

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ, ЗАДАЧА 4


### Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролитов

**Цель работы:** Получение кривых потенциометрического титрования слабой поликислоты (полиоснования) и эквимольных смесей поликислоты с солью полиоснования (полиоснования с солью поликислоты); получение зависимости степени превращения от рН в реакции обмена между молекулами полиэлектролитов.

**Реактивы:** Водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ) концентрации 0.01 осн. моль/л; водные растворы полиакрилата натрия (ПАК-Na) и хлористоводородной соли полиэтиленimina (ПЭИ-HCl) концентрации 0.01 осн. моль/л; водный раствор HCl (0.1M); водный раствор NaOH (0.1M).

**Приборы и посуда:** рН-метр (фирмы Mettler Toledo, Швейцария), магнитная мешалка, стаканчики (50 мл, 2шт), бюретки (2шт).

Работа выполняется на рН-метре с комбинированным электродом, объединяющим стеклянный измерительный электрод и электрод сравнения. Прибор снабжен автоматической температурной компенсацией. Результаты измерения выводятся на экран. Пульт управления имеет 4 клавиши:

- 1) клавиша со значком  – включает и выключает дисплей,
- 2) клавиша “mode” – осуществляет выбор измеряемой величины: рН, потенциал в mV или температура,
- 3) клавиша “cal” – служит для калибровки электрода (студентами не выполняется),
- 4) клавиша “read” – возвращает в режим измерения той или иной величины или при повторном нажатии фиксирует на экране последнее значение измеряемой величины.

#### Порядок работы на рН-метре

ПРОСЬБА АККУРАТНО ОБРАЩАТЬСЯ С ПРИБОРОМ И ОСОБЕННО С ЭЛЕКТРОДОМ !!
--

1. Электрод хранится в специальном контейнере с 3М KCl. Перед работой осторожно снимают контейнер с электрода и погружают электрод в стаканчик с дистиллированной водой, в который опущен стерженек магнитной мешалки.
2. Включают рН-метр и мешалку в электросеть на ~220В. Через несколько секунд на экране высвечивается значение рН раствора.
3. Несколько раз промывают электрод дистиллированной водой до постоянного значения рН. Смену растворов под электродами осуществляют осторожным поворотом в сторону штатива с электродом и стаканчика с раствором. При смене растворов мешалку и дисплей отключают.
4. Для измерения рН погружают электрод в рабочий раствор и включают дисплей и мешалку. Подождать 0.5 – 1 мин, пока установится постоянное значение рН. При снятии показаний рН мешалку лучше отключать.
5. После окончания всех измерений несколько раз промывают электрод дистиллированной водой до рН воды. Сняв капли воды с электрода фильтровальной бумагой, осторожно погружают электрод в контейнер с 3М KCl. Отключают рН-метр и мешалку от электросети.

### **Методика работы**

#### *Титрование растворов поликислоты и полиоснования*

20 мл водного раствора ПАК (или ПЭИ) концентрации 0.005 осново-моль/л титруют раствором щелочи до рН = 11 (или ПЭИ титруют раствором соляной кислоты до рН = 3). Титрант добавляют по 0.1 мл.

#### *Титрование смесей полиэлектролитов*

20 мл эквимольной смеси (ПАК+ПЭИ-HCl) концентрации 0.005 осново-моль/л, считая на один из компонентов, титруют раствором щелочи до рН = 8.5. А 20 мл эквимольной смеси (ПЭИ+ПАК-Na) титруют раствором соляной кислоты до рН = 3. Титрант в обоих случаях добавляют по 0.1 мл.

### **Форма записи результатов**

Количество добавленной NaOH или HCl (мл)	рН раствора

### **Обработка результатов**

Строят 4 кривые титрования: ПАК и смеси (ПАК+ПЭИ-НСl), ПЭИ и смеси (ПЭИ+ПАК-Na).

Степень превращения ( $\theta$ ) в реакции обмена, протекающей в кислой области рН, рассчитывают по формуле:

$$C_K = C_0 * \theta = \frac{q(\text{NaOH})}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{ПК},$$

где  $q(\text{NaOH})$  – количество введенной щелочи (г-экв),  
 $V_0$  – объем реакционной смеси (л),  
 $[H^+]$  – концентрация протонов в растворе (г-ион/л);  
 $[H^+]_{ПК}$  – концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой (г-ион/л).

Величина  $[H^+]_{ПК}$  – не поддается экспериментальному определению и рассчитывается по формуле:

$$[H^+]_{ПК} = \sqrt{K_{ХАР.ПК} * C_0}$$

в предположении, что диссоциация полимерной кислоты описывается характеристической константой диссоциации  $K_{ХАР.ПК}$ ; такое допущение справедливо при  $pH \leq pH$  водного раствора поликислоты той же концентрации.

Принимая  $pK_{ХАР.ПК} = 4.8$ , выполняют расчет для пяти произвольно выбранных значений рН на кривой титрования смеси (ПАК+ПЭИ-НСl) в области от исходного рН этой смеси до значения рН исходного раствора одной ПАК.

### Форма записи результатов

рН	[H <sup>+</sup> ], моль/л	NaOH			$\theta * C_0$	$\theta$
		V, л	q, моль	q / V <sub>0</sub> , моль/л		

Степень превращения ( $\theta$ ) в реакции обмена, протекающей в щелочной области рН, рассчитывают по формуле:

$$C_K = \theta * C_0 = \frac{q(\text{HCl})}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{ПО},$$

где  $q(\text{HCl})$  – количество введенной кислоты (г-экв),  
 $[OH^-]$  – концентрация гидроксильных групп в реакционной смеси (г-ион/л),  
 $[OH^-]_{ПО}$  – концентрация гидроксильных групп, создаваемая непрореагировавшим основанием (г-ион/л) и рассчитываемая по формуле:

$$[OH^-]_{ПО} = \sqrt{\frac{K_W * C_0}{K_{ХАР.ПО}}},$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды,  
 $K_{\text{ХАР.ПО}}$  – характеристическая кислотная константа ионизации полиоснования. Расчет справедлив только при  $\text{pH} \geq \text{pH}$  раствора полиоснования той же концентрации.

Принимая  $\text{p}K_{\text{ХАР.ПО}} = 6.7$ , выполняют расчет для пяти произвольно выбранных значений  $\text{pH}$  на кривой титрования смеси (ПЭИ+ПАК-Na) в интервале от исходного  $\text{pH}$  этой смеси до значения  $\text{pH}$  исходного раствора одного полиоснования.

**Форма записи результатов**

pH	[OH <sup>-</sup> ], моль/л	HCl			θ*С <sub>0</sub>	θ
		V, л	q, моль	q / V <sub>0</sub> , моль/л		

На одном графике строят зависимости θ от pH для реакций обмена между полиэлектролитами, протекающих в кислой и щелочной областях pH.

**Задание:** Объяснить причины протекания реакций обмена между слабой поликислотой (полиоснованием) и солью полиоснования (поликислоты). Какой вывод следует сделать из зависимости степени превращения от pH ?