$$Q_x = W \cdot \Delta T_x = Q_{\text{кал}} \cdot (\Delta T_x / \Delta T_{\text{кал}}) \quad (2.3).$$

Этот расчет будет правильным лишь в том случае, если тепловое значение калориметра W остается постоянным. Если же при градуировке и при измерении Q_x калориметрические системы не вполне идентичны, то на их небольшое различие необходимо ввести поправку. Очень важно, чтобы при проведении обоих опытов начальные и конечные температуры калориметрической системы были близкими. Условия проведения опытов также должны быть по возможности одинаковыми.

Поскольку при расчете Q_x используется отношение величин $T_x / \Delta T_{\text{кал}}$, температуру калориметрической системы вполне допустимо измерять в любых условных единицах. Такими единицами могут быть, например, сопротивление термометра, ЭДС термопары и др. Необходимо лишь, чтобы выбранная условная единица измерения была пропорциональной температуре в рабочем интервале. Такой метод измерений часто называют сравнительным, поскольку в калориметре, в сущности, проводится сравнение известного и неизвестного тепловых эффектов. Кроме того, если соблюдены приведенные выше рекомендации, то практически исключается влияние на результат измерений таких факторов, как нестрогость учета кондуктивного теплообмена, испарение калориметрической жидкости во время опыта и др.

Чтобы сообщить калориметру известное количество энергии (прокалибровать калориметр), чаще всего используют один из двух способов:

- нагревают калориметрическую систему электрическим током при точном измерении затраченной электрической энергии (калибровка “Джоулевым” теплом);

- проведением в калориметре какого-либо процесса (чаще всего химической реакции), тепловой эффект которого точно известен.

Градуировка электрическим током - наиболее универсальный и широко распространенный способ градуировки калориметров переменной температуры. Для проведения такой градуировки большинство современных калориметров снабжено электрическим нагревателем. Количество сообщенной калориметру энергии вычисляют по формуле:

$$Q=I^2 \cdot R \cdot \tau, \quad (2.4)$$

где Q - количество энергии в джоулях;

I - сила тока в амперах;

R - сопротивление нагревателя в Омах;

τ - время пропускания тока в секундах.

Как время, так и электрические величины в настоящее время могут быть измерены очень точно. Именно это обстоятельство способствует широкому применению электрической градуировки.

Стандартные вещества, применяемые для градуировки калориметров, нередко называют эталонными веществами, или первичными стандартами (английский термин - standard reference material). Применение стандартных веществ позволяет максимально приблизить условия градуировки к условиям последующих калориметрических измерений.

1.3. Проведение и расчет опыта в калориметре с переменной температурой

Калориметрический опыт состоит в измерении количества теплоты Q , сопровождающей проводимую в калориметре химическую реакцию или какой-либо иной процесс (например, физический или биологический). Рассмотрим, как решается эта задача при использовании наиболее распространенных

приборов - калориметров переменной температуры с изотермической оболочкой. Любой калориметр переменной температуры можно представить себе состоящим из двух частей - калориметрической системы и оболочки. Калориметрической системой называют совокупность всех частей калориметра, между которыми происходит распределение измеряемой теплоты. Оболочка окружает калориметрическую систему и обеспечивает определенные, строго фиксированные условия теплообмена калориметрической системы с окружающей средой.

Расчет величины теплового эффекта процесса Q из опыта, проведенного в калориметре переменной температуры, как было указано выше, проводят по уравнению (2.3). Численное значение W обычно определяют опытным путем при градуировке калориметра, сообщая ему известное количество энергии и измеряя вызванный этим подъем температуры ΔT_x .

Существенное осложнение состоит в том, что величину ΔT_x , которую называют истинным изменением температуры, нельзя измерить непосредственно. Во-первых, на эту величину неизбежно накладывается теплообмен калориметрической системы с окружающей средой. Во-вторых, в реальном калориметрическом опыте практически всегда приходится иметь дело с побочными источниками энергии: трение мешалки калориметра, энергия измерительного тока термометра сопротивления и т.д. Поэтому непосредственно наблюдаемое в опыте изменение температуры ΔT всегда отличается от истинного. Чтобы получить истинное изменение температуры ΔT_x , необходимо к величине ΔT ввести поправку на теплообмен и на побочные тепловые эффекты.

В большинстве случаев температуру изотермической оболочки устанавливают выше температуры калориметра. Таким образом, в отсутствие побочных тепловых эффектов

$$\Delta T_x = \Delta T - \delta, \quad (2.5)$$

где δ - поправка на теплообмен.

Для вычисления величины δ существует целый ряд детально разработанных способов. Все они основаны на наблюдении за изменением температуры калориметрической системы как во время протекания исследуемого процесса, так и в течение некоторого времени до его начала и после его окончания.

Калориметрический опыт обычно состоит из трех периодов. В начальном периоде опыта, который продолжается до начала проведения исследуемого процесса, измеряют скорость изменения температуры калориметрической системы в отсутствие измеряемой теплоты (так называемый "температурный ход").

Главный период - это часть опыта, во время которого происходит быстрое и неравномерное изменение температуры калориметра вследствие проведения в нем изучаемого процесса. К главному периоду относят также время, необходимое для распределения выделившейся теплоты в калориметрической системе. Разность температур системы в конце и в начале главного периода $T_n - T_o$ и представляет собой наблюдаемое в опыте изменение температуры ΔT .

Конечный период следует сразу же за главным периодом. Его начало определяется временем, когда заканчивается распределение введенной теплоты в калориметрической системе и наступает регулярный тепловой режим. Этот момент можно установить по равномерному изменению температуры системы. В конечном периоде, так же, как и в начальном, в течение определенного времени измеряют температурный ход калориметрической системы.

Теплообмен калориметра с окружающей средой осуществляется по трем разным механизмам - через теплопроводность, излучение и конвекцию. Поскольку строгий учет теплообмена в калориметрическом опыте практически невозможен, необходимо соблюдать условия, при которых упрощенный расчет поправки на теплообмен не искажает результата. Основные из этих условий состоят в следующем:

1) разность температур калориметра и окружающей его оболочки не должна превышать 2-3 градуса;

2) внешняя поверхность калориметра и внутренняя поверхность оболочки должны обладать хорошей отражательной способностью;

3) расстояние между стенками калориметрического сосуда и оболочки должно составлять около 10 мм; при этом конвекция практически исключается, а теплотери, обусловленные теплопроводностью воздуха, невелики;

4) подъем температуры в опыте не должен превышать 2°C. Оптимальная величина подъема температуры лежит в интервале от 1°C до 2°C.

В этих условиях полный теплообмен описывается законом охлаждения Ньютона, согласно которому количество теплоты Δq , получаемое или теряемое телом (здесь калориметром) в единицу времени, пропорционально разности температур тела $T_{\text{кал}}$ и окружающей его оболочки $T_{\text{об}}$:

$$\Delta q = K \cdot (T_{\text{об}} - T_{\text{кал}}) \quad (2.6).$$

Законы, по которым происходит теплообмен, совершенно различны для теплопроводности, излучения и конвекции. Поэтому описание полного теплообмена линейной зависимостью на первый взгляд представляется неоправданным. Тем не менее, более детальное рассмотрение законов теплообмена показывает, что при соблюдении необходимых условий указанная выше формула с достаточной точностью описывает все его виды.

В калориметрах с изотермической оболочкой ее температура поддерживается постоянной (с точностью до $\pm 0,001^\circ$ и выше). В таких калориметрах поправка на теплообмен значительна (несколько процентов от ΔT), но может быть вычислена достаточно точно. Они применяются при изучении теплот сравнительно быстрых процессов (сгорание, растворение и т.д.). Для исследования тепловых эффектов длительных процессов (от часа и более) используют преимущественно калориметры с адиабатной оболочкой, температура которой поддерживается возможно более близкой к температуре калориметра. При этом значительно уменьшается поправка на теплообмен,

обусловленная в данном случае только неточностью поддержания адиабатных условий.

В калориметрах с изотермической оболочкой во время опыта во всех трех периодах производится измерение температуры калориметра обычно через равные промежутки времени. В калориметрах с адиабатной оболочкой во всех трех периодах опыта производится измерение разности температур оболочки и калориметра, температура же калориметра измеряется только в начальном и конечном периодах. Ход температуры калориметра в этих периодах близок к нулю, и поправка на теплообмен составляет сравнительно малую величину.

Точность измерений в калориметре переменной температуры, как правило, определяется тем, с какой точностью в опыте измерен подъем температуры самого калориметра ΔT . Чтобы повысить точность измерений, надо или увеличить подъем температуры в опыте, или повысить точность измерения температуры. Однако существенно увеличить подъем температуры выше $1-2^\circ\text{C}$ без риска внести большую ошибку при вычислении поправки на теплообмен невозможно.

Продолжительность начального и конечного периодов калориметрического опыта должна быть такой, чтобы была обеспечена достаточно высокая точность измерения температурного хода в отсутствие теплового эффекта. В то же время не имеет смысла излишне затягивать начальный или конечный периоды, так как аппроксимация температурного хода линейной зависимостью от времени, используемая при расчете поправки на теплообмен, оправдана лишь на сравнительно коротких временных интервалах в 15-20 мин.

Продолжительность главного периода определяется временем, необходимым для полного распределения энергии в калориметрической системе. Этот период времени может сильно варьировать в зависимости от скорости протекания изучаемого процесса, температуропроводности системы, условий перемешивания калориметрической жидкости и т.д.

1.4. Изотермическая калориметрия титрования

Изотермическая калориметрия титрования - универсальный метод для изучения реакций комплексообразования и межмолекулярных взаимодействий. Определение тепловых эффектов реакций в растворах проводят с использованием калориметров различных конструкций, выбор которых обусловлен объектами исследования, условиями проведения эксперимента и требуемой точностью измерений. Имеющиеся в литературе калориметрические данные о тепловых эффектах реакций комплексообразования с участием биологически активных молекул получены в основном с использованием калориметров титрования.

Изотермическая калориметрия титрования используется для изучения всех типов реакций связывания: антиген-антитело, белок-лиганд, белок-белок, ДНК-лекарственный препарат, рецептор-мишень. Обычно при этом определяют следующие параметры:

-число связывающих участков, или стехиометрия реакции (n);

-константа связывания (K), выражающая силу связывания и определяющая свободную энергию Гиббса

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K; \quad (2.7)$$

-вклад энтальпии и энтропии в свободную энергию Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.8)$$

В мировой практике с начала 60-х годов интенсивно ведутся работы по созданию титрационных калориметров. Например, один из первых калориметров, описанный Wadsö в [9], представляет собой реакционный калориметр. Данный калориметр выполнен по дифференциальной схеме, которая впоследствии стала основной. Термостатирование калориметрического узла предусматривает наличие термостата, поддерживающего температуру с погрешностью $0,02^\circ\text{C}$. Прибор был предназначен для измерения тепловых эффектов порядка $0,001$ кал при объеме калориметрической камеры около 5 мл. Заложенные в этом приборе тенденции не только сохранились, но и упрочились в титрационных калориметрах последующего поколения.

Совершенство изотермический калориметр R.B. Spokane и S.J. Gill, разработали микрокалориметр титрования для наномольных количеств реагента и описали его в работе [10]. Новыми решениями в этом приборе являются: комбинированный узел титрования и перемешивания, калориметрическая камера объемом 1мл. Аппарат для титрования содержит шприц емкостью 1000 мкл с иглой из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 1 мм, двигатель для перемешивания и микрометрический винт. Точность введения титранта обеспечивается регулируемым шаговым двигателем, который приводит в движение микрометрический винт, перемещающий поршень шприца. Для обеспечения требуемого перемешивания узел шприца имеет две скорости вращения: 60 и 150 об/мин. Перемешивание осуществляется наконечником из тефлона в виде лопасти, укрепленной на конце иглы.

Парк современных титрационных калориметров постоянно расширяется и совершенствуется. Одним из лидеров производства является компания TA Instruments (США), которая продолжает развивать серию дифференциальных калориметров ТАМ. Калориметры серии ТАМ являются модульными системами, которые предусматривают использование различных типов калориметрических ячеек в зависимости от цели проведения экспериментов и от фазового состояния исследуемых веществ.

Изотермический калориметр ТАМ - фирмы TA Instruments состоит из высокостабильного масляного термостата, встроенного компьютера и 4 каналов для подключения калориметров. Каждый из этих 4 каналов может быть расширен до 6 использованием мультикалориметра, таким образом, максимальное число используемых одновременно калориметров равно 24. ТАМ является производительным калориметром, одновременно позволяющим проводить измерения с очень высокой чувствительностью и точностью. Режимы работы прибора включают изотермический, ступенчатый изотермический и медленный сканирующий. В термостате прибора используется силиконовое масло для максимально быстрого поглощения излишков тепла и минимизации температурных градиентов в системе.

Эффективная циркуляция жидкости также способствует точному изменению температуры по программе. Средняя флуктуация температуры в калориметре не превышает значение в 10 мкК в диапазоне от 15 до 150°C. Дрейф температуры не превышает 100 мкК за 24 часа. Подобная стабильность обеспечивает высокую чувствительность обнаружения тепловых эффектов как в быстрых, так и в медленно текущих процессах. И делает прибор удобным для исследования стабильности материалов в условиях хранения, совместимости материалов, обнаружения наличия реакций и изучения их кинетики. Общий вид калориметрической системы ТАМ III представлен на рис. 2.2.

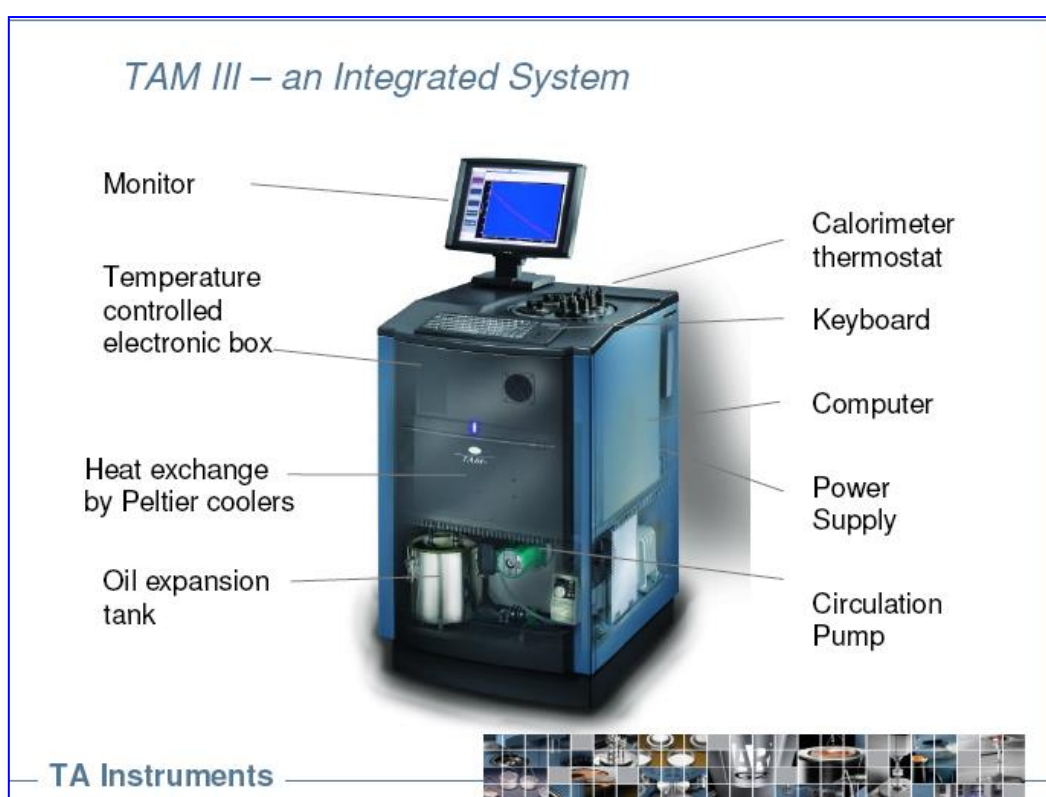


Рис. 2.2. Общий вид калориметрической системы ТАМ III

Изотермический режим- это традиционный режим использования прибора ТАМ III. Это также классический режим проведения эксперимента в микрокалориметрии. В данном режиме термостат поддерживает значение температуры системы постоянным на протяжении всего эксперимента, а любые тепловые эффекты, связанные с химическим или физическим процессом в образце, непрерывно фиксируются. Изотермические измерения дают

количественную и непрерывную информацию, отражающую скорости изучаемых процессов.

Ступенчатый изотермический - это режим, в котором образец последовательно находится в изотермических стадиях при различных значениях температуры. Стабильность и чувствительность в изотермических стадиях такая же, как и в изотермическом режиме. При изменении температуры тепловой поток фиксируется для того, чтобы определить влияние изменения температуры на состояние образца. Режим полезен для изучения теплоемкости и температурной зависимости химических реакций.

Одной из возможных комплектаций прибора является микрокалориметрический блок с объемом ампулы - 20 мл. Микрокалориметр на 20 мл представляет собой двойной калориметр теплового потока. Он разработан специально для исследования больших образцов (например, батареек) и экспериментов, в которых требуется большой объем газовой фазы над образцом. Микрокалориметр может использоваться с любыми статическими 20 мл ампулами и 20 мл микрореактором, включая системы калориметрического титрования и контроля влажности атмосферы в процессе измерения. Кроме того, данный калориметр единственный, который может использоваться с ампулой калориметрии растворения. Эта ампула разработана для изучения процесса растворения очень малых количеств твердых веществ (несколько мг) в различных растворителях и идеальна для исследования растворения медленно растворяющихся веществ. При этом проводят изучение полной теплоты растворения и/или кинетики растворения вещества (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Разновидности ячеек калориметрической системы ТАМ III

В экспериментах на приборе ТАМ III используют ампулы (ячейки) двух основных типов - открытые и закрытые. В закрытой ампуле образец находится в покое и никакого воздействия на образец производиться не может. Открытые ампулы используются как микрореакторы - образцом можно манипулировать в процессе эксперимента после ввода образца в калориметр.

В зависимости от минимального и максимального наклонов базовой линии калориметра уровень стабильности сигнала можно определить, как высокий (максимальный допустимый уклон базовой линии 500 нВт/час), средний (до 3000 нВт/ч) и низкий (~5000 нВт/час). Эта градация является как иллюстрацией возможностей ТАМ, так и ориентиром для начала проведения эксперимента. Минимальный уклон базовой линии калориметра составляет 50 нВт/час с отклонением 100 нВт за время анализа 30 мин, что является характеристикой высокого уровня стабильности. Приведенный ниже пример устойчивости базовой линии (рис. 2.4), а также последующие описания и методические рекомендации к выполнению экспериментов относятся к конфигурации ТАМ III с ячейкой титрования 20 мл.

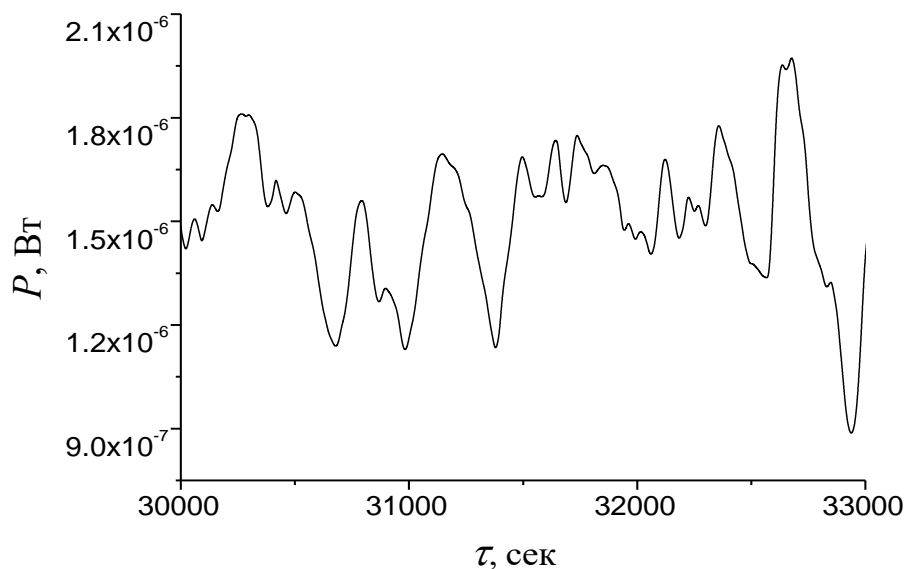


Рис. 2.4. Базовая линия калориметрической системы ТАМ III (ячейка титрования микрокалориметра 3220, объем реакционной ампулы 20 мл).

1.5. Калориметрическая установка переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающем в режиме растворения

Калориметрическая установка переменной температуры с изотермической оболочкой состоит из следующих основных блоков: реакционной ячейки, системы термостатирования, цепей измерения температуры, тока и времени калибровки.

На рис. 2.5 представлен реакционный блок калориметрической установки. Тонкостенный (0,25 мм) реакционный стакан (1) емкостью 75 мл и крышка (2) изготовлены из нержавеющей стали X18H9T. Герметичное соединение их осуществляется накидной гайкой (3) при помощи фторопластовой прокладки (4). В реакционном стакане размещаются холодильник (5), внутри которого циркулирует охлажденный воздух; пропеллерная трехлопастная мешалка (6), изготовленная из листовой нержавеющей стали толщиной 0,5 мм. На валу мешалки предусмотрены теплоизоляционные разрывы, выполненные из фторопласта (7) и эбонита (8).

Безиндукционный калибровочный нагреватель стержневого типа (9) изготовлен из бифилярно свитой состаренной манганиновой проволоки ($d = 0,12$ мм), которая помещена в тонкостенный ($d_{\text{нар}} = 3,3$ мм; $d_{\text{вн}} = 3,0$ мм) металлический чехол, заполненный силиконовым маслом. Места спаев нагревателя с токоподводящими траверсами при проведении опыта погружены в раствор. Достоинством такого нагревателя является сочетание большой мощности при небольших размерах, а также малой тепловой инерцией.

Калориметр рассчитан на использование стеклянной ампулы для второго компонента, которая крепится в крышке (2) с помощью держателя (10). Вращение штока ампулоразбивателя (11) без нарушения герметичности обеспечивается применением фторопластового сальника (12) с поджимной гайкой (на рисунке не показана).

В качестве датчиков температуры используются два высокостабильных термистора, соединенных последовательно. Нижний термистор (13) служит для измерения температуры в центральных и нижних слоях реакционного сосуда, в которых изменение температуры происходит быстро. Верхний термистор (14) расположен на крышке калориметрической ячейки. Оба термистора помещены в защитные теплоизолирующие чехлы, надежный контакт с которыми осуществляется с помощью сплава Вуда.

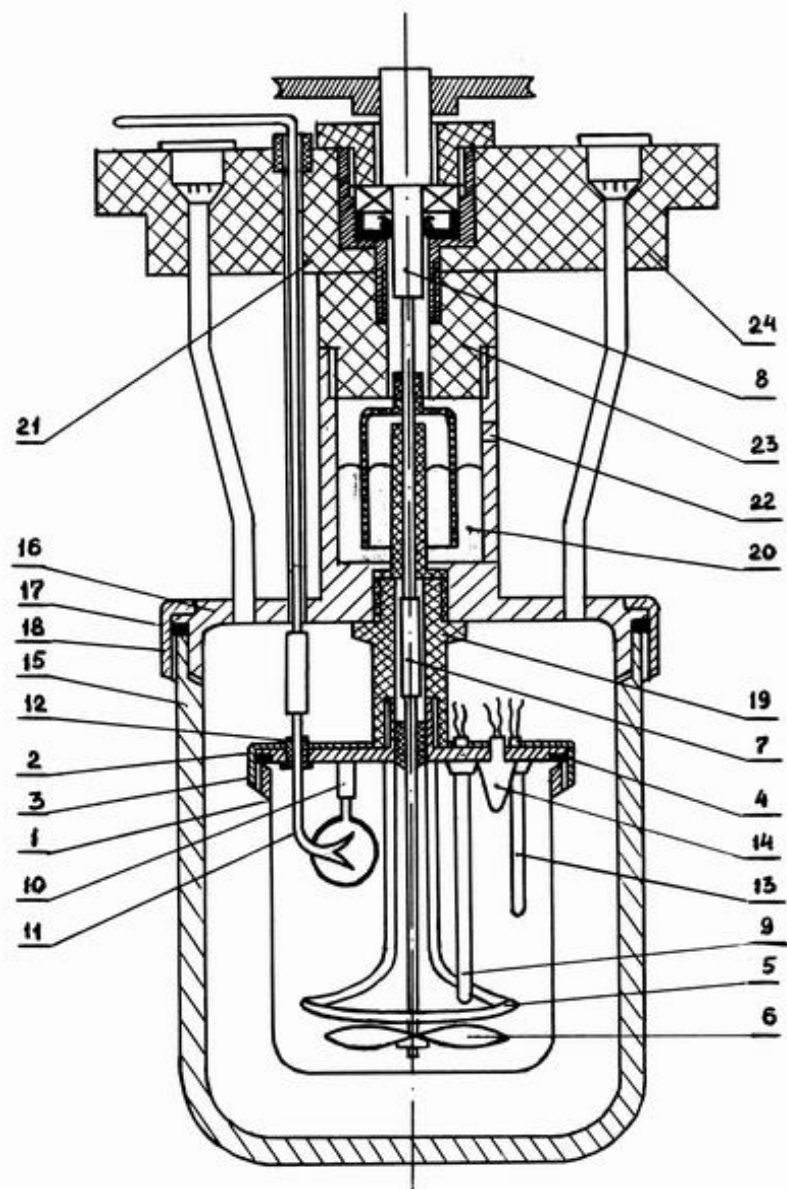


Рис. 2.5. Конструкция калориметрической ячейки:

1 - реакционный стакан; 2 - крышка; 3 - накидная гайка; 4 - фторопластовая прокладка; 5 - холодильник; 6 - пропеллерная трехлопастная мешалка; 7 и 8 - теплоизоляционные разрывы, выполненные из фторопласта и эбонита, соответственно; 9 - безиндукционный калибровочный нагреватель; 10 - держатель; 11 - шток ампулоразбивателя; 12 - фторопластовый сальник; 13 - нижний термистор; 14 - верхний термистор; 15 - массивный стакан; 16 - крышка массивного стакана; 17 - резиновая прокладка; 18 - накидная гайка; 19 - эбонитовый переходник; 20 - ртутный затвор; 21 - самоподжимающийся сальник; 22 - отверстие; 23 - эбонитовый переходник; 24 - опорная текстолитовая крышка.

Все детали калориметрической ячейки изготовлены из нержавеющей стали. Датчики температуры и калибровочный нагреватель соединяются с электрической схемой установки с помощью штекерных разъемов.

Реакционный стакан помещается в массивный стакан из нержавеющей стали (15) с крышкой (16), герметизирующийся при помощи резиновой прокладки (17) накидной гайкой (18). Поверхности стакана хромированы и отполированы. Крышка стакана жестко соединяется с крышкой реакционного сосуда посредством эбонитового переходника (19) и имеет в верхней части ртутный затвор (20). Последний предотвращает испарение жидкости из сосуда через ввод мешалки, не вызывает трения вращающихся деталей и обеспечивает надежную герметизацию ввода мешалки. Затвор содержит около 200 г ртути, поверхность которой покрыта тонким слоем силиконового масла. Во избежание выбросов ртути из затвора вследствие значительных перепадов давления в реакционном стакане верхняя часть мешалки (8) уплотняется самоподжимающимся сальником (21), а объем пространства между затвором и сальником сделан минимальным. Для ревизии затвора в крышке предусмотрено отверстие (22), закрываемое пробкой.

Стакан крепится с помощью эбонитового переходника (23) к опорной текстолитовой крышке (24) и при проведении опыта помещается в водяной вспомогательный термостат. Точность поддержания температуры проверялась с помощью термометра Бекмана и составляла $\pm 0,01$ °C.

1.6. Примеры алгоритмов определения параметров комплексообразования в титрационной калориметрии

При комплексообразовании, связывании лиганда с макромолекулой (например, белком) или макромолекулярным блоком (например, мембраной) тепло может поглощаться или выделяться. Тепловой эффект, связанный с каждой добавкой титранта, представляет экспериментально наблюдаемую реакцию в титрационной калориметрии, как это показано на термограмме рис. 2.6. Для каждой добавки поглощаемое или выделяемое тепло, возникающее при

изменении концентрации связанного лиганда, пропорционально изменению концентрации связанного лиганда, энтальпии связывания и реакционному объему. Пошаговым титрованием система доводится до насыщения. При этом величина тепла уменьшается на каждом шаге [11].

Следовательно, изменение тепла при изменении концентрации связанного лиганда (dQ) может быть выражено как:

$$dQ = d[MX] \cdot \Delta H^0 \cdot V_0, \quad (2.9)$$

где $d[MX]$ - изменение концентрации связанного лиганда;

ΔH^0 - энтальпия связывания;

V_0 - рабочий объем калориметрической камеры.

Выражение (2.9) позволяет от расчетов, выполненных для концентраций реагентов, перейти к расчетам на основании измеряемых тепловых эффектов взаимодействий.

Wiseman один из первых в этом направлении дает полный анализ метода, а также приводит экспериментальные результаты в работе [12]. Основные положения данной работы следующие. Для реакции со стехиометрией 1:1 приводится уравнение равновесия:



где M - концентрация макромолекул в объеме калориметрической камеры;

X - концентрация свободного лиганда в объеме калориметрической камеры; MX

- концентрация связанного лиганда в объеме калориметрической камеры.

Константа связывания выражается через равновесные концентрации и равна концентрации MX , деленной на произведение концентраций реагентов M и X :

$$K = [MX] / [M][X]. \quad (2.11)$$

Для удобства математических преобразований полная концентрация лиганда (свободного плюс связанного) в реакционном объеме обозначается X_{tot} .

Следовательно,

$$X_{tot} = [X] + [MX]. \quad (2.12)$$

Соответственно, полная концентрация макромолекул в реакционном объеме, свободная плюс связанная, обозначается M_{tot} . Следовательно, используя (2.11 и 2.12), M_{tot} можно выразить в виде:

$$M_{tot} = [M] + [MX] = [MX] + [MX]/K[X]. \quad (2.13)$$

Для дальнейших расчетов необходимо получить выражение $d[MX]/dX_{tot}$. Для этого в (2.13) подставляется выражение для свободного лиганда $[X]$ и после преобразования получается квадратное уравнение относительно $[MX]$:

$$[MX]^2 + [MX] \cdot (-M_{tot} - X_{tot} - 1/K) + M_{tot} \cdot X_{tot} = 0 \quad (2.14)$$

с действительным корнем, имеющим физический смысл,

$$[MX] = 1/2 \cdot (-b - (b^2 - 4c)^{1/2}), \quad (2.15)$$

где $b = -X_{tot} - M_{tot} - 1/K;$ (2.16)

$$c = M_{tot} \cdot X_{tot}. \quad (2.17)$$

Дифференцирование и преобразование выражения (2.15) дает

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{dQ}{dX_{tot}} \right) = \Delta H^0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - (1+r)/2 - X_r/2}{(X_r^2 - 2X_r(1-r) + (1+r)^2)^{1/2}} \right), \quad (2.18)$$

где $r = 1/(K \cdot M_{tot})$ и $X_r = X_{tot}/M_{tot}$.

Подставляя в выражение (2.18) $d[MX]$ из выражения (2.9), получают выражение, связывающее изменение тепла, образующегося в реакции связывания, с изменением полной концентрации лиганда:

$$\frac{d[MX]}{dX_{tot}} = \frac{1}{2} + \frac{1 - (1+r)/2 - X_r/2}{(X_r^2 - 2X_r(1-r) + (1+r)^2)^{1/2}} \quad (2.19)$$

Данное уравнение позволяет определить ΔH и K при $n=1$. Определение данных параметров базируется на методе Levenberg-Marquart (метод нелинейной оптимизации). При этом при фиксированном n параметры ΔH и K подбираются в процессе оптимизации.

На рис. 2.6 приведен пример химической калибровки ТАМ III - титрование водного раствора 18К6 раствором $BaCl_2$, представленной в диалоговом окне программы TAM Assistant. Реакция образования комплекса $[Ba18K6]^{2+}$ в воде относится к одной из тестовых реакций, рекомендованных

IURAC для проверки работы калориметрических систем титрования [13, 14].
Стехиометрия данного взаимодействия равна 1.

Полученные в результате калибровки термодинамические параметры реакции образования $[\text{Ba18К6}]^{2+}$ ($\lg K = 3,24 \pm 0,30$ и $\Delta_r H = -30,9 \pm 1,0$ кДж/моль) хорошо согласуются с рекомендованными величинами: $\lg K = 3,50 \pm 0,08$ и $\Delta_r H = -31,5 \pm 1,2$ кДж/моль [14].

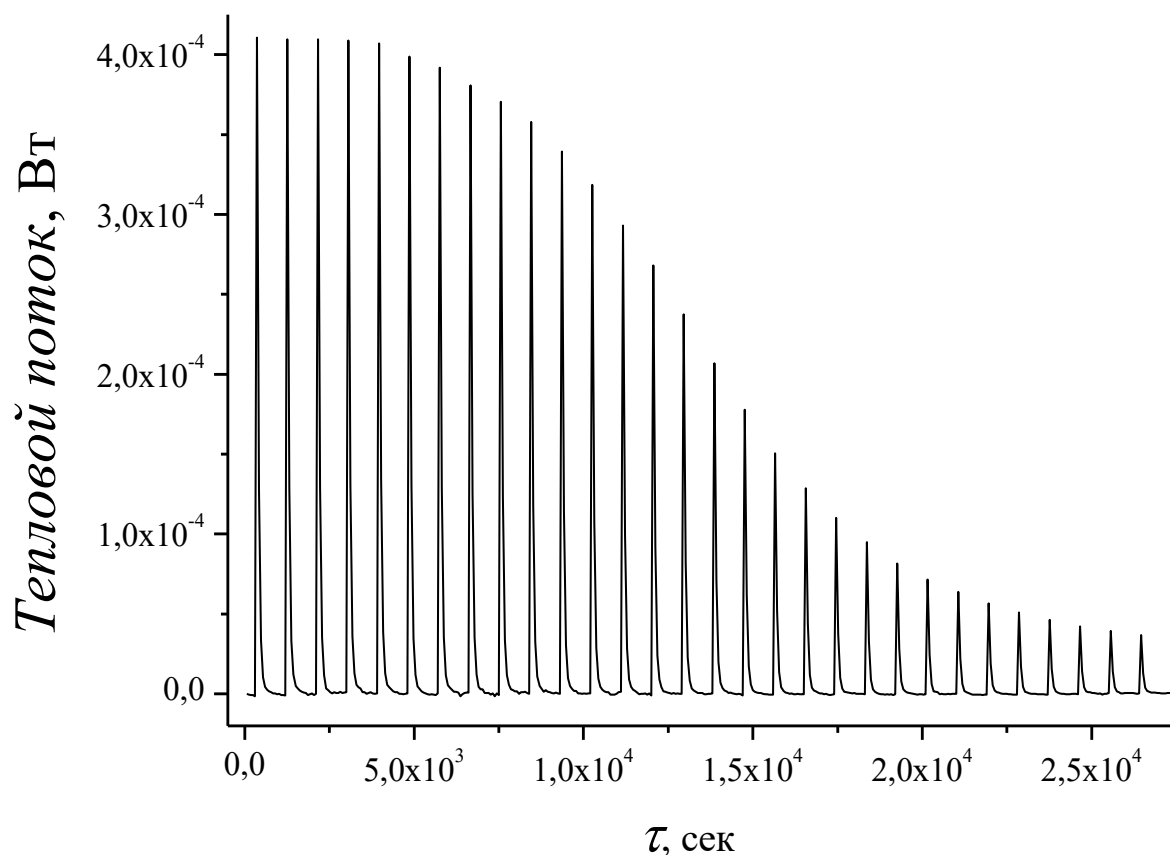


Рис. 2.6. Термограмма титрования водного раствора 18-краун-6 раствором BaCl_2

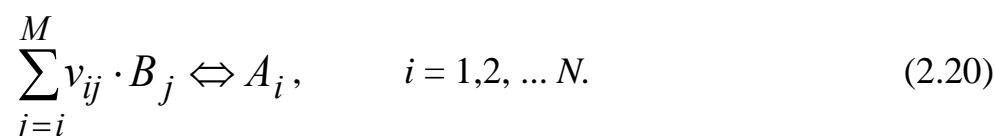
Универсальной программой для обработки результатов калориметрических экспериментов титрования и растворения является программа HEAT [15]. Программа HEAT предназначена для расчёта тепловых эффектов и констант равновесия реакций из термодинамических (калориметрических) данных. Особенность термодинамического метода состоит в том, что измеряемое свойство — тепловой эффект взаимодействия двух систем

(двух растворов реагентов или раствора одного реагента и другого реагента в кристаллическом состоянии) – зависит от начального (до взаимодействия) и конечного (после взаимодействия) равновесного состава растворов. Взаимодействие двух растворов можно условно разделить на 2 стадии: 1-я стадия – это смешение растворов, но без химического взаимодействия их компонентов, и 2-я стадия – химическое взаимодействие компонентов растворов. Для кристаллического реагента 1-я стадия – это его растворение без химического взаимодействия с компонентами раствора.

Тепловые эффекты, связанные с протеканием 1-й стадии, назовём условно «нехимическими». При правильной постановке эксперимента эти «нехимические» эффекты можно измерить и внести поправки в суммарные тепловые эффекты изучаемых реакций.

За начальное состояние системы примем состояния реагентов после протекания 1-й стадии, то есть растворы разбавлены до концентраций, соответствующих концентрациям после их смешения, но без химического взаимодействия компонентов. За конечное состояние примем состояние системы после протекания 2-й стадии, то есть после химического взаимодействия компонентов растворов.

По закону Гесса тепловые эффекты в растворе зависят только от начального и конечного состояний системы, но не зависят от пути перехода из начального в конечное состояние. Поэтому переход из начального в конечное состояние системы можно представить в виде нескольких параллельно протекающих реакций, записанных в форме линейно-независимого набора уравнений вида:



Суммарный тепловой эффект реакций равен:

$$\Delta H_l = \sum_i \Delta m_{il} \cdot \Delta_r H_i, \quad (2.21)$$

где индекс l обозначает номер опыта;

Δm_{il} – изменение числа моль i -го продукта (A_i) в результате протекания реакции;
 $\Delta_r H_i$ – тепловой эффект i -й реакции, отнесённый к 1 моллю продукта A_i .

В термохимии удобно рассчитывать тепловой эффект на 1 моль какой-либо частицы A_i . Пусть эта частица входит в базис как B_k . Разделим левую и правую часть уравнения (2.21) на число моль частицы B_k :

$$\Delta H_l / m_{B_k} = \left(\sum_i \Delta m_{il} / m_{B_k} \right) \cdot \Delta_r H_i, \quad (2.22)$$

Очевидно, что отношение $\Delta m_{il} / m_{B_k}$ равно $\Delta a_{il} / C_{B_k}$, где Δa_{il} – изменение равновесной концентрации продукта A_i , а C_{B_k} – общая концентрация частицы B_k . Из суммы $\sum_i \Delta a_{il} / C_{B_k}$ можно выделить слагаемые, для которых известны величины $\Delta_r H_i$, и перенести их в левую часть уравнения (2.22).

$$\left(\Delta H_l / m_{B_k} \right) - \left(1 / C_{B_k} \right) \sum_n \Delta a_{nl} \cdot \Delta_r H_n = \left(1 / C_{B_k} \right) \sum_m \Delta_r a_{ml} \cdot \Delta_r H_m. \quad (2.23)$$

Индексы n и m относятся к реакциям с известными и неизвестными величинами $\Delta_r H$ соответственно. Обозначим левую часть уравнения (2.23) как $\Delta_r H'_{\text{экс.}}$.

$$\Delta H'_{\text{экс.},l} = \left(1 / C_{B_l} \right) \sum_m \Delta a_{ml} \cdot \Delta_r H_m, \quad l = 1, 2 \dots L \quad (2.24)$$

где L – число опытов.

Величины $\Delta_r H_m$ находятся путём решения системы L линейных уравнений (2.24) весовым методом наименьших квадратов (МНК). При подстановке найденных по МНК значений $\Delta_r H_m$ в уравнения (2.24) получаем рассчитанные величины $\Delta_r H'_{\text{рас.},l}$.

При поиске констант равновесия реакций по нелинейному МНК минимизируемая функция F имеет вид:

$$F = \sum_{l=1}^L \left(\Delta H'_{\text{экс.}} - \Delta H'_{\text{рас.}} \right)_l^2 \cdot \omega_l. \quad (2.25).$$

Значение функции F является остаточной суммой квадратов отклонений

решения системы линейных уравнений (2.24) по МНК. Таким образом, в итерационной процедуре поиска минимума F участвуют в явном виде только $\lg K$ изучаемых реакций. Весовые множители ω_l в уравнении (2.25) рассчитываются как $\omega_l = A/(\delta(\Delta H_l))^2$, где $\delta(\Delta H_l)$ – абсолютная погрешность измерения ΔH_l (в расчёте на 1 моль частицы B_k). Коэффициент A выбирается из условия $\sum \omega_l = L$, то есть сумма весов равна числу опытов.

По программе HEAT можно также рассчитывать только тепловые эффекты реакций, если константы равновесия реакций известны. В этом случае итерационная процедура поиска минимума функции F (2.25) не используется.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В режиме титрования обычно имеют место многократные добавки небольших количеств титранта в калориметрическую ячейку с исследуемым раствором. Термокинетическая кривая калориметрического эксперимента при этом представляет собой набор пиков, каждый из которых соответствует выделению или поглощению тепла в результате единичного впрыска титранта.

При исследовании реакций образования молекулярных комплексов «гость-хозяин» с низкой устойчивостью применение классической методики калориметрического титрования ограничивается малой растворимостью реагентов в смешанных растворителях, что часто не позволяет достичь необходимых концентрационных соотношений «гость: хозяин» в пределах одного титрования. Применение методики добавления разовых порций титранта позволяет создать оптимальные концентрационные условия для таких систем, а также дает выигрыш во времени проведения эксперимента.

Скорость, объем и количество впрысков подбирались индивидуально в обеих методиках для каждого опыта. Количество тепла, выделенного или поглощенного при добавлении раствора титранта в калориметрическую ячейку, автоматически регистрировалось программным обеспечением ТАМ III и рассчитывалось как интеграл площади сигнала (пика) единичного впрыска

Работа №1

Программирование условий проведения эксперимента по титрованию на ТАМ III

Цель работы

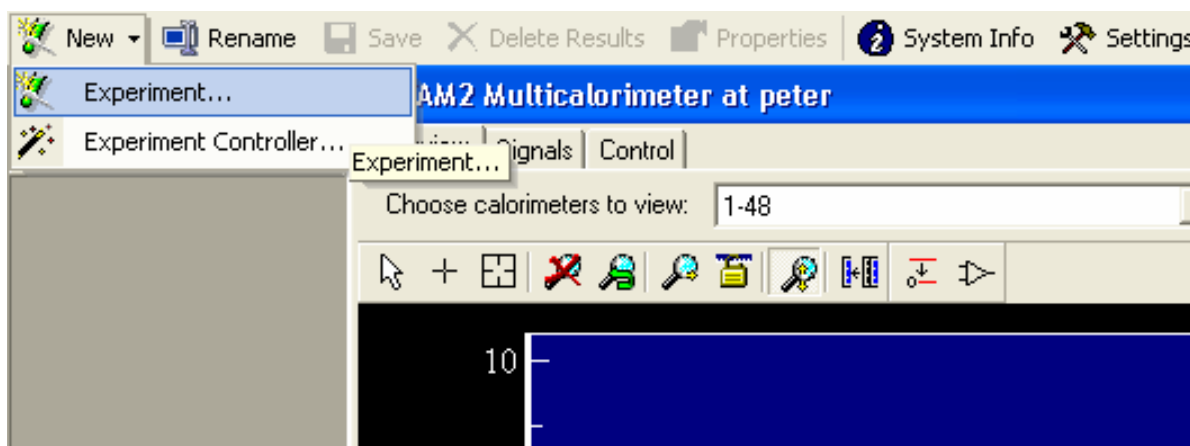
Получить первичные навыки работы на микрокалориметрической системе титрования ТАМ III.

Задание

Подготовить калориметрическую систему к проведению эксперимента посредством программирования автоматического режима титрования в программе TAM Assistant.

Порядок выполнения работы

Для начала нового эксперимента, независимо от его типа, выбираем опцию «Experiment» в меню «New».

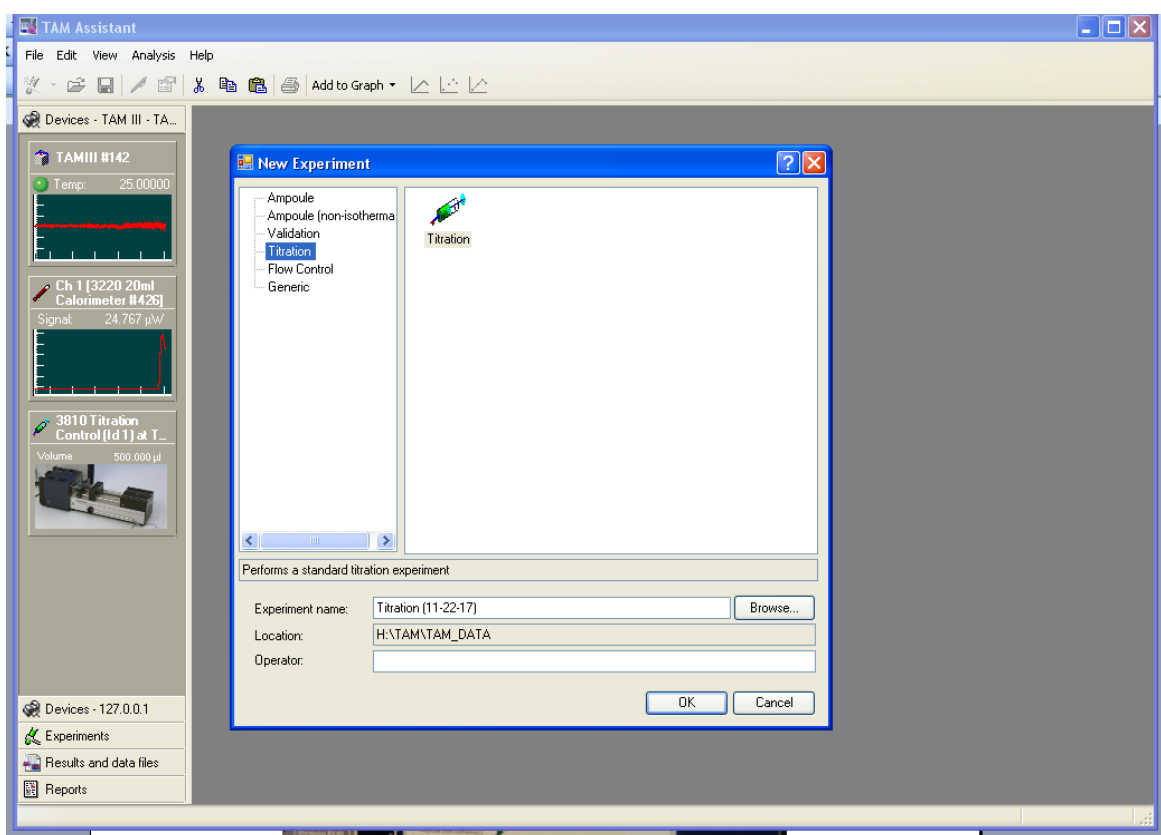


Появляется диалоговое окно, которое позволяет экспериментатору задать тип эксперимента:

- - Ампульный в изотермическом режиме «Amproule»
- - Ампульный в неизотермическом режиме «Amproule (non-isothermal)»
- - Калибровка калориметра «Validation»
- - Титрование «Titration»

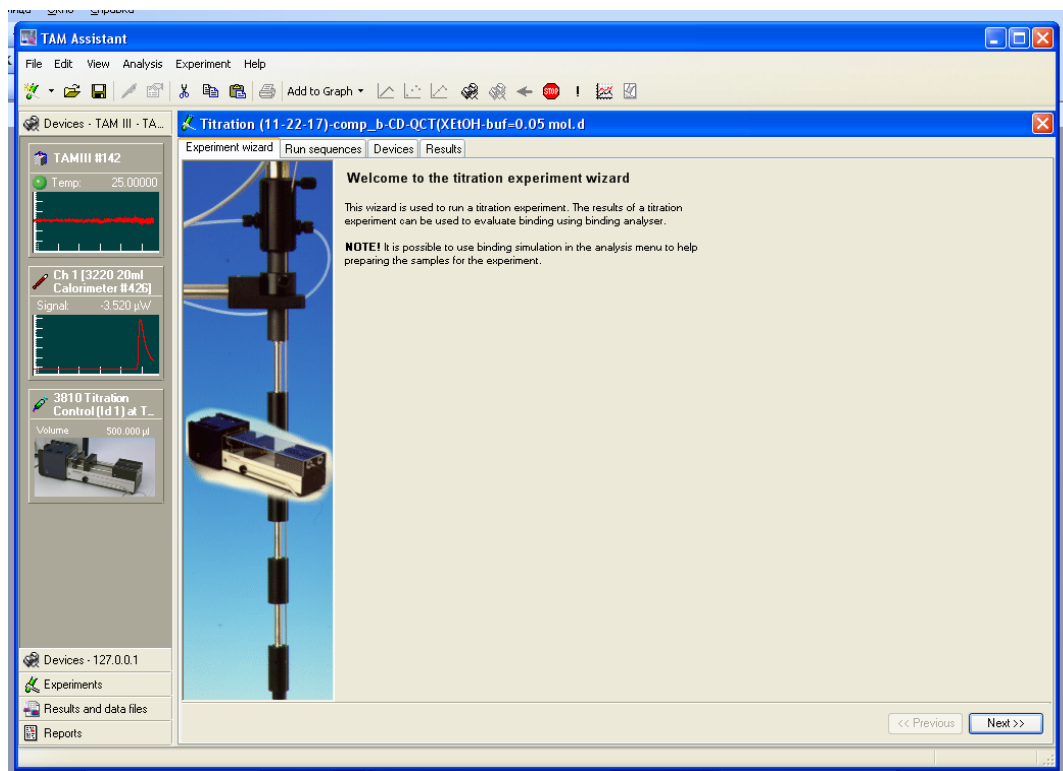
- - Контроль потока «Flow Control»
- - Общий контроль работы системы «Generic»

Ввод имени или инициалов проводящего эксперимент обязателен. Названием эксперимента является имя файла, в котором затем сохранятся результаты и дополнительная информация, связанная с его проведением. При создании нового эксперимента в его названии автоматически указывается тип и дата проведения эксперимента. Однако экспериментатор может изменить название, дополнив его информацией об эксперименте.

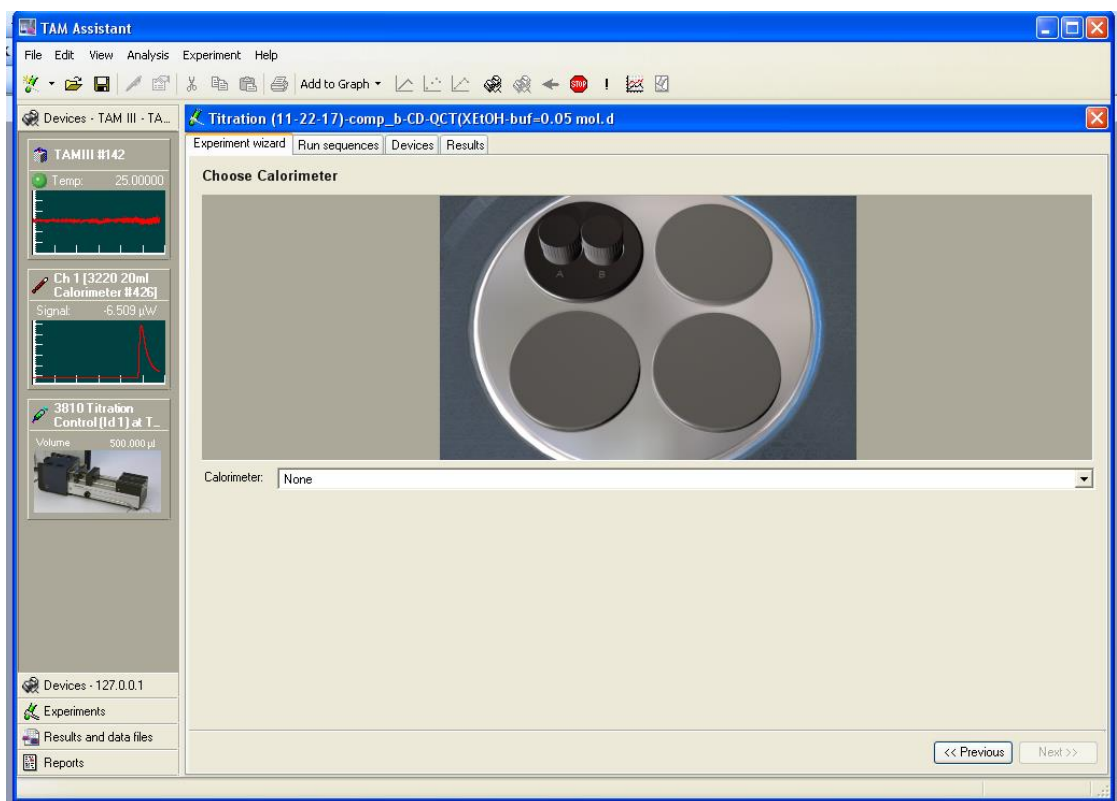


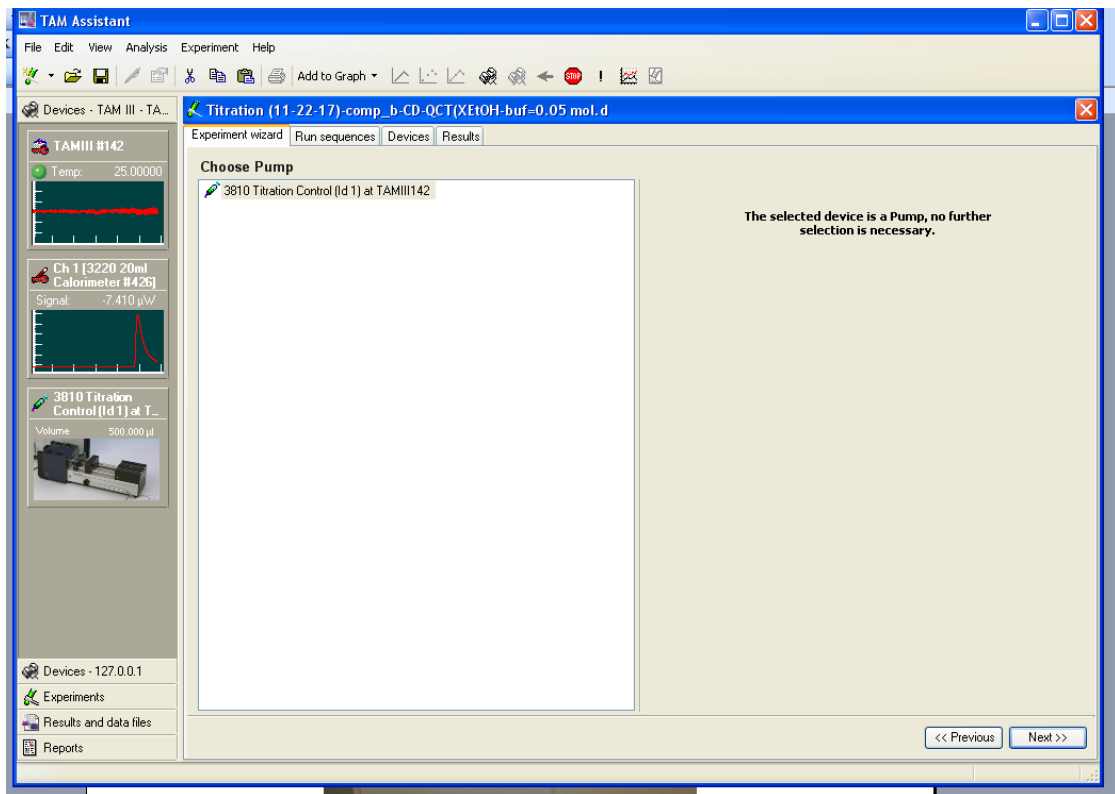
- Введём название эксперимента.
- Введем имя или инициалы оператора.

Нажимаем «ОК»



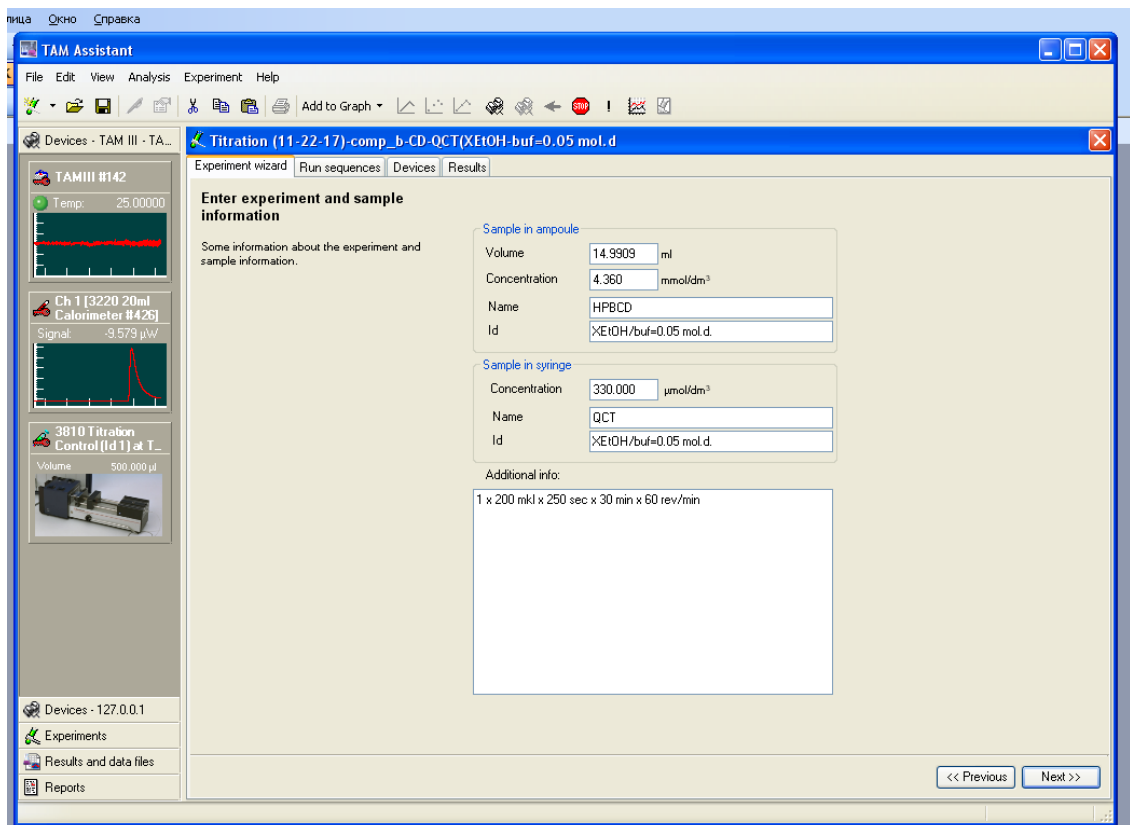
Появляется диалоговое окно Welcome to the titration experiment wizard (Добро пожаловать в Мастер настройки эксперимента по титрованию),
Нажимаем «next»

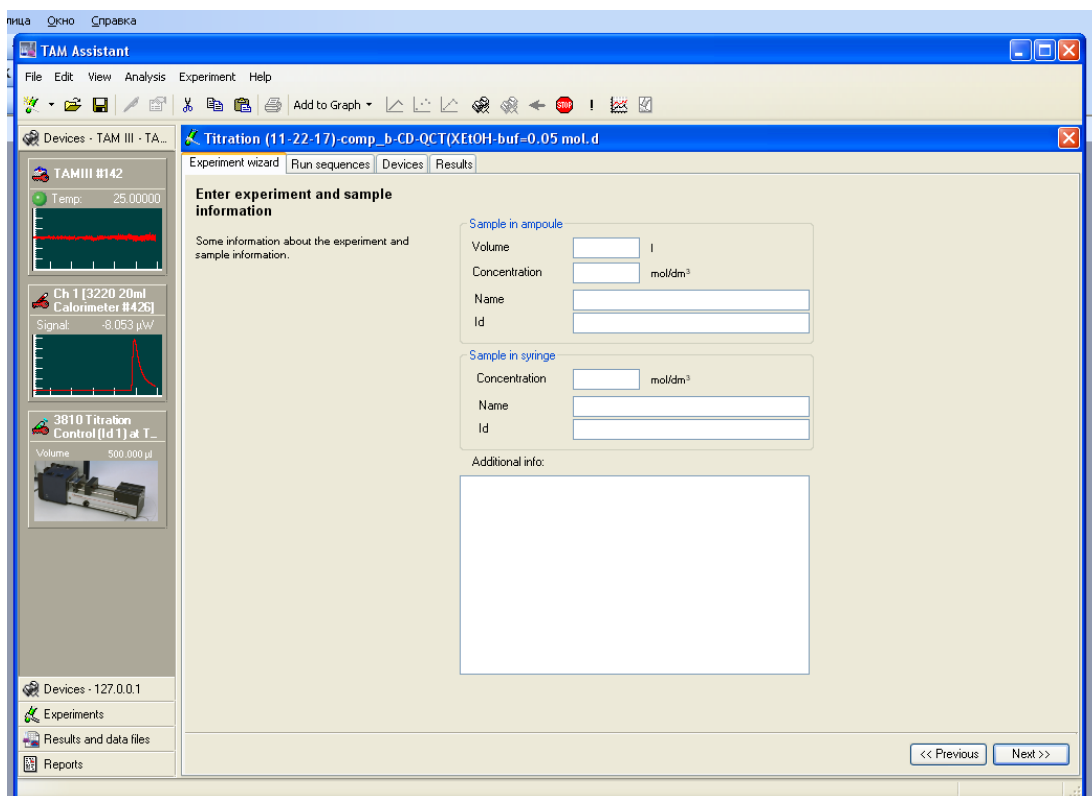




Появляется новое окно для Choose Pump (выбор инжектора)

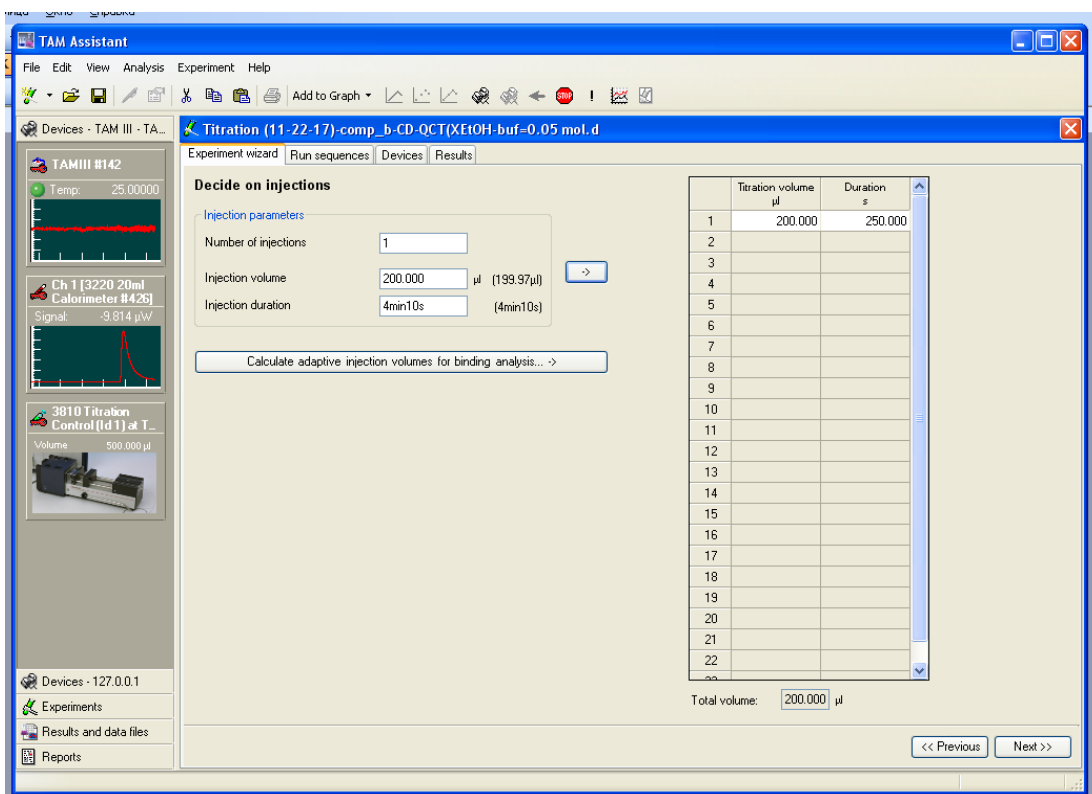
Нажимаем next >>





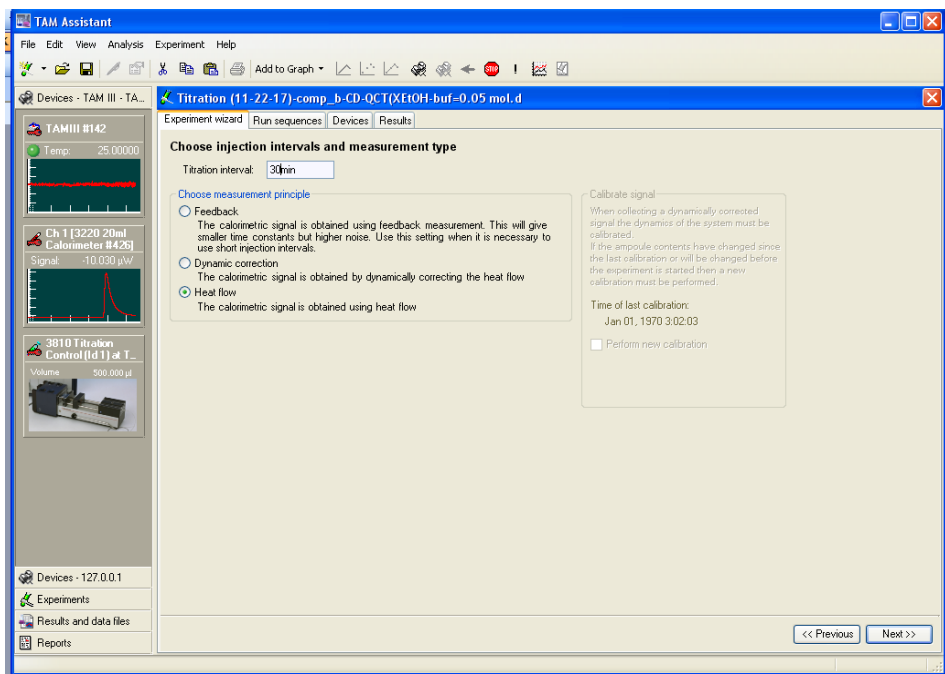
В окне Enter experiment and sample information (введите данные об эксперименте и веществах), введем информацию об эксперименте. Численные параметры эксперимента задаются в программе в зависимости от исследуемых процессов.

Нажимаем next >>



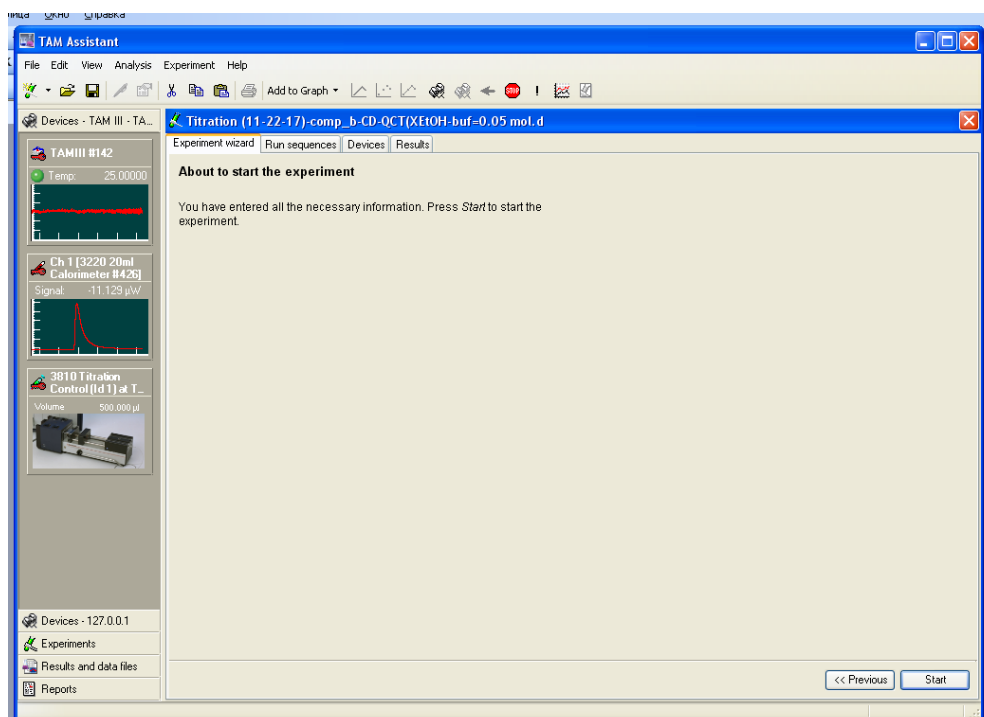
В меню **Decide on injections** (настройка впрысков), вводим данные согласно составленной схеме проведения эксперимента, нажимаем кнопку **->**, введённые данные отразятся в таблице.

Нажимаем кнопку **Next >>**



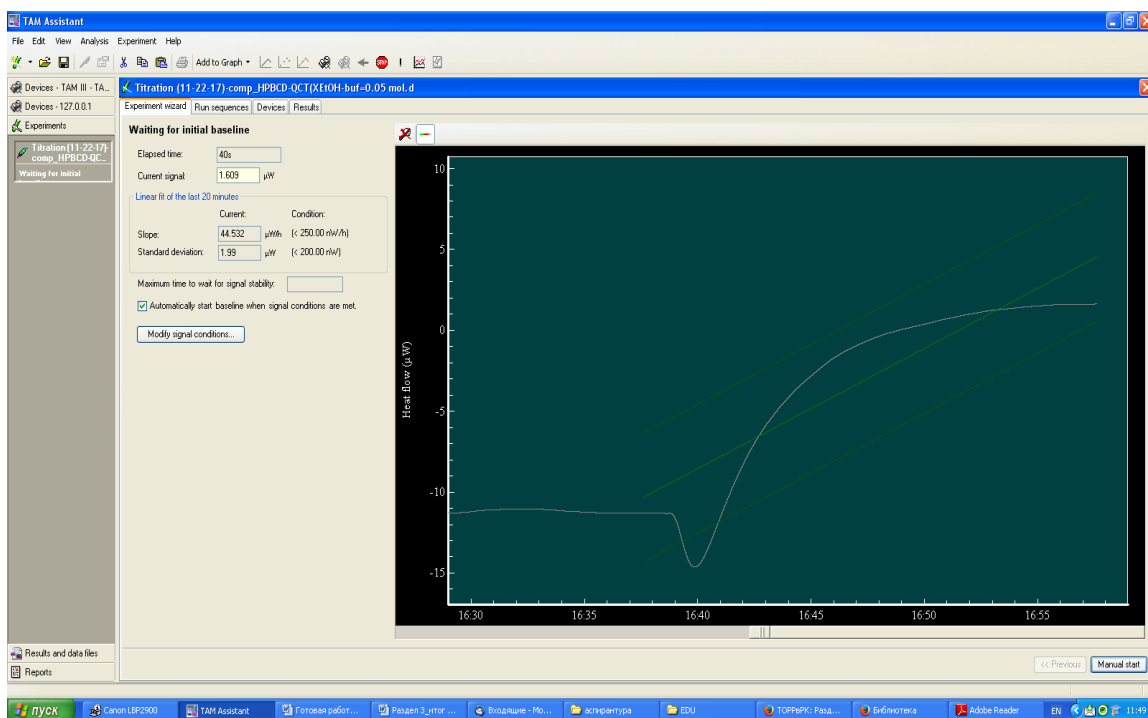
Появляется новое окно, **Choose injection intervals and measurement type** (выбор интервала между впрысками и тип измерения), изменяем **Titration interval** (интервал титрования) на выбранное значение.

Нажимаем **next >>**



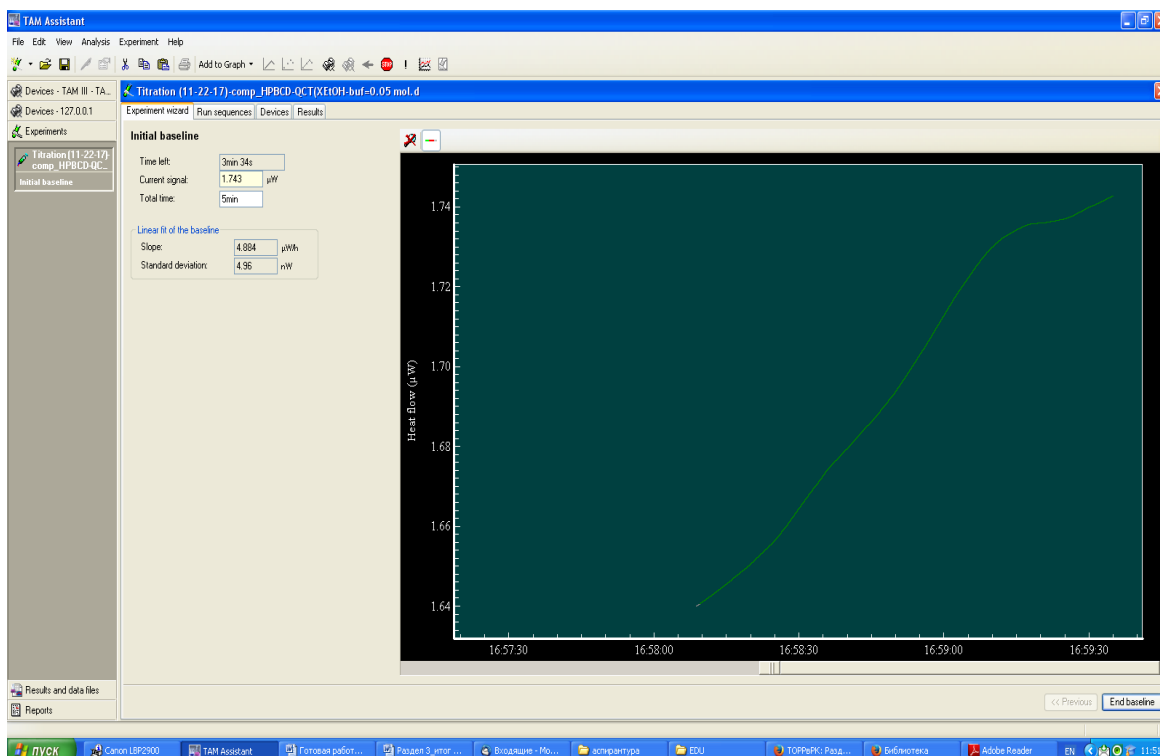
Если все необходимые параметры введены в программу, на экране появится окно About to start the experiment (готовность начать эксперимент).

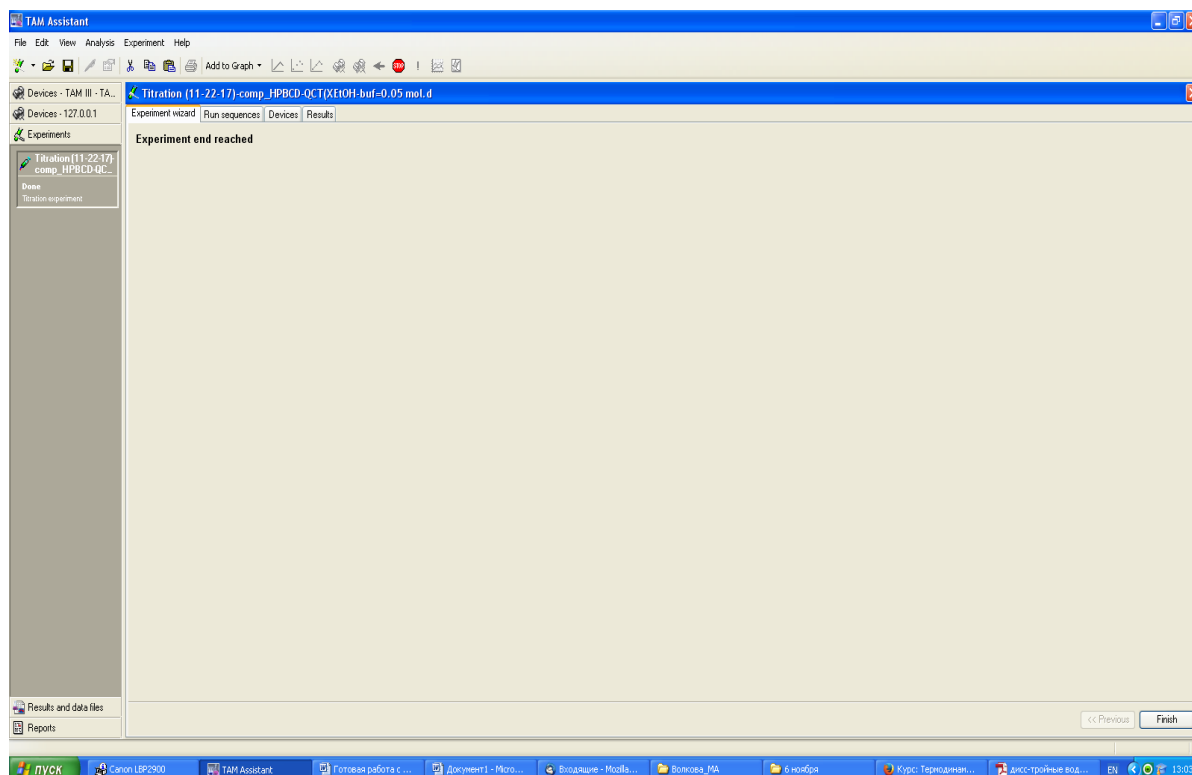
Нажимаем Start



Окно Waiting for initial baseline (ожидание стабильной базовой линии) показывает процесс установления термического равновесия в ячейке.

Нажимаем Manual start.





Когда эксперимент закончится, появится новое окно Experiment end reached (конец эксперимента), для того сохранения полученных данных нажимаем Finish.

Работа №2

Калибровка калориметрической установки переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающим в режиме растворения

Цель работы

Проверка надежности работы калориметрической установки.

Задание

Провести калибровку калориметрической установки переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающим в режиме растворения.

Порядок выполнения работы

Надёжность работы калориметрической установки может быть проверена по известному в литературе тепловому эффекту растворения хлорида калия в воде, который составляет $17,243 \pm 0,018$ кДж/моль [16].

При проведении калориметрического эксперимента хлорид калия вводится в калориметрический стаканчик, в котором находится вода, путём разбивания стеклянной запаянной ампулы, вставленной в ампулодержатель, при вращении штока ампулодробителя. Объём ампулы подбирается таким образом, чтобы после её заполнения свободное пространство было минимальным.

Для измерения количества тепла, поглощающегося в ходе проведения эксперимента, используется сравнительный метод [17]. После каждого рабочего опыта проводится калибровочный опыт, который заключается в измерении тепла, подаваемого в калориметр при пропускании тока через калибровочный нагреватель.

Значения изменения температур при растворении KCl ($\Delta I_{\text{оп.}}$) и во время прохождения тока через калибровочный нагреватель ($\Delta I_{\text{кал.}}$) определяется графическим методом. На рис. 2.7 представлен пример графической обработки записи калориметрического опыта в координатах изменение температуры – время ($\Delta T = f(\tau)$).

Ко всем прямолинейным участкам каждой зависимости проводятся касательные АВ, СД, сd и А'В', С'Д', с'd'. Наклоны касательных АВ, СД и А'В', С'Д' характеризуют температурный ход в начальный и заключительный период опыта. Далее находятся середины О и О' отрезков сd и с'd', через которые проводятся прямые, параллельные оси абсцисс, которые, пересекаясь с касательными АВ, СД и А'В', С'Д' в точках а, в и а', в' дают длины (в мм) искомым отрезков $ав = \Delta I_{\text{оп.}}$; $а'в' = \Delta I_{\text{кал.}}$.

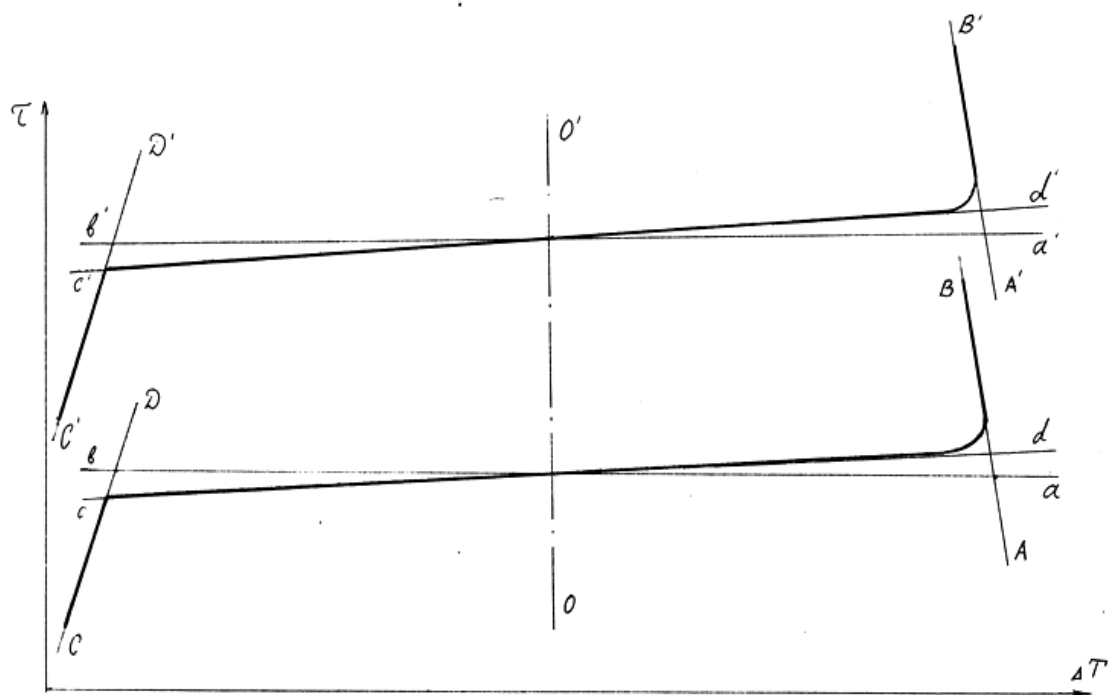


Рис. 2.7. Пример графической обработки записи калориметрического опыта в координатах изменение температуры – время ($\Delta T = f(\tau)$)

Измеренный экспериментально тепловой эффект рассчитывается по уравнению:

$$q = I^2 \cdot R \cdot \tau \cdot \Delta t_{\text{оп.}} / \Delta t_{\text{кал.}}, \quad (2.26)$$

где I – величина калибровочного тока, А;

R – сопротивление калибровочного нагревателя, Ом;

τ – время пропускания тока при калибровке, с;

$\Delta t_{\text{оп.}}$ и $\Delta t_{\text{кал.}}$ – изменение температуры в условных градусах.

Пример результатов калибровки калориметра приведены в табл. 2.1. Стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^0$) рассчитывают из экспериментальных данных ($\Delta_{\text{sol}}H^m$) путём соответствующей коррекции их на тепловые эффекты разведения хлорида калия в воде [18].

Молярную энтальпию растворения определяют по формуле:

$$\Delta_{\text{sol}}H^m = \frac{qM}{1000p}, \quad (2.27)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H^m$ – молярная энтальпия растворения вещества, кДж/моль;

q – измеренный в опыте тепловой эффект, Дж;

M, p – соответственно молярная масса и навеска хлорида калия, г.

Погрешность полученной величины $\Delta_{\text{sol}}H^0$ рассчитывается по формуле (2.28) и представляет собой стандартное среднеквадратичное отклонение с учетом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 для серии опытов.

$$\Delta Sa = \pm \sqrt{\frac{\sum (\bar{n} - n_i)^2}{i(i-1)}} \cdot t\alpha, \quad (2.28)$$

где \bar{n} – средняя величина;

n_i – текущее значение;

i – число опытов;

$t\alpha$ – коэффициент Стьюдента.

Таблица 2.1

Пример результатов калибровки калориметрической установки

Номер опыта	p_{KCl} , Г	$\Delta_{\text{sol}}H^m$, кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}H^0$, кДж/моль
1	0,10590	17,59	17,38
2	0,08075	17,50	17,31
3	0,18200	17,47	17,24
4	0,19115	17,32	17,09
5	0,07500	17,38	17,20
Среднее значение $\Delta_{\text{sol}}H^0$			$17,24 \pm 0.14$

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация калориметров.
2. Принцип работы адиабатического калориметра.
3. Принцип работы изотермического калориметра.
4. Дифференциальные сканирующие калориметры.
5. Градуировка калориметра.
6. Методика проведения экспериментов на калориметре с переменной температурой и обработка результатов.
7. Изотермическая калориметрия титрования: принципы работы калориметров и особенности применения.
8. Принцип работы и основные элементы калориметрической установки переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающим в режиме растворения.
9. Алгоритмы определения параметров комплексообразования в титрационной калориметрии.
10. Программирование условий проведения эксперимента по титрованию на ТАМ Ш.
11. Калибровка калориметрической установки переменной температуры с изотермической оболочкой и реакционным блоком, работающим в режиме растворения.

ПРИЛОЖЕНИЕ

На рис. 1П представлена схема процесса молекулярного капсулирования циклодекстринами. Пример первичных экспериментальных данных калориметрического титрования для взаимодействия гидроксипропил- β -циклодекстрина (HP β CD) с 3,5-диамино-1-декан-1,2,4-триазолом (L_2) приведен в табл. 1П.

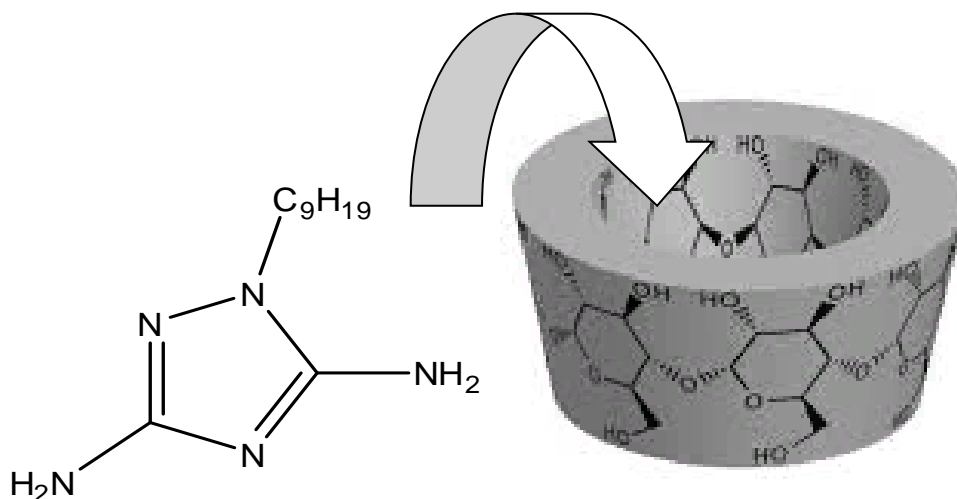


Рис. 1П. Схема взаимодействия гидроксипропил- β -циклодекстрина (HP β CD) с 3,5-диамино-1-декан-1,2,4-триазолом (L_2)

Таблица 1П

Пример первичных экспериментальных данных калориметрического титрования в водно-этанольном растворителе состава $X_{\text{EtOH}}=0,1$ мол. д. при $T=298,15\text{K}$. В ячейке содержится 11,657 мл раствора гидроксипропил- β -циклодекстрина, $C^\circ(\text{HP}\beta\text{CD}) = 0,0001016$ моль/л. Титрант - раствор L_2 , $C^\circ(L_2) = 0,0045$ моль/л.

V, мл (HP β CD)	V, мл (L_2)	$C_{(\text{HP}\beta\text{CD})} \cdot 10^{54}$ (моль/л)	$N_{L_2} \cdot 10^{55}$, моль	$C_{(L_2)} / C_{(L_2)_3} \cdot 10^5$ (моль/л)	$N_{L_2} / N_{\gamma\text{-CD}}$	Q ₁ , мДж	Q ₂ , мДж
1	2	3	4	5	6	7	8
14.99	0	7.960	-	-	-	-	-
15.14	0.150	7.881	0.386	0.255	0.323	26.44	25.94
15.29	0.300	7.804	0.771	0.504	0.646	22.75	22.25

1	2	3	4	5	6	7	8
15.44	0.450	7.728	1.157	0.749	0.969	19.46	18.96
15.59	0.600	7.654	1.542	0.989	1.292	16.51	16.01
15.74	0.750	7.581	1.928	1.225	1.615	14.20	13.71
15.89	0.900	7.509	2.313	1.456	1.938	13.25	12.75
16.04	1.050	7.439	2.699	1.682	2.261	11.65	11.15
16.19	1.200	7.370	3.084	1.905	2.584	9.73	9.23
16.34	1.350	7.302	3.471	2.123	2.908	9.06	8.56
16.49	1.500	7.236	3.855	2.338	3.231	8.17	7.67
16.64	1.650	7.171	4.241	2.548	3.554	7.60	7.10
16.79	1.800	7.107	4.626	2.755	3.877	6.59	6.09
16.94	1.950	7.044	5.012	2.958	4.199	6.53	6.03
17.09	2.100	6.982	5.397	3.158	4.523	5.62	5.12
17.24	2.250	6.921	5.783	3.354	4.846	5.19	4.69
17.39	2.400	6.862	6.168	3.547	5.169	4.29	3.79
17.54	2.550	6.803	6.554	3.736	5.492	3.50	3.00
17.69	2.700	6.745	6.939	3.922	5.815	3.68	3.18

V , мл (НРβCD) - суммарный объем НРβCD в ячейке;

V , мл (L_2) - суммарный объем добавленного титранта;

$C_{(НРβCD)} \cdot 10^{54}$ (моль/л) - аналитическая концентрация НРβCD в ячейке;

$N_{L_2} \cdot 10^{55}$, моль - количество моль L_2 в ячейке;

$C_{(L_2)} \cdot 10^{53}$ (моль/л) - аналитическая концентрация L_2 в ячейке;

$N_{L_2}/N_{\gamma-CD}$ - мольное соотношение раствора в шприце с раствором в ячейке;

Q_1 , мДж - тепловой эффект смешение раствора L_2 с НРβCD;

Q_2 , мДж - тепловой эффект смешение раствора L_2 с НРβCD, откорректированный на тепловой эффект разведения раствора титранта в растворителе.

Пример математической обработки экспериментальных данных программой TAM Asistant, представленных в табл. 1П, приведен на рис. 2П.

Model



Thermodynamics Parameters

k_1	$5.48 \cdot 10^2 \pm$	$1.8 \cdot 10^1$
ΔH_1	$-23.7 \text{kJ/mol} \pm$	390J/mol
ΔG_1	-15.634kJ/mol	
ΔS_1	$-26.983 \text{J/(K} \cdot \text{mol)}$	

Statistics

Degrees of freedom	16
ξ^2	$2.17 \cdot 10^{-6}$
Reduced ξ^2	$1.36 \cdot 10^{-7}$
Standard error of point	$3.68 \cdot 10^{-4}$

Input Data

Titration (5-11-17)-comp_trz-2-hp-b-CD

Volume in vessel	14.991 ml
Number of datapoints	18
Concentration of [M] in vessel	796 μM
Concentration of [L] in syringe	25.7 mM

No	Volume (μl)	Q_{exp} (mJ)	Q_{calc} (mJ)	Residual (mJ)
1	150.0	25.94	25.74	0.20
2	150.0	22.25	22.13	0.12
3	150.0	18.96	19.05	-0.09
4	150.0	16.01	16.44	-0.43
5	150.0	13.70	14.25	-0.56
6	150.0	12.75	12.42	0.33
7	150.0	11.15	10.87	0.28
8	150.0	9.24	9.57	-0.33
9	150.0	8.56	8.46	0.10
10	150.0	7.67	7.53	0.14
11	150.0	7.11	6.73	0.38
12	150.0	6.10	6.04	0.06
13	150.0	6.03	5.45	0.59
14	150.0	5.13	4.94	0.19
15	150.0	4.70	4.49	0.21
16	150.0	3.80	4.10	-0.30
17	150.0	3.01	3.75	0.75
18	150.0	3.19	3.45	-0.26

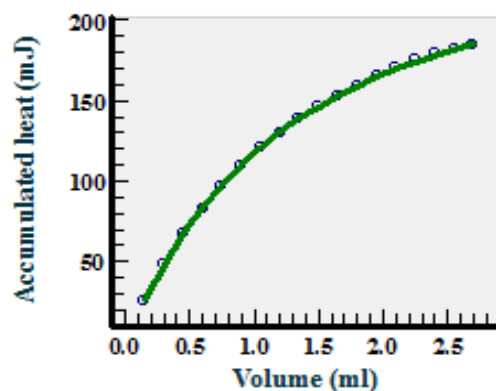
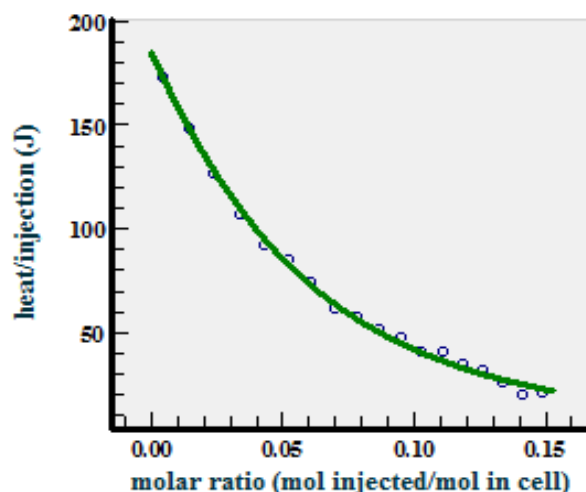


Рис. 2П. Пример математической обработки программой TAM Asistant экспериментальных данных по комплексообразованию HP β CD с L₂, представленных в табл. 1П

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н.А. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н.А. Глинка. – М.: Интеграл – Пресс, 2005. – 728 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник / В.П. Васильев. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
3. Лебедева, М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / М.И. Лебедева. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 216 с.
4. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова; под ред. В.П. Васильева. - 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
5. Попов, М.М. Термохимия и калориметрия / М.М. Попов. – М.: Московский университет, 1954. – 994 с.
6. Скуратов, С.М. Термохимия / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. – М.: МГУ, 1964. – 298 с.
7. Колесов, В.П. Основы термохимии / В.П. Колесов. – М.: МГУ, 1996. – 205 с.
8. Хеммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене. – М.: Химия, 1989. – 176 с.
9. Wadsö I. Design and testing of a micro reaction calorimeter // Acta chemica scandinavica.-1968.-Vol.22.-P.927-937.
10. Spokane R.B. and Gill S.J. Titration microcalorimeter using nanomolar quantities of reactants // Rev. Sci. Instrum.-1981.-Vol.52, N11-P.1728-1733.
11. Freire E., Mayorga O., Straume M. Isothermal Titration // Anal. Chem.- 1990.- Vol.62, N18.-P.950-959.
12. Wiseman T., Williston S., Brandts J.F. and Lin L. / Rapid measurement of binding constants and heats of binding using a new titration calorimeter // Anal. Biochem.-1989.-Vol.179.-P.131-137.
13. Wadso, I. Standards in isothermal microcalorimetry (IUPAC Technical Report) / I. Wadso, R.N. Goldberg // Pure Appl. Chem. 2001.– Vol.73, № 10.– P.1625–1639.

14. Buschmann H.–J., Schollmeyer E. A test reaction from macrocyclic chemistry for calorimetric titrations // *Thermochim. Acta.* – 1999. – Vol. 333. – P.49–53.
15. Васильев, В.П. Применение ЭВМ в химико–аналитических расчетах / В.П. Васильев, В.А. Бородин, Е.В. Козловский. – М.: Высшая школа, 1993. – 112 с.
16. Kilday, M.V. The enthalpy of solution of SRM 1655 (KCl) in H₂O /M.V. Kilday // *J. Research NBS.* – 1980. – V. 85, № 6. – P. 467
17. Семёновский, С.В. Калориметрическая установка для измерения энтальпий при растворении солей в абсолютных спиртах / С.В. Семёновский, Г.А. Крестов, В.А. Кобенин // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.* – 1972. – Т. 15, вып. 8. – С. 1257 – 1260.
18. Parker, V. Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes / V. Parker. – W.: U.S. Department of commerce national bureau of standards, 1965.– В. 2. – 342 p.

Учебное издание

Усачева Татьяна Рудольфовна, Кузьмина Ирина Алексеевна,
Кабиров Джовидон Нурмахмадович

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И
СОЛЬВАТАЦИИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ**

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7