

A4.05

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Wyznaczanie współczynników aktywności soli trudno rozpuszczalnej metodą pomiaru rozpuszczalności

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Aktywności i współczynniki aktywności.
2. Metody wyznaczania współczynników aktywności.
3. Teoria elektrolitów mocnych Debye'a–Hückela.
4. Wpływ solwatacji na współczynniki aktywności – teoria Robinsona i Stokesa.

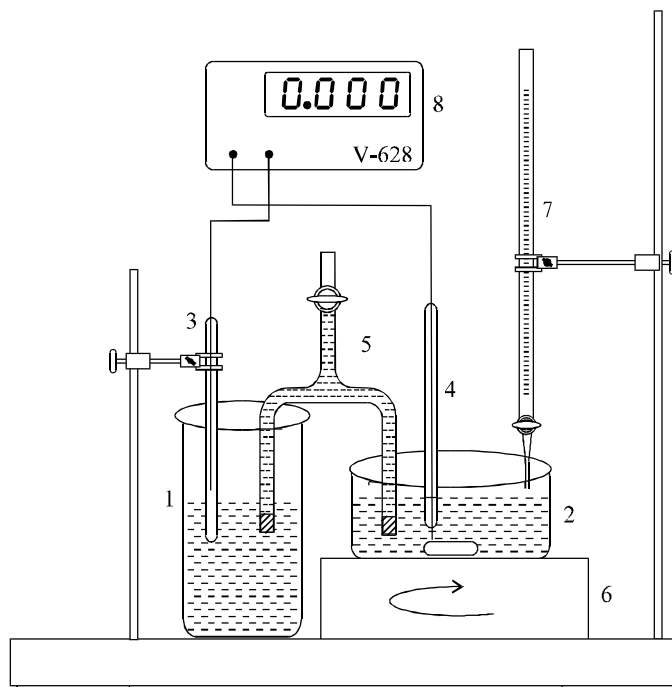
Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiswa A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Libuś W., Libuś Z., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1975.
4. Szarawara J., *Termodynamika chemiczna stosowana*, WNT, Warszawa 1997.
5. Barrow G.M., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1978.
6. Sobczyk L., Kiswa A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1981.
7. Barański A. i in., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
8. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, t. 3, PWN, Warszawa 1987.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie, metodą pomiaru rozpuszczalności, współczynnika aktywności siarczanu srebra (I) w roztworach o różnej sile jonowej.

Układ pomiarowy

Schemat układu pomiarowego służącego do określenia rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej Ag_2SO_4 metodą miareczkowania potencjometrycznego jest przedstawiony na rysunku 1. Zestaw do oznaczeń potencjometrycznych składa się z dwóch elektrod, z których jedna jest elektrodą wskaźnikową o potencjale zależnym od stężenia oznaczanego jonu, a druga jest elektrodą porównawczą o stałym potencjale w warunkach pomiarowych.



Rys. 1. Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego

W zlewce (1) zawierającej nasycony roztwór KCl w wodzie umieszczona jest elektroda chlorosrebrowa (3), pełniąca rolę elektrody porównawczej. Krystalizator (2) zawierający roztwór miareczkowany, umieszczony jest na mieszadle magnetycznym (6). W roztworze tym zanurzona jest elektroda wskaźnikowa – elektroda srebrna (4). Obie elektrody są połączone z mikrowoltomierzem cyfrowym V-628 (8). Klucz elektrolityczny (5) łączy naczynia (1) i (2). Biureta (7) napełniona jest roztworem miareczkującym.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

nasycone roztwory Ag_2SO_4 w wodzie i wodnych roztworach KNO_3 o stężeniach: $0,0625 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,250 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $0,500 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz roztwór HCl ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$), pipeta (10 cm^3).

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Ćwiczenie polega na wyznaczeniu stężenia jonów Ag^+ na podstawie pomiaru rozpuszczalności Ag_2SO_4 w pięciu nasyconych roztworach tej soli w: wodzie, $0,0625$ molowym KNO_3 , $0,125$ molowym KNO_3 , $0,25$ molowym KNO_3 i $0,5$ molowym KNO_3 . Obecność KNO_3 (elektrolitu obojętnego, tzn. nie zawierającego jonów wspólnych i nie reagującego z Ag_2SO_4) o różnych stężeniach, umożliwia uzyskanie roztworów o zmiennej sile jonowej. Jako metodę oznaczania stężenia jonów Ag^+ stosuje się miareczkowanie potencjometryczne za pomocą HCl o stężeniu $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

1. Zestawić układ pomiarowy do miareczkowania potencjometrycznego według schematu przedstawionego na rysunku 1.
2. Zlewkę (1) napęlić nasyconym roztworem wodnym KCl i umieścić w niej elektrodę chlorosrebrową (3).
3. Pobrać 10 cm^3 roztworu badanego (np. wody nasyconej Ag_2SO_4) i przenieść do krystalizatora (2) uzupełniając jego zawartość wodą destylowaną do takiej objętości, aby metaliczna część elektrody srebrowej (4) była całkowicie zanurzona w roztworze.
4. Połączyć naczynia (1) i (2) kluczem elektrolitycznym (5).
5. Kolejne roztwory, przygotowane zgodnie z zaleceniami podanymi w punkcie 3, miareczkować $0,05$ molowym roztworem HCl , dodając każdorazowo taką porcję titranta, aby zmiana potencjału odczytana na mikrowoltomierzu (8) nie była większa niż 10 mV . Po dodaniu każdej porcji kwasu należy zanotować objętość V_{HCl} z dokładnością $\pm 0,05 \text{ cm}^3$ oraz wartość różnicy potencjałów E [mV].

Uwaga:

W pobliżu punktu równoważnikowego, dodawaniu małej ilości roztworu kwasu towarzyszy duża zmiana różnicy potencjałów. Zatem w tym zakresie roztwór HCl należy dodawać po jednej kropli. Po zakończeniu każdego miareczkowania krystalizator (2), elektrodę srebrową (4) i klucz elektrolityczny (5) należy przemyć wodą destylowaną.

Tabela wyników pomiarów

Woda		0,0625 mol·dm ⁻³ KNO ₃		0,125 mol·dm ⁻³ KNO ₃		0,250 mol·dm ⁻³ KNO ₃		0,500 mol·dm ⁻³ KNO ₃	
V_{HCl} [cm ³]	E [mV]	V_{HCl} [cm ³]	E [mV]	V_{HCl} [cm ³]	E [mV]	V_{HCl} [cm ³]	E [mV]	V_{HCl} [cm ³]	E [mV]

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Wyznaczyć punkt końcowy (PK) każdego z miareczkowań metodą pierwszej pochodnej $\Delta E/\Delta V$ [mV cm³] (Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 1987, t. 3, str 295).
2. Obliczyć rozpuszczalność r [mol dm⁻³] Ag₂SO₄ we wszystkich zbadanych roztworach nasyconych siarczanem srebra.
3. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności L siarczanu srebra we wszystkich zbadanych roztworach korzystając z zależności:

$$L = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = 4r^3 \quad (1)$$

4. Obliczyć siłę jonową I poszczególnych roztworów, uwzględniając stężenia wszystkich jonów obecnych w roztworze ze wzoru:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (2)$$

gdzie: c_i – stężenie molowe jonu i , z_i – jego ładunek.

5. Sporządzić wykres zależności:

$$\lg L = f\left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right) \quad (3)$$

6. Wiedząc, że równanie:

$$\lg L = \lg K_a + 3,0546 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4)$$

przedstawia linię prostą o współczynniku kierunkowym równym 3,0546 odczytać z wykresu otrzymanego w punkcie 5. wartość $\lg K_a$.

7. Obliczyć wartości średnich współczynników aktywności γ_{\pm} Ag₂SO₄ w roztworach o różnej sile jonowej na podstawie wzoru:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{1}{3}(\lg K_a - \log L) \quad (5)$$

8. Uzyskane rezultaty zestawić w tabeli. Do sprawozdania dołączyć wykresy.

9. Skomentować uzyskane rezultaty.

Tabela wyników obliczeń

Roztwór Ag_2SO_4 nasycony w:	PK (V_{HCl}) [cm ³]	r [mol dm ⁻³]	L	$\lg L$	I	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}
wodzie								
0,0625 mol·dm ⁻³ KNO ₃								
0,125 mol·dm ⁻³ KNO ₃								
0,250 mol·dm ⁻³ KNO ₃								
0,500 mol·dm ⁻³ KNO ₃								
$\lg K_a$				K_a				