

Ćwiczenie 5

Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych soli srebra metodą potencjometryczną przy użyciu elektrody jonoselektywnej. Ogniwa galwaniczne.

Wstęp teoretyczny do ćwiczenia zawarty jest w rozdziale „Elektrochemia”

Iloczyn rozpuszczalności

Każda substancja w mniejszym lub większym stopniu ulega rozpuszczeniu przechodząc do roztworu. Ilość substancji, która rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku w określonej temperaturze nazywamy rozpuszczalnością. Rozpuszczalność najczęściej podaje się dla 100g rozpuszczalnika, i dla większości substancji rośnie ona wraz ze wzrostem temperatury. Jeżeli w danym roztworze, w określonej temperaturze, nie można rozpuścić już więcej danej substancji, to roztwór taki nazywamy *nasyconym*. Im trudniej rozpuszczalna jest dana substancja, tym mniejsze jej ilości są potrzebne do sporządzenia roztworu nasyconego.

W przypadku soli trudno rozpuszczalnych część, która przeszła do roztworu jest zdysocjowana na jony, zatem w roztworze nasyconym istnieje stan równowagi pomiędzy osadem, a jonami w roztworze. Stan tej równowagi można opisać następującym równaniem:



Mamy tu do czynienia z równowagą dynamiczną, gdyż jednocześnie odbywa się proces rozpuszczania (przechodzenie jonów do roztworu) i odwrotny proces wytrącania osadu (łączenie się jonów i przejście do fazy stałej). Dla równania tego możemy napisać następujący wzór na stałą równowagi:

$K = \frac{[\text{Me}^{b+}]^a \cdot [\text{X}^{a-}]^b}{[\text{Me}_a\text{X}_b]}$. W danej temperaturze K oraz $[\text{Me}_a\text{X}_b]$ są wielkościami stałymi, zatem powyższe równanie przyjmuje następującą postać: $[\text{Me}^{b+}]^a \cdot [\text{X}^{a-}]^b = K [\text{Me}_a\text{X}_b]$.

Wyrażenie $K[\text{Me}_a\text{X}_b]$ jest wielkością stałą w danej temperaturze i jest nazywane *iloczynem rozpuszczalności*. Na tej podstawie można sformułować następującą definicję: w stałej temperaturze iloczyn stężeń molowych jonów w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego elektrolitu jest wielkością stałą i równą iloczynowi rozpuszczalności. Iloczyn rozpuszczalności oznaczamy jako K_r (K_s) lub I_r . Podane wyrażenie jest słuszne dla elektrolitów bardzo trudno rozpuszczalnych, gdzie występuje niewielka liczba jonów, która może być wyrażona przez stężenie. Bardziej dokładny wzór uwzględnia aktywności jonów i ma następującą postać:

$$I_r = a_{\text{Me}^{b+}}^a \cdot a_{\text{X}^{a-}}^b, \quad \text{czyli dla } \text{CaSO}_4 \quad I_{r\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

Oczywiście należy pamiętać, że jeżeli w wyniku dysocjacji cząsteczki elektrolitu otrzymuje się dwa lub więcej jednakowych jonów, stężenia tych jonów w wyrażeniu na iloczyn rozpuszczalności powinny być podniesione do odpowiednich potęg, np.:

dla $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

$$I_{r_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Iloczyn rozpuszczalności charakteryzuje rozpuszczalność¹ stałego elektrolitu w danej temperaturze. Z dwóch soli (na przykład CaSO_4 i BaSO_4) ta ma większą rozpuszczalność, której iloczyn rozpuszczalności jest większy.

Przykład 1. Iloczyn rozpuszczalności PbJ_2 w temperaturze pokojowej wynosi $1,4 \times 10^{-8}$. Obliczyć rozpuszczalność tej soli w tej temperaturze i stężenie każdego z jej jonów w roztworze nasyconym.

Rozwiązanie. PbJ_2 dysocjuje w roztworze na jony Pb^{2+} i J^- . Ponieważ z każdej cząsteczki PbJ_2 otrzymuje się 1 jon Pb^{2+} i 2 jony J^- , więc stężenie jonów Pb^{2+} wyrażone w mol/l jest równe całkowitemu stężeniu rozpuszczonej soli, a stężenie jonów J^- jest dwa razy większe. Oznaczamy stężenie molowe nasyconego roztworu PbJ_2 przez x . Wówczas

$$[\text{PbJ}_2] = x, \quad [\text{Pb}^{2+}] = x, \quad [\text{J}^-] = 2x,$$
$$I_{r_{\text{PbJ}_2}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^2 = 1,4 \cdot 10^{-8}$$

Podstawiając stężenia jonów wyrażone przez x otrzymujemy

$$4x^3 = 1,4 \times 10^{-8}; \quad x^3 = 0,35 \times 10^{-8} = 3,5 \times 10^{-9}$$
$$x = \sqrt[3]{3,5 \times 10^{-9}} = \sqrt[3]{3,5} \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-3}.$$

Miarą rozpuszczalności substancji w danej temperaturze jest stężenie jej roztworu nasyconego. Zatem rozpuszczalność PbJ_2 wynosi $1,5 \times 10^{-3}$ mol/l; rozpuszczalność $[\text{Pb}^{2+}] = 1,5 \times 10^{-3}$ mol/l; a $[\text{J}^-] = 3 \times 10^{-3}$ mol/l.

Przykład 2. Rozpuszczalność $\text{Mg}(\text{OH})_2$ w temperaturze 18°C wynosi 2×10^{-4} mol/l. Znaleźć iloczyn rozpuszczalności $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Rozwiązanie. Całkowite stężenie nasyconego roztworu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ równe jest 2×10^{-4} mol/l. Podczas dysocjacji z jednej cząsteczki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powstaje 1 jon Mg^{2+} i 2 jony OH^- . Dlatego $[\text{Mg}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}$ mol/l, a stężenie jonów wodorotlenowych będzie 2 razy większe: $[\text{OH}^-] = 4 \times 10^{-4}$ mol/l.

$$I_{r_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

Podstawiając wartości stężeń jonów otrzymujemy

$$I_{r_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} = 2 \times 10^{-4} \times (4 \times 10^{-4})^2 = 3,2 \times 10^{-11}$$

Stężenie każdego z jonów w nasyconym roztworze elektrolitu może być zmienione, lecz jednocześnie zmieni się i stężenie drugiego jonu w ten sposób, że iloczyn stężeń zachowuje poprzednią wartość. Dlatego, jeżeli do nasyconego roztworu elektrolitu wprowadzi się pewną ilość jednego z jonów wchodzących w skład elektrolitu, to stężenie drugiego jonu powinno ulec zmianie i część rozpuszczonego elektrolitu straci się w postaci osadu. Jest to tzw. **efekt wspólnego jonu** w wyniku

¹ Iloczyn rozpuszczalności oraz rozpuszczalność są to pojęcia często mylone. Iloczyn rozpuszczalności jest iloczynem (wynikiem mnożenia) stężeń jonów, które rozpuściły się (tego co jest po prawej stronie reakcji chemicznej). Natomiast rozpuszczalność to stężenie molowe substancji rozpuszczonej w roztworze nasyconym.

którego rozpuszczalność elektrolitu zmniejsza się na skutek wprowadzenia do roztworu wspólnych z nim jonów. Przykładowo, jeżeli do roztworu chlorku srebra w czystej wodzie ($K_{so(AgCl)}=1,6 \cdot 10^{-10}$) wprowadzi się jony chlorkowe o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ to rozpuszczalność tej soli zmniejszy się blisko 10 000 razy. W przykładzie 3 pokazano jak wykonuje się takie obliczenia dla innej soli.

Dodanie obcych jonów do roztworu elektrolitu powoduje natomiast zwiększenie siły jonowej roztworu, czego konsekwencją jest zwiększenie stężeń jonów trudno rozpuszczalnej soli, a tym samym zwiększenie jej rozpuszczalności. Zjawisko to jest nazywane *efektem solnym* lub efektem obcego jonu. Od strony fizycznej wynika to z oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy jonami, które zwykle prowadzą do obniżenia energii i obserwuje się wtedy wzrost rozpuszczalności osadu. Na tej zasadzie wykorzystuje się sól do zmiękczenia wody (zwykle zawierające NaCl, czy KCl), która ma za zadanie ograniczyć osadzanie się kamienia (wytrącanie soli wapnia i magnezu, a to właśnie wysoka zawartość kationów tych soli w głównej mierze odpowiada za twardość wody).

Przykład 3. Ile razy mniejsza jest rozpuszczalność CaC_2O_4 w $0,05 \text{ mol/l}$ roztworze $(NH_4)_2C_2O_4$ w porównaniu do czystej wody, jeżeli pozorny stopień dysocjacji $(NH_4)_2C_2O_4$ w tych warunkach wynosi $\alpha = 0,7$, a iloczyn rozpuszczalności CaC_2O_4 równy jest $3,8 \times 10^{-9}$?

Rozwiązanie. Obliczamy najpierw rozpuszczalność CaC_2O_4 w czystej wodzie. Oznaczamy stężenie molowe nasyconego roztworu CaC_2O_4 przez x . Ponieważ cząsteczka CaC_2O_4 dysocjuje na dwa jony, więc stężenie każdego z jonów także będzie równe x . Biorąc pod uwagę wielkość iloczynu rozpuszczalności CaC_2O_4 , otrzymujemy:

$$K_{so} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = x \cdot x$$

$$x^2 = 3,8 \times 10^{-9}; \quad x = \sqrt{3,8 \times 10^{-9}} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Zatem rozpuszczalność CaC_2O_4 w czystej wodzie wynosi $6,2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Obliczymy teraz rozpuszczalność tej soli w $0,05 \text{ mol/l}$ roztworze $(NH_4)_2C_2O_4$. Oznaczmy ją przez y . Wówczas stężenie jonów Ca^{2+} w roztworze będzie wynosiło również y . Zaś stężenie jonów $C_2O_4^{2-}$, jest sumą wartości y i stężenia jonów $C_2O_4^{2-}$ w $0,05 \text{ mol/l}$ roztworze $(NH_4)_2C_2O_4$, równego (zgodnie z warunkami zadania) $0,05 \times 0,7 = 0,035 \text{ mol/l}$. Z uwagi na małą wartość y w stosunku do $0,035$ można ją przy obliczaniu pominąć i przyjąć, że $[C_2O_4^{2-}] = 0,035 \text{ mol/l}$.

Ponieważ iloczyn stężeń jonów $C_2O_4^{2-}$ i jonów Ca^{2+} powinien równać się iloczynowi rozpuszczalności CaC_2O_4 , możemy napisać

$$0,035y = 3,8 \times 10^{-9}$$

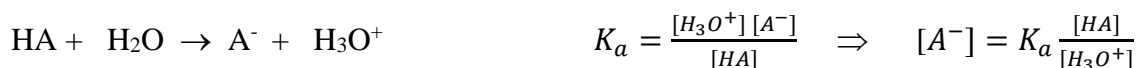
$$y = 1,09 \times 10^{-7}$$

Zatem w litrze roztworu nasyconego w stosunku do CaC_2O_4 znajdować się będzie $1,09 \times 10^{-7}$ mola CaC_2O_4 . Porównując tę wielkość ze wyliczoną poprzednio w wodzie ($6,2 \times 10^{-5}$) widzimy, że rozpuszczalność CaC_2O_4 zmniejszyła się $\frac{6,2 \times 10^{-5}}{1,09 \times 10^{-7}}$ razy, czyli ok. 570 razy.

Znaczenie rozpuszczalności w farmacji

Rozpuszczalność jest istotna w przemyśle farmaceutycznym, gdyż różne leki stosowane są często w postaci roztworów (w wodzie, alkoholu, eterze, glicerynie itp.). W dermatologii roztwory stosuje się do pędzlowania skóry (np. wodne lub alkoholowe roztwory różnych barwników) lub do okładów (np. okłady z roztworu kwasu bornego), rzadziej w postaci kąpieli leczniczych (np. manganianu (VII) potasu). Również leki podawane w postaci stałej powinny charakteryzować się odpowiednią rozpuszczalnością, bo to wpływa na dostępność farmaceutyczną (ilość substancji czynnej która ulega rozpuszczeniu w otaczającym go płynie ustrojowym). Rozpuszczalność leku ma ogromne znaczenie dla procesu jego wchłaniania, gdyż organizm może pobrać z przewodu pokarmowego jedynie to, co jest rozpuszczone. Substancje nierozpuszczalne w wodzie i tłuszczach mają znikomą szansę wchłoniąć się z przewodu pokarmowego. Związki chemiczne rozpuszczalne w tłuszczach stosunkowo łatwo penetrują tkanki bogate w lipidy, szczególnie tkankę nerwową. Substancje zjonizowane, zwłaszcza związki chemiczne o małej masie cząsteczkowej, charakteryzują się ogromnymi możliwościami penetracji tkankowej.

Dla związków, które słabo rozpuszczają się w wodzie, stosuje się szereg metod, mających na celu poprawienie tego parametru. Większość leków ulega jonizacji w roztworze wodnym, ponieważ zawierają co najmniej jedną kwasową lub zasadową grupę funkcyjną. Proces rozpuszczania związków o charakterze słabych kwasów lub zasad wiąże się z ich dysocjacją w danym rozpuszczalniku. W przypadku słabego kwasu (HA) możemy zapisać:



W danej temperaturze i przy określonym pH roztworu całkowita rozpuszczalność (S_{pH}) słabych kwasów i zasad będzie stanowić sumę rozpuszczalności części niezdisocjowanej (S_0) jak i części zdysocjowanej (S_i): $S_{\text{pH}} = S_0 + S_i$

Po podstawieniu za $S_0 = [\text{HA}]$ i $S_i = [\text{A}^-]$ uzyskamy: $S_{\text{pH}} = S_0 + K_a \frac{S_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

Ponieważ bardzo często przy takich obliczeniach korzysta się z stałych fizykochemicznych ($\text{p}K_a$) i wartości szybko mierzalnych (jak pH), równanie to można przekształcić i po zastąpieniu stałej dysocjacji i stężenia jonów wodorowych ich wykładnikami uzyskać:

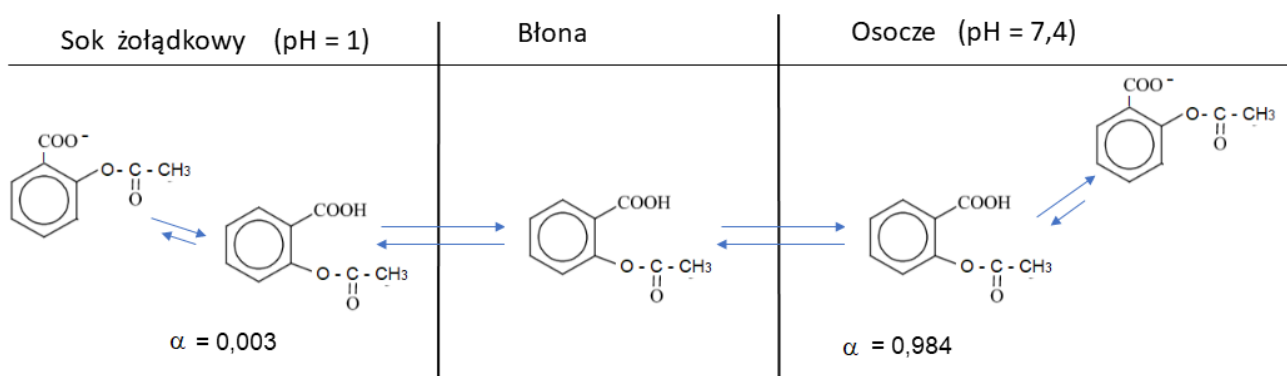
$$S_{\text{pH}} = S_0 \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \Rightarrow S_{\text{pH}} = S_0 (1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_a})$$

W przypadku słabej zasady wzór ten należałoby zapisać jako: $S_{\text{pH}} = S_0 (1 + 10^{\text{p}K_a-\text{pH}})$.

W obu przypadkach wyrażenie S_{pH} oznacza rozpuszczalność związku (leku) w danym pH, podczas gdy S_0 – oznacza rozpuszczalność kwasu w warunkach gdy pH dąży do zera, a w przypadku zasady gdy pH dąży do 14. Dlatego też rozpuszczalność słabych kwasów wyraźnie się zwiększa z wzrostem pH środowiska ze względu na zwiększenie stopnia dysocjacji, natomiast maleje przy obniżaniu pH z powodu zmniejszania się ich stopnia dysocjacji. Rozpuszczalność słabych kwasów przy niskim pH jest niewielka, jednak jeśli zapewnimy warunki gdy różnica ($\text{pH}-\text{p}K_a$) = 0, stanie się ona wtedy

dwukrotnie wyższa, a jeśli uzyskamy wartość $(\text{pH}-\text{pK}_a) = 1$, to nawet 11-krotnie wyższa. W przypadku zasad należy pamiętać, że zachowują się one odwrotnie. Obniżenie pH środowiska stwarza warunki, w których zwiększa się stopień dysocjacji, co sprzyja rozpuszczeniu, podczas gdy podwyższenie pH obniża stopień dysocjacji i powoduje wytrącenie nierozpuszczalnych cząstek zasad.

Właściwości kwasowo-zasadowe leków oraz pH środowiska wpływają też na proces transportu leków przez błony biologiczne. Ponieważ błona komórkowa z względu na swoją strukturę lipidowo-białkową jest dużo lepiej przepuszczalna dla niezdysocjowanych cząsteczek niż dla jonów, to dyfuzja leku przez błonę będzie funkcją jego pK_a oraz pH środowiska w którym się znajduje. Przez błonę przechodzą cząsteczki niezdysocjowane, zatem w przypadku soli kwasu acetylosalicylowego jego dystrybucja będzie zachodziła od miejsca gdzie jego stężenie jest największe ($\text{pH}=1$, sok żołądkowy, gdzie zwiększony jest udział formy niezdysocjowanej) do miejsca w którym stężenie jest mniejsze ($\text{pH}=7,4$, osocze krwi, patrz. Rys.1). W stanie równowagi, stężenie niezdysocjowanej formy po obu stronach błony będzie jednakowe, jednak ze względu na znaczną dysocjację kwasu w środowisku o $\text{pH}=7,4$ (stopień dysocjacji $\alpha = 0,984$ świadczy, że dominuje tam forma zdysocjowana) transport będzie zachodził właśnie tam i całkowite stężenie tego leku (zarówno w formie zdysocjowanej i niezdysocjowanej) będzie znacznie większe niż w środowisku o $\text{pH}=1$.



Rys. 1. Dystrybucja kwasu acetylosalicylowego pomiędzy sok żołądkowy i osocze krwi (na podst. „Farmacja Fizyczna” (red. Herman T.W), Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999)

Proces dysocjacji słabego elektrolitu może wpływać na rozpuszczalność związku. Z tej przyczyny rozpuszczalność słabych kwasów jest większa w środowisku alkalicznym ($\text{pH}>7$), natomiast słabych zasad – w roztworach o $\text{pH}<7$. Może to mieć znaczenie kliniczne, w przypadkach gdy podawane leki mają charakter słabego kwasu/zasady. W przewodzie pokarmowym pH ulega zmianom (od silnie kwasowego w żołądku do alkalicznego w dwunastnicy), co może wpływać na zmiany w wchłanianiu rozpuszczonej substancji i zmianami w klinicznym działaniu leku (zmniejszenie lub zwiększenie działania).

Wykorzystanie iloczynu rozpuszczalności w praktyce

Posługując się iloczynem rozpuszczalności elektrolitu można przeprowadzić szereg ważnych obliczeń związanych z jego rozpuszczalnością i przewidzieć czy w konkretnych warunkach (np.: temperatura, stężenie jonów) badana substancja będzie w stanie rozpuszczonym. Należy pamiętać, że osad wytrąci się wtedy kiedy stężenia jonów w roztworze będą tak dobrane, aby ich iloczyn był większy niż K_{SO} wytrącanej soli, co pokazano w przykładzie 4.

Wartość iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnej soli zależy od: rodzaju rozpuszczalnika, temperatury oraz wartości pH roztworu, jeżeli wpływa ona na stałą równowagi dysocjacji soli. Wzrost temperatury, powoduje zwiększenie (lub zmniejszenie) rozpuszczalności substancji, w zależności od wartości molowej entalpii rozpuszczania w stanie nasycenia roztworu (ΔH_{rozp}). Dla reakcji endoenergetycznych (procesowi towarzyszy pochłanianie ciepła, $\Delta H_{rozp} > 0$) obserwuje się wzrost rozpuszczalności, podczas gdy dla reakcji egzotermicznych ($\Delta H_{rozp} < 0$) rozpuszczalność substancji należy ze wzrostem temperatury. W sposób przybliżony zależność pomiędzy rozpuszczalnością (x), a temperaturą (T) opisuje w przybliżeniu równanie:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{\Delta H_{rozp}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

gdzie indeksy 1 i 2 odnoszą się do rozpuszczalności (x) ciała stałego w odpowiednich temperaturach (T).

Przykład 4. Czy po zmieszaniu równych objętości roztworów $0,01 \text{ mol/l CaCl}_2$ i Na_2SO_4 powstanie osad CaSO_4 ? Iloczyn rozpuszczalności CaSO_4 równy jest $2,3 \times 10^{-4}$.

Rozwiązanie. Ponieważ objętość otrzymanej mieszaniny jest dwa razy większa niż objętość każdego z wziętych roztworów, więc po zmieszaniu stężenie wszystkich jonów także będzie dwa razy mniejsze w porównaniu do roztworów wyjściowych (przed rozcieńczeniem). Przyjmując, że sole są całkowicie zdysocjowane, otrzymujemy

$$[\text{CaCl}_2] = [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times 0,5 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \times 0,5 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

stąd: $[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (5 \times 10^{-3})^2 = 2,5 \times 10^{-5}$

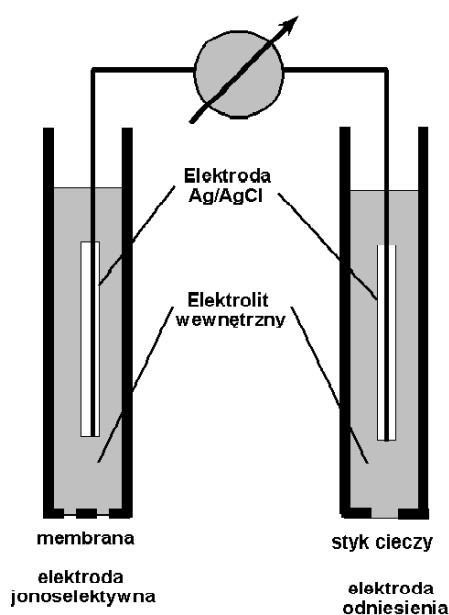
W wyniku tego obliczenia stwierdzamy, że iloczyn stężeń jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} w otrzymanym po zmieszaniu roztworze jest mniejszy od iloczynu rozpuszczalności CaSO_4 . Dlatego w stosunku do CaSO_4 roztwór będzie nienasycony i osad nie powstanie.

Do substancji trudno rozpuszczalnych należy wiele soli srebra takich jak: halogenki, siarczany, szczawiany, fosforany itp. Wartości iloczynów rozpuszczalności najczęściej występujących soli srebra są zawarte w granicach od $7,7 \times 10^{-5}$ dla Ag_2SO_4 do $1,5 \times 10^{-16}$ dla AgI (podane wartości dotyczą temperatury 25°C). Jednym ze sposobów wyznaczenia iloczynu rozpuszczalności jest pomiar stężenia jednego z jonów w nasyconym roztworze tej soli, np. jonu srebra w przypadku soli srebrowych. Wygodnie jest stosować do wyznaczenia stężenia jonów srebra metodę potencjometryczną z użyciem jonoselektywnej elektrody czułej na jony srebra.

Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych soli srebra metodą potencjometryczną przy użyciu elektrody jonoselektywnej.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stężenia i iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnej soli srebra przy wykorzystaniu pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z jonoselektywnej elektrody srebrowej i elektrody chlorosrebrowej (odniesienia) (rys. 2).

Stosowana w tym ćwiczeniu elektroda srebrowa posiada membranę zbudowaną z monokryształu Ag_2S . Dobre przewodnictwo elektryczne i bardzo mała rozpuszczalność siarczku srebra sprawiają, że elektroda srebrowo/siarczkowa jest jedną z najlepszych elektrod wskaźnikowych czułych na kation srebra i anion siarczkowy, nawet w obecności innych jonów (jedynie jony Hg^{2+} , CN^- wpływają znacząco na dokładność odczytów).



Rys. 2. Budowa ogniwa zawierającego elektrodę jonoselektywną.

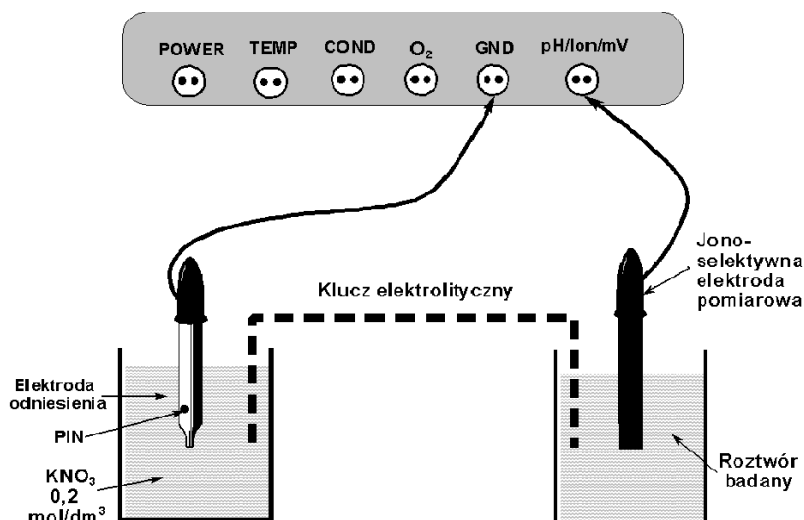
Wykonanie ćwiczenia:

UWAGI!! Przed wykonaniem doświadczenia wszystkie zlewki używane w doświadczeniu, klucz elektrolityczny oraz elektrody kilkakrotnie, dokładnie przepłukać wodą redestylowaną w celu ewentualnego usunięcia jonów Cl^- (w połączeniu z jonami srebra tworzą one biały, trudno rozpuszczalny osad, co może być przyczyną błędnych odczytów podczas wykonywania pomiarów). Użycie wody kranowej jest niedozwolone w trakcie wykonywania tego ćwiczenia.

Elektroda odniesienia (np. kalomelowa) zawiera chlorki – jej zanurzenie do roztworu zawierającego jony Ag^+ spowoduje wytrącenie się chlorku srebra i błędne odczyty w dalszej części ćwiczenia.

1. Zestawienie ogniwa: Do zlewki zawierającej 20 ml roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ zanurzyć jonoselektywną elektrodę srebrową (elektroda wskaźnikowa – w czarnej obudowie), a do drugiej zlewki zawierającej 30 ml roztworu KNO_3 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ zanurzyć elektrodę odniesienia (elektroda chlorosrebrowa/kalomelowa – szklana obudowa). Dla zapewnienia kontaktu roztwory w obu zlewkach połączyć kluczem elektrolitycznym.

2. Elektrody podłączyć do jonometru tak jak przedstawiono na rys. 3 i odczytywać wartości SEM badanego ogniwa.



Rys. 3 Schemat podłączenia elektrod do jonometru.

3. Do zlewki z roztworem AgNO_3 dodawać następujące objętości roztworu KNO_3 : 10ml; 10ml; 10ml; 10ml; 20ml. Po dodaniu każdej porcji i dokładnym wymieszaniu (odczekać przynajmniej 20 s przed wykonaniem pomiaru) zmierzyć wartość SEM [mV].

	Stężenie Ag^+ [mol/l]	SEM [mV]	$\ln [\text{Ag}^+]$
	0,2		-1,609
+ 10 ml			
+ 10 ml			
+ 10 ml			
+ 10 ml			
+ 20 ml			

4. Wylać roztwór AgNO_3 ze zlewki i dokładnie opłukać wodą redestylowaną elektrodę jonoselektywną oraz klucz elektrolityczny. Roztwór AgNO_3 zastąpić nasyconym roztworem Ag_2SO_4 i zmierzyć SEM uzyskanego ogniwa (nie rozcieńczać roztworu za pomocą KNO_3 !)
5. Roztwór siarczanu srebra po wykonaniu pomiaru przelać ponownie do butelki z której go pobierano! Pozostałe roztwory wylać i starannie opłukać elektrody oraz klucz elektrolityczny. Klucz zanurzyć w roztworze KNO_3 , elektrodę odniesienia w nasyconym roztworze KCl , zaś elektrodę wskaźnikową opłukać, osuszyć i schować do pudełka.
6. Wyznaczyć charakterystykę jonoselektywnej elektrody srebrowej. W tym celu:
- a) Obliczyć stężenia poszczególnych roztworów AgNO_3 uzyskanych po kolejnych rozcieńczeniach przy pomocy równania:

$$C = C_p \cdot \frac{V_p}{V_p + V}$$

gdzie: C – bieżące stężenie AgNO₃ w zlewce, C_p – początkowe stężenie AgNO₃, V_p – początkowa objętość AgNO₃, V – sumaryczna objętość roztworu KNO₃ dodana do zlewki.

- b) Przy pomocy arkusza kalkulacyjnego² (lub korzystając z metody najmniejszych kwadratów) sporządzić wykres zależności SEM = f(ln C) (SEM przedstawiamy na osi y, ln C - na osi x) i wyznaczyć parametry tej prostej (współczynniki a i b).

Każde równanie prostej możemy zapisać wzorem $y = ax + b$. W naszym przypadku parametr „b” prostej określa wartość przecięcia prostej z osią rzędnych (SEM) przy $\ln[Ag^+] = 0$ ma sens fizyczny potencjału normalnego srebrzej elektrody jonoselektywnej względem chlorosrebrzej elektrody odniesienia ($E^{\circ}_{Ag^+}$).

Współczynnik kierunkowy wyznaczonej prostej „a” odpowiada wartości ułamka $\frac{R \cdot T}{F}$ występującego w równaniu Nernsta.

- c) Korzystając z tych informacji napisać równanie Nernsta dla jonoselektywnej elektrody srebrzej jako zależność E od stężenia wyrażanego w logarytmach naturalnych³. Jako „y” podstawić zmierzoną wartość siły elektromotorycznej dla ogniwa zawierającego nasycony roztwór Ag₂SO₄. Wartości „a” i „b” wyznaczono w arkuszu kalkulacyjnym

7. Obliczyć stężenie jonów srebra w roztworze nasyconego siarczanu srebra korzystając z wyznaczonego równania linii prostej i zmierzonej wartości SEM.

Wskazówka: jeżeli $\ln [Ag^+] = w$ to $\Rightarrow [Ag^+] = e^w$

Wartości współczynników kierunkowych oraz odchylenie standardowe parametrów a i b otrzymanej prostej można wyliczyć w arkuszu kalkulacyjnym.

8. Obliczyć iloczyn rozpuszczalności siarczanu srebra na podstawie pomiaru SEM nasyconego roztworu Ag₂SO₄. Uzyskany wynik porównać z wartością tabelaryczną $K_{so} = 7,7 \cdot 10^{-5}$ (25°C). Należy pamiętać, że: $Ag_2SO_4 \Leftrightarrow 2 Ag^+ + SO_4^{2-}$. Zatem wyliczone stężenie jonów srebrzych jest dwukrotnie większe niż stężenie jonów SO₄²⁻.

² Przygotowany arkusz kalkulacyjny, gdzie należy wprowadzić dane z pomiarów i który automatycznie wyliczy szukane parametry a i b po wprowadzaniu danych znajduje się na komputerze będącym na Sali ćwiczeń (na pulpicie powinien być link: „statystyka ogniwa”)

³ y (wynik pomiaru) = $a (\ln [Ag^+] + b$. Uzyskujemy równanie z jedną niewiadomą jaką jest $\ln[Ag^+]$

Ogniwa galwaniczne.

1. Ogniwo Daniella.

Schematycznie ogniwo to możemy zapisać w następujący sposób:
(-) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ (+). Do jednej zlewki wlewamy przygotowany na stole laboratoryjnym roztwór ZnSO_4 i zanurzamy w nim blaszkę cynkową, do drugiej zlewki wlewamy roztwór CuSO_4 i zanurzamy w nim blaszkę miedzianą. Roztwory łączymy kluczem elektrolitycznym, a do blaszek podłączamy miernik i mierzymy napięcie [V].

2. Ogniwo Volty.

Schemat tego ogniwa przedstawia zapis: (-) $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Cu}$ (+). Jest to ogniwo nie posiadające klucza elektrolitycznego. Do przygotowanego roztworu kwasu siarkowego (VI) zanurzamy blaszki cynkową i miedzianą, do których podłączamy miernik, aby obserwować przepływ prądu w ogniwie.

Zanotować wartość. Na podstawie wyznaczonych potencjałów ogniwa Volty i Daniela wyliczyć przybliżoną wartość potencjału dyfuzyjnego.

3. Ogniwo redoks.

Jako ogniwo redoks zestawiamy ogniwo żelazowo jodowe, którego budowę przedstawia zapis: (-) $\text{C}_{(g)} \mid \text{I}_2, \text{I}^- \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{C}_{(g)}$ (+). Do jednej zlewki wlewamy 50 ml roztworu KI o stężeniu 0,1 mol/dm³, a do drugiej 50 ml roztworu FeCl_3 o stężeniu 0,1 mol/dm³. Do roztworu zawierającego KI dodajemy kilka kropel kleiku skrobiowego. Do obu zlewek wprowadzamy elektrody grafitowe, a naczynia łączymy kluczem elektrolitycznym. Elektrody grafitowe łączy się przewodami elektrycznymi z miernikiem, na którym mierzy się siłę elektromotoryczną [V] zbudowanego ogniwa. Zanotować wartość początkową oraz wartość jaka się wyświetla po zmianie barwy w zlewce z KI.

4. Ogniwo stężeniowe (opcjonalnie)

Ogniwa stężeniowe zbudowane są z dwóch roztworów tego samego elektrolitu różniących się stężeniem, połączonych kluczem elektrolitycznym np.:



Do jednej komory naczynia pomiarowego wlewamy 50 ml roztworu azotanu srebra, a do drugiej 25 ml tego samego roztworu oraz 25 ml wody. Komory łączymy kluczem elektrolitycznym wykonanym samodzielnie poprzez napełnienie rurki nasyconym roztworem azotanu amonu i zatknięciem obu jej stron kawałkami bibuły. Platynowe elektrody komór łączymy z miernikiem i mierzymy SEM [V] zbudowanego ogniwa. Wyliczyć wartość teoretyczną i porównać z zmierzoną.

W sprawozdaniu z ćwiczenia należy umieścić schematy badanych ogniw, wartość zmierzonej siły elektromotorycznej oraz reakcje przebiegające w ogniwach.