

**Wyznaczanie współczynników aktywności soli trudno rozpuszczalnej  
metodą pomiaru rozpuszczalności**

**ćwiczenie nr 10**

*opracowała dr M.Tkaczyk*

**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.

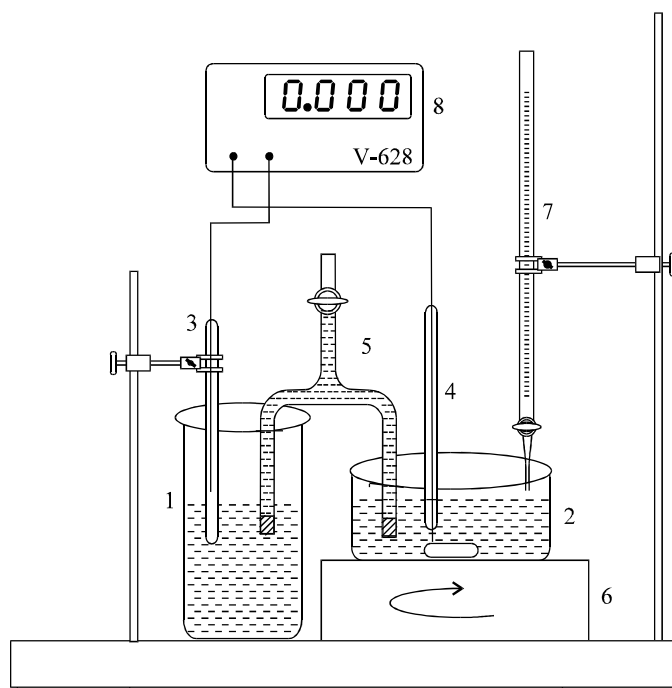
**Literatura**

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 siarczynu srebra (I) w roztworach o różnej sile jonowej.**

### Układ pomiarowy

Schemat układu pomiarowego służącego do określenia rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  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  $\text{KCl}$  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) naplniona jest roztworem miareczkującym.

### **Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:**

nasycone roztwory  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  w wodzie i wodnych roztworach  $\text{KNO}_3$  o stężeniach:  $0,0625 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $0,250 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,500 \text{ mol dm}^{-3}$  oraz roztwór  $\text{HCl}$  ( $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ), pipeta ( $10 \text{ cm}^3$ ).

### **Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów**

Ćwiczenie polega na wyznaczeniu stężenia jonów  $\text{Ag}^+$  na podstawie pomiaru rozpuszczalności  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  w pięciu nasyconych roztworach tej soli w: wodzie,  $0,0625$  molowym  $\text{KNO}_3$ ,  $0,125$  molowym  $\text{KNO}_3$ ,  $0,25$  molowym  $\text{KNO}_3$  i  $0,5$  molowym  $\text{KNO}_3$ . Obecność  $\text{KNO}_3$  (elektrolitu obojętnego, tzn. nie zawierającego jonów wspólnych i nie reagującego z  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) o różnych stężeniach, umożliwia uzyskanie roztworów o zmiennej sile jonowej. Jako metodę oznaczania stężenia jonów  $\text{Ag}^+$  stosuje się miareczkowanie potencjometryczne za pomocą  $\text{HCl}$  o stężeniu  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ .

1. Zestawić układ pomiarowy do miareczkowania potencjometrycznego według schematu przedstawionego na rysunku 1.
2. Zlewkę (1) napełnić nasyconym roztworem wodnym  $\text{KCl}$  i umieścić w niej elektrodę chlorosrebrową (3).
3. Pobrać  $10 \text{ cm}^3$  roztworu badanego (np. wody nasyconej  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) 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  $\text{HCl}$ , dodając każdorazowo taką porcję titranta, aby zmiana potencjału odczytana na mikrowoltomierzu (8) nie była większa niż  $10 \text{ mV}$ . Po dodaniu każdej porcji kwasu należy zanotować objętość  $V_{\text{HCl}}$  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  $\text{HCl}$  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 <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub>		0,125 mol dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub>		0,250 mol dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub>		0,500 mol dm <sup>-3</sup> KNO <sub>3</sub>	
$V_{\text{HCl}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$E$ [mV]	$V_{\text{HCl}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$E$ [mV]	$V_{\text{HCl}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$E$ [mV]	$V_{\text{HCl}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$E$ [mV]	$V_{\text{HCl}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$E$ [mV]

### Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Wyznaczyć punkt końcowy (PK) każdego z miareczkowań metodą pierwszej pochodnej  $\Delta E/\Delta V$  [mV cm<sup>-3</sup>] (Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 1987, t. 3, str 295).
2. Obliczyć rozpuszczalność  $r$  [mol dm<sup>-3</sup>] Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $\gamma_{\pm}$  Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w roztworach o różnej sile jonowej na podstawie wzoru:

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

8. Uzyskane rezultaty zestawić w tabeli. Do sprawozdania dołączyć wykresy.  
 9. Skomentować uzyskane rezultaty.

Tabela wyników obliczeń

Roztwór $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ nasycony w:	PK ( $V_{\text{HCl}}$ ) [ $\text{cm}^3$ ]	$r$ [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]	$L$	$\lg L$	$I$	$\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$\lg \gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$
Wodzie								
0,0625 $\text{mol dm}^{-3}$ $\text{KNO}_3$								
0,125 $\text{mol dm}^{-3}$ $\text{KNO}_3$								
0,250 $\text{mol dm}^{-3}$ $\text{KNO}_3$								
0,500 $\text{mol dm}^{-3}$ $\text{KNO}_3$								
$\lg K_a$			$K_a$					