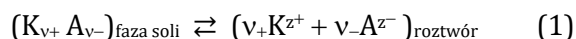


Ćwiczenie 19

WYZNACZANIE ŚREDNICH WSPÓŁCZYNNIKÓW AKTYWNOŚCI I TERMODYNAMICZNEGO ILOCZYNU ROZPUSZCZALNOŚCI SOLI TRUDNO ROZPUSZCZALNEJ

Zagadnienia: Oddziaływania między jonami, podstawy teorii przewodności elektrolitów mocnych. Aktywność jonów i średnia aktywność elektrolitu. Siła jonowa roztworu. Graniczne równanie Debye'a i równanie Debye'a-Hückela określające zależność między średnim współczynnikiem aktywności elektrolitu i siłą jonową roztworu. Prawo równowagi fazowej. Termodynamiczny i przybliżony iloczyn rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej. Wpływ obcej soli i soli zawierającej wspólny jon na rozpuszczalność. Miareczkowanie potencjometryczne.

Sole trudno rozpuszczalne są przeważnie mocnymi elektrolitami, całkowicie dysocjującymi na jony podczas rozpuszczania w polarnym rozpuszczalniku. W stanie nasycenia roztworu (przy p i $T = \text{const}$) sól pozostająca w fazie stałej ($K_{v+} A_{v-}$) znajduje się w równowadze z odpowiednimi kationami (K_{z+}) i anionami (A_{z-}) w fazie ciekłej:



przy czym spełniony jest warunek: $z_+ v_+ = z_- v_-$ (z to ładunki, v to współczynniki kationów i anionów). Stan równowagi w takim układzie dwufazowym, wobec przyjęcia jednostkowej wartości aktywności dla czystej substancji stałej ($a_{\text{soli}} / c^\ominus = 1$) jest odzwierciedlony przez termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności ($K_{L,a}$). Wielkość tę przy zastosowaniu molowego systemu aktywności jonów opisuje następujące wyrażenie:

$$K_{L,a} = \left(\frac{a_{K^{z+}}}{c^\ominus} \right)^{v_+} \left(\frac{a_{A^{z-}}}{c^\ominus} \right)^{v_-} \quad (2)$$

gdzie a - aktywność molowa jonów (kationów oraz anionów), $c^\ominus = 1\text{M}$ oznacza stężenie standardowe.

Zastępując w równaniu (2) aktywności stężeniami molowymi otrzymuje się przybliżony iloczyn rozpuszczalności, zwany po prostu iloczynem rozpuszczalności:

$$K_{L,c} = \left(\frac{c_{K^{z+}}}{c^\ominus} \right)^{v_+} \left(\frac{c_{A^{z-}}}{c^\ominus} \right)^{v_-} \quad (3)$$

Pamiętając, że aktywność jonów jest definiowana jako iloczyn ich stężenia molowego (c) i molowego współczynnika aktywności (γ) i $a_i = \gamma_i c_i$, równanie (2) można zapisać:

$$K_{L,a} = K_{L,c} \gamma_{K^{z+}}^{v_+} \gamma_{A^{z-}}^{v_-} \quad (3a)$$

Zgodnie z powyższymi równaniami (2 i 3), zarówno termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności ($K_{L,a}$) jak i przybliżony iloczyn rozpuszczalności ($K_{L,c}$) są wielkościami bezwymiarowymi. Ponieważ aniony i kationy nie są niezależnymi składnikami roztworu, należy posługiwać się średnią aktywnością jonów elektrolitu ($a_{\pm}^v = a_{K^{z+}}^{v_+} a_{A^{z-}}^{v_-}$), jak również średnim stężeniem molowym ($c_{\pm}^v = c_{K^{z+}}^{v_+} c_{A^{z-}}^{v_-}$) i średnim współczynnikiem aktywności elektrolitu ($\gamma_{\pm}^v = \gamma_{K^{z+}}^{v_+} \gamma_{A^{z-}}^{v_-}$). Oczywiście $a_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm}$, a $v = v_+ + v_-$.

Równanie (3a) można teraz zapisać:

$$K_{L,a} = K_{L,c} \gamma_{\pm}^v \quad (4)$$

Przy założeniu niskiej siły jonowej roztworu ($I < 10^{-2}$), średni współczynnik aktywności $\gamma_{\pm} \cong 1$ i wtedy równanie (4) przybiera postać:

$$K_{L,a} \cong K_{L,c} \quad (5)$$

Jest więc oczywiste, że przybliżony iloczyn rozpuszczalności $K_{L,c}$ wystarczająco dobrze oddaje stan równowagi w procesie rozpuszczania soli w czystym rozpuszczalniku. Jeżeli jednak w roztworze znajdują się jony pochodzące z dysocjacji innych elektrolitów, to w opisie równowagi rozpuszczania danej soli należy stosować termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności, uwzględniając wartość średniego współczynnika aktywności molowej opisany równaniem (5).

Równanie (5) można przekształcić tak, aby obliczyć z niego $K_{L,c}$:

$$K_{L,c} = \frac{K_{L,a}}{\gamma_{\pm}^{\nu}} \quad (6)$$

Aby sprowadzić zależność (6) do postaci liniowej, należy je zlogarytmować:

$$\log K_{L,c} = \log K_{L,a} - \nu \log \gamma_{\pm} \quad (7)$$

Biorąc pod uwagę równanie reakcji (1) iloczyn rozpuszczalności $K_{L,c}$ możemy zapisać następująco:

$$K_{L,c} = c_{K^{z+}}^{\nu+} c_{A^{z-}}^{\nu-} = c_{\pm}^{\nu} = (v_+ c_L)^{\nu+} (v_- c_L)^{\nu-} = c_L^{\nu} (v_+^{\nu+} v_-^{\nu-}) \quad (8)$$

gdzie: c_L to stężenie molowe soli w roztworze nasyconym

Rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnej czyli jej stężenie molowe w roztworze nasyconym (c_L) jest wprost proporcjonalna do wartości iloczynu rozpuszczalności w danym rozpuszczalniku. Im większa jest rozpuszczalność związku, to tym większa jest wartość $K_{L,c}$ i odwrotnie.

Z równania (8) można obliczyć wartość c_L :

$$c_L = \left(\frac{K_{L,c}}{v_+^{\nu+} v_-^{\nu-}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (9)$$

Ponieważ w równaniu (8), z którego wyprowadzone zostało wyrażenie (9), pominięto w sposób formalny stężenie odniesienia ($c^{\ominus}$), to tym samym wartości liczbowej c_L , obliczonej z wyrażenia (9), należy przypisać wymiar [M]

Należy pamiętać, że na rozpuszczalność soli wpływa obecność innych składników w roztworze. W obecności jonów soli, która nie posiada jonów wspólnych z jonami soli ($K_{v+} A_{v-}$) następuje zwiększenie oddziaływań międzyjonowych, powodując zmniejszenie współczynników aktywności jonów. Ponieważ przy $T = \text{const}$ termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności ($K_{L,a}$) jest wielkością stałą (niezależną od składu roztworu) to obniżenie wartości $\gamma_{\pm}$ musi pociągać za sobą wzrost wartości iloczynu rozpuszczalności $K_{L,c}$ i rozpuszczalności c_L (patrz równania 4, 7, 8, 9). Zatem po dodaniu soli obojętnej do roztworu należy oczekiwać pewnego zwiększenia rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej. Efekt ten jest jednak przeważnie niezbyt duży.

Natomiast obecność w roztworze elektrolitu posiadającego wspólne jony z solą ($K_{v+} A_{v-}$) przesuwa równowagę reakcji (1) w kierunku fazy stałej, czego wynikiem jest zmniejszenie jej rozpuszczalności.

W celu wyznaczenia średniego współczynnika aktywności molowej elektrolitu ($\gamma_{\pm}$) w roztworach o sile jonowej (I_c) mniejszej od 0,1 można skorzystać z równania Debye'a-Hückela:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ z_-| \sqrt{I_c}}{1 + Bd \sqrt{I_c}} \quad (10)$$

Gdzie:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{c_i}{c^{\ominus}} \right) z_i^2 \quad (11)$$

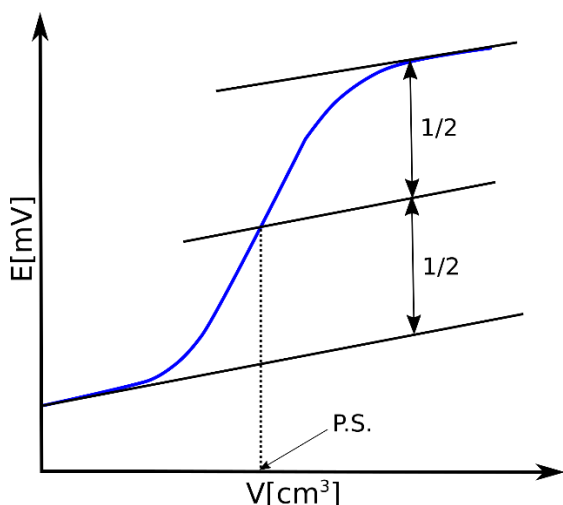
A i B – stałe zależne od przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika i temperatury, d – efektywna średnica jonów (empiryczny parametr określający najmniejszą odległość, na jaką mogą zbliżyć się jony różnoimienne), c_i – stężenie danego rodzaju jonów w roztworze. Trzeba pamiętać, że przy obliczaniu I_c uwzględnia się wszystkie rodzaje jonów znajdujące się w roztworze.

Metodologia

Wyznaczanie punktu stechiometrycznego (końcowego) miareczkowania metodą graficzną

Przez punkt stechiometryczny miareczkowania rozumiemy taką objętość dodanego roztworu miareczkującego (w tym ćwiczeniu jest to AgNO_3), w której liczba moli jonów Ag^+ jest równoważna początkowej liczbie moli jonów Cl^- w badanym roztworze.

Graficzny sposób określenia punktu stechiometrycznego miareczkowania (P.S.) zilustrowany jest na rys. 1. Należy wykreślić styczne do początkowego i końcowego odcinka krzywej miareczkowania, a następnie wyznaczyć środkową odcinka zawartego między tymi stycznymi. Rzut punktu przecięcia tej środkowej z krzywą miareczkowania ($E = f(V)$) na oś odciętych wyznacza liczbę cm^3 dodanego roztworu miareczkującego, odpowiadającą punktowi stechiometrycznemu.



Rys. 1. Wyznaczanie punktu stechiometrycznego miareczkowania potencjometrycznego.

Wyznaczanie punktu stechiometrycznego metodą „pierwszej pochodnej”:

Metoda „pierwszej pochodnej”, pozwalająca na wyznaczenie punktu stechiometrycznego miareczkowania, polega na ustaleniu przedziału objętości odczynnika miareczkującego ($\Delta V_m = V_m - V_{m-1}$), w którym występuje największy przyrost siły elektromotorycznej badanego ogniwa (ΔE_m) w odniesieniu do jednostki objętości odczynnika miareczkującego. Punktem końcowym miareczkowania będzie średnia arytmetyczna pomiędzy objętościami V_m i V_{m-1} .

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie metodą miareczkowania potencjometrycznego średnich molowych współczynników aktywności ($\gamma_{\pm}$) i termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności $K_{L,a}$ związku trudno rozpuszczalnego PbCl_2 oraz zbadanie wpływu soli obojętnej (KNO_3) na rozpuszczalność tego związku.

Przygotowanie roztworów

- Do 6 kolb odmierzyć 10 cm³ nasyconego roztworu PbCl₂ w wodzie lub 10 cm³ nasyconych wodnych roztworów PbCl₂ zawierających dodatek KNO₃ o stężeniach: 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 M. Uwaga! Roztwory należy pobierać bez osadu z dna kolby.
- Rozcieńczyć roztwory do objętości 50 cm³.

Pomiary

- Kilkakrotnie przemyć końcówki jonoselektywnej elektrody chlorkowej i elektrody odniesienia, zmieniając około 5 razy wodę destylowaną w czystej zlewce i za każdym razem poruszając elektrodami w pionie i poziomie. Następnie osuszyć elektrody przy pomocy bibuły. Elektrody należy przemyć po każdej zmianie roztworu badanego!
- Badany roztwór przenieść ilościowo do czystej, suchej zlewki
- W badanym roztworze umieścić jonoselektywną elektrodę chlorkową i elektrodę odniesienia (np. elektrodę chlorosrebrową z kluczem elektrolitycznym).
- Połączyć elektrody z odpowiednimi zaciskami woltomierza cyfrowego o dużym oporze wejścia ($>10^{10} \Omega$) i podłączyć woltomierz do sieci.
- Odczytać początkową wartość siły elektromotorycznej (E) zestawionego ogniwa. Jeśli elektrody zostały podłączone prawidłowo, wartość powinna być dodatnia. Zapisać wynik w tabeli 1.
- Każdy roztwór należy zmiareczkować dwukrotnie
 - W pierwszym miareczkowaniu należy dodawać roztwór miareczkujący o objętości 0,5 cm³. Etap ten ma na celu oszacowanie położenia punktu stechiometrycznego miareczkowania.
 - W drugim miareczkowaniu należy początkowo dodawać 0,5 cm³ roztworu, a w pobliżu punktu końcowego wyznaczonego w pierwszym etapie należy zmniejszyć objętość do 0,1 cm³.
- Miareczkowanie
 - Do miareczkowanego (badanego) roztworu dodawać kolejne objętości roztworu miareczkującego, AgNO₃ o stężeniu 0,10 M.
 - Po dodaniu każdej porcji roztworu miareczkującego intensywnie mieszać zawartość zlewki korzystając z mieszadła magnetycznego.
 - Przerwać mieszanie i odczekać około 30 sekund w celu ustalenia warunków stacjonarnych (bardzo ważne!)
 - Odczytać wartość siły elektromotorycznej ogniwa.
 - Wynik zapisać w tabeli 1.
 - Dodać kolejną porcję roztworu miareczkującego
 - Miareczkowanie kontynuujemy aż do kilku punktów po przekroczeniu punktu stechiometrycznego
- Powtórzyć miareczkowanie dla każdego przygotowanego roztworu
- Po zakończeniu pomiarów opłukać elektrody wodą destylowaną, umieścić chlorosrebrową elektrodę odniesienia w roztworze KNO₃ a elektrodę jonoselektywną pozostawiamy w stanie suchym w statywie.

Obliczenia

- Dla każdego miareczkowania wykreślić zależność $E = f(V)$
- Określić punkt stechiometryczny miareczkowania stosując:
 - metodę graficzną
 - metodę pierwszej pochodnej (Tabela 1)

Tabela 1. Wyniki miareczkowania potencjometrycznego i obliczanie punktu stechiometrycznego metodą „pierwszej pochodnej”

V AgNO ₃ [cm ³]	E[mV]	ΔV	ΔE	$\Delta E/\Delta V$
0				
0,1				

0,2				
...				

Punkt stechiometryczny miareczkowania (P.S.) określi objętość roztworu miareczkującego (AgNO_3) zawierającą taką liczbę moli Ag^+ , jaka jest potrzebna do przereagowania z jonami Cl^- znajdującymi się w badanym roztworze.

Znając położenie punktu stechiometrycznego miareczkowania dla każdego z badanych roztworów, przeprowadzić obliczenia, wyniki umieścić w Tabeli 2.

- Obliczyć liczbę moli jonów chlorkowych w miareczkowanym roztworze
- Wyznaczyć stężenia molowe jonów Cl^- w badanym roztworze
- Obliczyć stężenia jonów ołowiowych w badanym roztworze
- Wyznaczyć stężenie soli PbCl_2 w roztworze miareczkowanym
- Obliczyć przybliżony iloczyn rozpuszczalności $K_{L,c}$ korzystając ze wzoru (8)
- Obliczyć siłę jonową roztworu I_c ze wzoru (11),
- Obliczyć wartość średniego współczynnika aktywności $\gamma_{\pm}$ ze wzoru (10), wiedząc że jeżeli efektywna średnica jonów jest wyrażona w [nm] ($d = 0,3$ [nm]), to stałe A i B w tym równaniu (przy $c^{\ominus} = 1$ M) wynoszą odpowiednio: $A = 0,5092$ i $B = 3,287$ [nm^{-1}], w temperaturze 298 K.
- Wykreślić zależność $\log K_{L,c} = f(\log \gamma_{\pm})$
- Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć parametry równania (7)
- Znając parametry dopasowania do równania (7) wyznaczyć termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności ($K_{L,a}$) dla PbCl_2
- Otrzymaną wartość iloczynu rozpuszczalności dla PbCl_2 w wodzie porównać z wartością literaturową.

Tabela 2. Wyniki obliczeń

[illegible]