

ĆWICZENIE NR 6

MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE

Cel ćwiczenia

Potencjometryczne oznaczanie iloczynu rozpuszczalności chlorku srebra.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Szereg napięciowy metali.
2. Standardowy potencjał elektrochemiczny.
3. Wzór Nernsta.
4. Iloczyn rozpuszczalności.

6.1. Podstawy teoretyczne

Zanurzeniu metalu w dowolnym roztworze towarzyszy przechodzenie do tego roztworu jonów z powierzchni metalu. Roztwór ładuje się więc dodatnio, a metal ujemnie, ponieważ zgodnie z reakcją:



powstaje na nim nadmiar elektronów. W wyniku przyciągania elektrostatycznego jony metalu z powrotem osadzają się na powierzchni metalu. Po ustaleniu się równowagi metal osiąga określoną wartość potencjału względem roztworu. Metal zanurzony w roztworze swych jonów stanowi elektrodę, której potencjał można wyrazić równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (6.1)$$

gdzie:

E^0 - potencjał standardowy elektrody,

R - uniwersalna stała gazowa,

T - temperatura w stopniach Kelvina,

F - stałą Faraday'a,

n - ilość elektronów wymienianych w procesie elektrodowym,

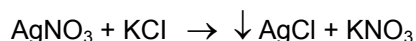
$a_{\text{Me}^{n+}}$ - aktywność jonów w roztworze

Potencjał standardowy jest potencjałem metalu w warunkach standardowych względem roztworu o jednostkowej aktywności jonów. Metoda analityczna oparta na pomiarze potencjału elektrody nazywa się *pehametrią* lub *potencjometrią*.

Posługując się potencjometrycznym miareczkowaniem można oznaczyć zawartość danego jonu w badanym roztworze.

W tym celu wprowadza się do odmierzonej objętości badanego roztworu elektrodę, której potencjał pozwoli oznaczyć stężenie danego jonu. Zmiana tego potencjału w czasie miareczkowania pozwoli uchwycić punkt *PK* równoważnikowy odpowiadający końcowi reakcji. Elektrodę tą nazywaną wskaźnikową łączy się z drugą, której potencjał w czasie miareczkowania nie ulega zmianie, z elektrodą odniesienia. SEM otrzymanego ogniwa galwanicznego zależy od potencjału obu elektrod i ulega zmianie tylko ze zmianą potencjału elektrody wskaźnikowej. Wykreślając zależność SEM od objętości roztworu wprowadzonego w czasie miareczkowania, otrzymuje się krzywą, na podstawie której można określić zawartość badanej substancji w dowolnym momencie eksperymentu.

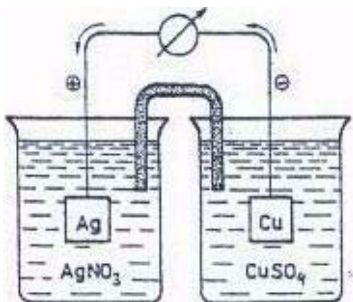
W omawianym ćwiczeniu miareczkowanie potencjometryczne służy do oznaczenia stężenia jonu srebra, a następnie iloczynu rozpuszczalności, chlorku srebra AgCl wytrąconego podczas miareczkowania roztworu AgNO₃ (o znanym stężeniu) mianowanym roztworem KCl według reakcji:



Iloczyn rozpuszczalności wytrąconego, trudno rozpuszczalnego chlorku srebra określany jest wzorem:

$$I_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (6.2)$$

Celem wyznaczenia iloczynu rozpuszczalności AgCl zestawiamy układ, w którym elektrodą wskaźnikową jest blaszka srebrna zanurzona w roztworze AgNO₃, a elektrodą odniesienia blaszka miedziana zanurzona w roztworze CuSO₄.



Rys. 6.1. Schemat ogniwa pomiarowego.

SEM zbudowanego ogniwa równa się różnicy potencjałów elektrody wskaźnikowej i elektrody odniesienia:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}} \quad (6.3)$$

Potencjały elektrod zgodnie z równaniem Nernsta (6.1) określone są następującymi wzorami:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}]$$

Po podstawieniu do wzoru (6.3) otrzymujemy:

$$\Delta E = (E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}}^{\circ}) + 0,059 \cdot \log[\text{Ag}^+] - \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (6.4)$$

Różnica potencjałów standardowych jest wartością stałą, którą oznaczamy jako:

$$c_1 = E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}}^{\circ}$$

Ponieważ stężenie jonów [Cu²⁺] w trakcie miareczkowania nie ulega zmianie, wobec tego ostatni człon wzoru (6.4) stanowi stałą wartość:

$$c_2 = \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cu}^{2+}]$$

Wobec powyższego wzór (6.4) zyskuje postać:

$$\Delta E = c_1 - c_2 + 0,059 \cdot \log[Ag^+] \quad (6.5)$$

Iloczyn rozpuszczalności wytrąconego w trakcie miareczkowania chlorku srebra AgCl obliczamy z różnicy potencjałów końca E_k i początku E_p miareczkowania:

$$E_k - E_p = \Delta E \quad (6.6)$$

gdzie:

$$E_k = c + 0,059 \cdot \log[Ag^+]_k$$

$$E_p = c + 0,059 \cdot \log[Ag^+]_p$$

Po podstawieniu do wzoru (6.6):

$$E_k - E_p = c + 0,059 \cdot \log[Ag^+]_k - c - 0,059 \cdot \log[Ag^+]_p \quad (6.7)$$

Stężenie końcowe jonów srebra określamy przy pomocy wzoru (6.2)

$$[Ag^+]_k = \frac{I_{AgCl}}{[Cl^-]_k}$$

Po podstawieniu powyższego do wyrażenia (6.7) otrzymujemy:

$$E_k - E_p = 0,059 \cdot \{ \log I_{AgCl} - \log[Ag^+]_p - \log[Cl^-]_k \}$$

Ostatecznie iloczyn rozpuszczalności wyliczamy ze wzoru:

$$\log I_{AgCl} = \frac{E_k - E_p}{0,059} + \log[Ag^+]_p + \log[Cl^-]_p \quad (6.8)$$

Stężenie początkowe $[Ag^+]_p$ -obliczamy znając stężenie wyjściowe $AgNO_3$ ze wzoru:

$$[Ag^+]_p = \frac{c \cdot V}{V_0 + V} \quad (6.9)$$

gdzie:

c - stężenie $AgNO_3$,

V - ilość cm^3 $AgNO_3$,

V_0 - ilość cm^3 wody,

a stężenie końcowe $[Cl^-]_k$ z zależności:

$$[Cl^-]_k = \frac{c_1 \cdot V_1 - c \cdot V}{V_0 + V_1 + V}$$

gdzie:

V_1 - ilość cm^3 KCl,

c_1 - stężenie KCL

6.2. Przebieg ćwiczenia,

6.2.1. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności chlorku srebra

Przygotować elektrody:

a) wskaźnikową - do zlewki na 150 cm^3 odpipetować 2 cm^3 0.1 M . roztworu AgNO_3 , 100 cm^3 wody destylowanej i wrzucić mieszadło elektromagnetyczne.

b) odniesienia - do zlewki na 150 cm^3 wlać około 100 cm^3 roztworu CuSO_4 .

Zlewkę „a” umieścić na płytce mieszadła elektromagnetycznego (tak by obracało się mieszadło), a przy niej zlewkę „b”. Zmontować ogniwo zanurzając odpowiednio blaszkę srebrną i miedzianą w roztworach i połączyć elektrody kluczem elektrolitycznym wg (rys. 6.1). Za pomocą przewodów elektrycznych połączyć układ z potencjometrem.

Biuretę napelnić roztworem $0,01 \text{ M}$ KCl i ustawić ją w dogodnej pozycji do miareczkowania roztworu AgNO_3 .

Włączyć mieszadło i po dokładnym wymieszaniu roztworu odczytać SEM na zakresie mV pehametru.

Rozpocząć miareczkowanie dodając roztwór KCl porcjami:

$4 \times 3 \text{ cm}^3$; $4 \times 1 \text{ cm}^3$; $10 \times 0,5 \text{ cm}^3$; $4 \times 1 \text{ cm}^3$; $2 \times 2 \text{ cm}^3$.

Po dodaniu każdej porcji KCl odczytać i zanotować wartość potencjału.

Opracowanie wyników

Otrzymane wyniki zebrać w tabelce:

0,01 M KCl [ml]	SEM [mV]

Sporządzić wykres SEM w funkcji objętości V_1 dodawanego KCl.

Sporządzić wykres $\Delta SEM / \Delta V_1$ funkcji objętości V_1 dodawanego KCl.

Stężenie początkowe $[\text{Ag}^+]_p =$

Stężenie końcowe $[\text{Cl}^-]_k =$

Odczytać z wykresów PK (punkt końca reakcji).

Wykonać obliczenia iloczynu rozpuszczalności AgCl wg wzoru (6.8) i porównać otrzymaną wartość z wartością teoretyczną.

LITERATURA

1. W. Trzebiatowski: „Chemia nieorganiczna”, PWN, Warszawa, 1984r.
2. S. Minczewski, Z. Marczenko: „Chemia analityczna”, tom 3, PWN, Warszawa, 1985r.