

## Ćwiczenie nr 33

# WYZNACZANIE WIELKOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH Z POMIARÓW PRZEWODNICTWA I SEM

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest:

- wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej metodami pomiaru przewodności i SEM odpowiedniego ogniwa,
- wyznaczenie całkowitej stałej trwałości kompleksu przez pomiar SEM ogniwa,
- wyznaczenie całkowitych i stopniowych stałych trwałości kompleksów przez pomiar pH.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Przewodność elektrolityczna właściwa i molowa elektrolitów, zależność od stężenia, metody wyznaczania przewodności.
2. Definicje: ogniwa galwanicznego, półogniwa, SEM ogniwa, potencjału półogniwa, metody pomiaru siły elektromotorycznej.
3. Zastosowanie pomiaru przewodności i SEM do wyznaczania iloczynu rozpuszczalności i stałej tworzenia kompleksu.

### Literatura obowiązkowa:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. K. Pigoń i Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1993.
3. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
4. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
5. P.W. Atkins, *Chemia. Przewodnik po chemii fizycznej*, PWN, 1997.
6. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.
7. L. Sobczyk, A. Kisza, K. Gatner, A. Koll, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, 1982.

### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Przewodnictwo elektrolitów

Zdolność jonów roztworu elektrolitu do przewodzenia prądu możemy określać poprzez **przewodność elektrolityczną**, **przewodność elektrolityczną właściwą** lub **przewodność elektrolityczną molową**.

**Przewodność elektrolityczna**  $G$  elektrolitu jest odwrotnością oporu elektrycznego ( $R$ ) danego roztworu:

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

Jednostką SI przewodności jest simens [S]; simens jest przewodnością elektryczną próbki o oporze  $1\Omega$ ;  $S = \Omega^{-1}$ .

**Przewodność elektrolityczną właściwą**  $\kappa$  roztworu elektrolitu definiuje się jako odwrotność oporu właściwego  $\rho$  ( $\rho = (R \cdot S) / l$ ) próbki elektrolitu o przekroju  $S$  i długości  $l$  za pomocą relacji:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} \quad (2)$$

Jednostką SI przewodności właściwej jest simens na metr [S/m].

Przewodność elektrolityczna właściwa jest związana z oporem poprzez stosunek  $k = l/S$ , który jest wielkością stałą zwaną stałą naczynka lub pojemnością oporową:

$$\kappa = \frac{k}{R} = k \cdot G \quad (3)$$

Pomiary przewodności i przewodności właściwej przeprowadza się w specjalnie skonstruowanych naczynkach z dwiema wbudowanymi elektrodami o powierzchni  $S$ , umieszczonymi w stałej odległości  $l$ . Wyznaczenie przewodności lub przewodności właściwej elektrolitów sprowadza się więc do pomiaru oporu danej próbki po uprzednim określeniu charakterystyki naczynka. Stała naczynka, równa stosunkowi odległości pomiędzy elektrodami do ich powierzchni, charakteryzuje wymiary słupa roztworu elektrolitu pomiędzy dwiema elektrodami. Wyznacza się ją mierząc opór naczynka napełnionego elektrolitem wzorcowym (roztwór KCl lub NaCl), którego przewodność właściwa została wyznaczona drogą pomiarów bezpośrednich:

$$k = \kappa \cdot R \quad (4)$$

Przewodność elektrolityczną właściwą  $\kappa$  dla badanego elektrolitu można następnie obliczyć z zależności:

$$\kappa = \frac{k}{R} \quad (5)$$

wykorzystując wyznaczoną wartość stałej naczynka  $k$  i zmierzone wartości oporu  $R$ .

Osobnym typem naczynek są sondy konduktometryczne współpracujące z konduktometrami nowego typu. Mają ściśle określoną, podaną przez producenta, wartość pojemności oporowej. Pomiar z użyciem sondy przeprowadza się zanurzając ją w roztworze elektrolitu.

W przypadku elektrolitów do pomiarów oporu w zasadzie nie można stosować prądu stałego, gdyż powoduje to zmiany składu elektrolitu i zmiany powierzchni elektrod (polaryzacja elektrod). Przy zastosowaniu prądu zmiennego należy wyeliminować opory pozorne w obwodzie prądu.

Przewodność elektrolityczna właściwa jest zależna zarówno od stężenia jonów jak i od prędkości ich poruszania się w polu elektrycznym. Uwzględniając istnienie w roztworze elektrolitu zarówno jonów dodatnich jak i ujemnych możemy wyrazić przewodność właściwą za pomocą następującej relacji (zobacz także ćw. nr 30):

$$\kappa = F \cdot (c_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + c_- \cdot |z_-| \cdot u_-) = F \cdot c \cdot (\alpha_+ \cdot z_+ \cdot u_+ + \alpha_- \cdot |z_-| \cdot u_-) \quad (6)$$

gdzie:  $F$  – stała Faradaya,  $c$  – stężenie molowe elektrolitu,  $c_+$  i  $c_-$  – stężenia kationu i anionu,  $c_+ = \alpha_+ \cdot c$ ,  $c_- = \alpha_- \cdot c$ ,  $z_+$  i  $z_-$  – wartościowości kationu i anionu,  $u_+$  i  $u_-$  – ruchliwości kationu i anionu [ $\text{m}^2/(\text{V s})$ ],  $\alpha$  – stopień dysocjacji.

Uwaga: w przypadku jonów ujemnych nie uwzględnia się ich znaków.

Z warunku elektroobojętności:

$$\alpha_+ \cdot z_+ = \alpha_- \cdot |z_-|$$

$$\kappa = F \cdot c \cdot \alpha_+ \cdot z_+ \cdot (u_+ + u_-) = F \cdot c \cdot \alpha_- \cdot |z_-| \cdot (u_+ + u_-) \quad (7)$$

gdzie:  $c_+$  i  $c_-$  – stężenia kationu i anionu,  $c_+ = \alpha_+ \cdot c$ ,  $c_- = \alpha_- \cdot c$ .

Krzywe zależności przewodności właściwej od stężenia elektrolitu mają charakterystyczny przebieg. W obszarze niskich stężeń obserwuje się wzrost przewodności właściwej związany z przyrostem liczby jonów w jednostce objętości roztworu wraz ze wzrostem stężenia. W obszarze wyższych stężeń wzrost oddziaływań między jonami, zmniejszający ich ruchliwość, oraz zmniejszenie stopnia dysocjacji prowadzi do obniżenia wzrostu lub nawet do spadku przewodności właściwej.

Do analizy właściwości przewodników elektrolitycznych stosuje się też pojęcie **przewodności molowej**:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (8),$$

którą definiuje się jako przewodność elektrolitu umieszczonego pomiędzy dwiema elektrodami odległymi o 1m, o powierzchni przekroju  $S$  takiej, by zmieściła się pomiędzy nimi objętość roztworu zawierającego 1 mol elektrolitu. Jednostką SI przewodności molowej jest  $[\text{Sm}^2/\text{mol}]$ . Przewodność molowa charakteryzuje, więc zdolność 1 mola elektrolitu do przewodzenia prądu elektrycznego.

Przewodność molowa przy danym stężeniu jest proporcjonalna do stopnia dysocjacji i odpowiadającej temu stężeniu sumy ruchliwości jonowych:

$$\Lambda_m = F \cdot \alpha_- \cdot |z_-| (u_+ + u_-) = F \cdot \alpha_+ \cdot z_+ (u_+ + u_-) \quad (9)$$

$$\Lambda_m = \alpha_- \cdot |z_-| \lambda_- + \alpha_+ \cdot z_+ \cdot \lambda_+ \quad (10)$$

gdzie:  $\lambda_+ = F \cdot u_+$  i  $\lambda_- = F \cdot u_-$  – molowe przewodności anionu i kationu.

Wielkości te zależą od stężenia roztworu i w pewnym stopniu od rodzaju drugiego jonu. Wielkości przewodności molowych jonów są na ogół zbliżone, co świadczy o podobieństwie ich ruchliwości, niezależnie od budowy i wartościowości. Znacznie większą przewodność wykazują jony  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ , co jest związane z innym mechanizmem ich poruszania się w roztworze.

Krzywe zależności przewodności molowej od stężenia wykazują odmienny przebieg dla elektrolitów mocnych i słabych. W obszarze niskich stężeń dla obu grup elektrolitów obserwuje się monotoniczny spadek przewodności molowej ze stężeniem, jednak jest on znacznie szybszy dla elektrolitów słabych. W przypadku tych elektrolitów wartość przewodności spada do niskich wartości już w roztworach średnio stężonych. Tłumaczy się to zmniejszaniem stopnia dysocjacji ze wzrostem stężenia. Wpływ wzrostu stężenia roztworów silnych elektrolitów na spadek wartości przewodności jest znacznie słabszy. W obszarze wysokich stężeń wartość przewodności dla tego typu elektrolitów pozostaje na znaczącym poziomie, ze względu na to, że mocne elektrolity są w roztworze praktycznie całkowicie zdysocjowane.

Pomiary przewodnictwa roztworów elektrolitów są stosowane do wyznaczania różnych wielkości fizykochemicznych oraz do celów analitycznych. Jednym z tych zastosowań jest wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnych.

**Prawo iloczynu rozpuszczalności** mówi o stałości iloczynu stężeń jonów w roztworze nasyconym soli trudno rozpuszczalnej. Dla soli jednowartościowych dysocjujących całkowicie, możemy napisać:

$$[\text{M}^+][\text{X}^-] = L_{\text{MX}} = \text{const} \cong c_r^2 \quad (11)$$

gdzie  $c_r$  – stężenie roztworu nasyconego.

Stężenie roztworu nasyconego można wyznaczyć z pomiarów przewodności właściwej. Przewodność właściwą nasyconego roztworu soli trudno rozpuszczalnej, ze względu na niskie stężenie, możemy wyrazić następującą zależnością:

$$\kappa = c_r \cdot (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad (12)$$

Stąd:

$$L = \left( \frac{\kappa}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \right)^2 \quad (13)$$

gdzie:  $\lambda_+ = F \cdot u_+$ ,  $\lambda_- = F \cdot u_-$  – molowe przewodności anionu i kationu.

Wartość przewodności właściwej w równaniach (12) i (13) to wartość przewodności właściwej nasyconego roztworu soli w wodzie ( $\kappa_{MX}$ ) pomniejszona o wartość przewodności właściwej wody użytej do rozpuszczenia soli ( $\kappa_{H_2O}$ ):

$$\kappa = \kappa_{MX} - \kappa_{H_2O} \quad (14)$$

Metodę tę można zastosować do wyznaczania iloczynu rozpuszczalności soli niezbyt trudno rozpuszczalnych, gdyż przy małych wartościach różnicy ( $\kappa_{MX} - \kappa_{H_2O}$ ) błąd oznaczenia staje się zbyt duży.

### III. 2. Siła elektromotoryczna ogniw galwanicznych

Ogniwo elektrochemiczne składa się z dwu elektrod (przewodniki elektryczności) zanurzonych w elektrolicie (przewodnik elektrolityczny). Elektrolit z zanurzoną w nim elektrodą stanowi **półogniwo**. Półogniwa mogą mieć różny lub wspólny elektrolit. W przypadku wspólnego elektrolitu roztwory obu półogniw mogą stykać się bezpośrednio z utworzeniem ciekłej granicy faz albo za pośrednictwem ośrodka przewodzącego jonowo (klucza elektrolitycznego). W tym przypadku klucz elektrolityczny pozwala na wyeliminowanie (prawie całkowite) efektów związanych z ciekłą granicą faz (efekty te znoszą się wzajemnie na granicach faz: roztwory obu półogniw – klucz). Gdy obie elektrody ogniwa zanurzone są w różnych elektrolitach kontakt elektryczny pomiędzy nimi można uzyskać np. za pomocą klucza elektrolitycznego.

**Ogniwo elektrochemiczne**, w którym przebiega samorzutna reakcja chemiczna, w wyniku, której wytwarzana jest energia elektryczna nazywamy ogniwem galwanicznym. Jeżeli w ogniwie elektrolitycznym wymusza się przebieg niesamorzutnej reakcji chemicznej w wyniku przyłożenia napięcia pomiędzy dwiema elektrodami, wówczas zachodzi elektroliza.

W czasie przepływu prądu w ogniwie galwanicznym na elektrodach zachodzą cząstkowe reakcje utleniania i redukcji. Elektrony uwalniane w reakcji utleniania, przebiegającej na elektrodzie o niższym potencjale:



przepływają zewnętrznym obwodem do drugiej elektrody o wyższym potencjale wywołując reakcję redukcji:



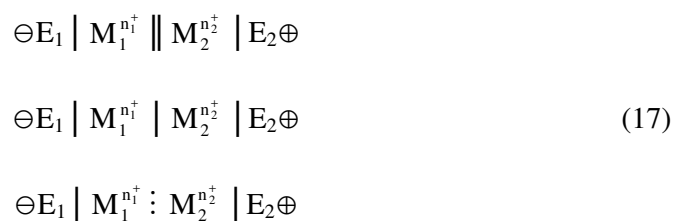
gdzie  $n$  – liczba elektronów biorących udział w reakcji ogniwa.

Substancja ulegająca redukcji odbiera elektrony z elektrody nadając jej ładunek dodatni, odpowiadający wyższej wartości potencjału. Natomiast na drugiej elektrodzie, w wyniku reakcji utleniania następuje wydzielanie elektronów powodujące pojawienie się ładunku ujemnego (odpowiada to niższej wartości potencjału elektrody).

Analizując sumaryczny proces przebiegający w ogniwach możemy wyróżnić dwa ich zasadnicze typy:

- **ogniwa chemiczne** – źródłem energii elektrycznej jest reakcja chemiczna
- **ogniwa stężeniowe** – źródłem energii elektrycznej jest zmiana aktywności elektrolitu (elektrolityczne ogniwo stężeniowe – w obu półogniwach stężenie elektrolitu jest różne; elektrodowe ogniwo stężeniowe – różne stężenia elektrod, np. elektrody gazowe różniące się ciśnieniem gazu, lub elektrody amalgamatowe różniące się stężeniem amalgamatu).

Schematy ogniw galwanicznych przedstawia się w następujący sposób:



gdzie:  $\ominus$ ,  $\oplus$  – ujemna i dodatnia elektroda ogniwa,  $\mid$  – granica faz: elektroda (E) – roztwór elektrolitu (M),  $\parallel$  – granica faz, na której został wyeliminowany potencjał dyfuzyjny (klucz elektrolityczny),  $\vdots$  – ciekła granica faz (potencjał dyfuzyjny).

Schematy ogniw galwanicznych zapisujemy w taki sposób, aby reakcja redukcji zachodziła w prawym półogniwie.

Jeżeli na granicy faz zachodzą procesy odwracalne to ogniwo takie nazywamy odwracalnym.

Reakcje przebiegające w ogniwie z przepływem elektronów są źródłem pracy, która zależy od różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa. Pracę elektryczną może wykonywać ogniwo, w którym sumaryczna reakcja nie osiągnęła stanu równowagi (reakcja ta powoduje przepływ elektronów w zewnętrznym obwodzie). Jeżeli różnica potencjałów między elektrodami ogniwa jest duża to duża jest też praca elektryczna uzyskana z przepływu określonej liczby elektronów w ogniwie. Jeżeli różnica ta jest mała to przepływ tej samej liczby elektronów

dostarczy małej ilości pracy elektrycznej. Po osiągnięciu stanu równowagi reakcji w ogniwie różnica potencjałów jego półogniw jest równa zero i ogniwo takie nie może wykonać pracy (np. „wyładowany” akumulator samochodowy). Maksymalną pracę można uzyskać tylko w ogniwie odwracalnym. Dla dokonania pomiarów termodynamicznych przez pomiar pracy wykonywanej przez ogniwo musimy zapewnić, aby pracowało ono odwracalnie. Gdy różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa zrównoważymy przeciwstawnym napięciem zewnętrznym zatrzymamy przebieg samorzutnej reakcji w ogniwie i układ jako całość znajdzie się w stanie równowagi (reakcja w ogniwie nie jest w stanie równowagi, ale mierzona jest w stanie równowagi), a zachodzące w nim procesy cząstkowe będą odwracalne. Różnica potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa zmierzona w takich warunkach nosi nazwę siły elektromotorycznej ogniwa (SEM),  $E$ , lub napięcia ogniwa w warunkach bezprądowych. Jeżeli oba półogniwa są w warunkach standardowych (aktywności lub lotności reagentów reakcji redoks są równe jedności) to SEM takiego ogniwa określamy jako standardową siłę elektromotoryczną,  $E^0$ . Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy przedstawić za pomocą równania Nernsta:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (18)$$

gdzie:  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura w [K],  $F$  – stała Faradaya,  $Q$  – iloraz reakcji, iloraz aktywności (stężeń) jonów biorących udział w reakcji zachodzącej w ogniwie.

Siłę elektromotoryczną ogniwa możemy wyrazić poprzez różnicę potencjałów tworzących go półogniw:

$$E = \Pi_p - \Pi_L \quad (19)$$

gdzie:  $\Pi_p$ ,  $\Pi_L$  – potencjały półogniwa prawego i lewego.

Podobną zależność możemy zapisać dla standardowej siły elektromotorycznej ogniwa wyrażając ją poprzez różnicę potencjałów standardowych dwu półogniw:

$$E^0 = \Pi_p^0 - \Pi_L^0 \quad (20)$$

gdzie:  $\Pi_p^0$ ,  $\Pi_L^0$  – standardowe potencjały półogniwa prawego i lewego.

Potencjał półogniwa jest mierzalną wielkością charakteryzującą dane półogniwo. Można go zdefiniować jako siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z badanego półogniwa i standardowego półogniwa wodorowego.

### III. 3. Typy półogniw galwanicznych

Możemy wyróżnić kilka głównych typów półogniw galwanicznych:

**III.3.1. Półogniwa odwracalne względem kationu**– *Półogniwa z aktywną elektrodą metalową*

Półogniwo tego typu tworzy metal zanurzony w roztworze swoich jonów  $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$ . Zachodzi w nim reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \Pi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (22)$$

gdzie  $a_{\text{Me}}$ ,  $a_{\text{Me}^{n+}}$  – aktywności metalu i jego jonów,  $a_{\text{Me}} = 1$ .

– *Półogniwa gazowe*

Półogniwo gazowe tworzy metal (najczęściej szlachetny) zanurzony w roztworze nasycanym odpowiednim gazem i zawierającym jony potencjałotwórcze. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo wodorowe  $\text{Me} | \text{H}_2 | \text{H}^+$ , w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad (24)$$

**III.3.2. Półogniwa odwracalne względem anionu**– *Półogniwa gazowe*

Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorowe  $\text{Me} | \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$  (elektroda platynowa omywana strumieniem gazowego chloru i zanurzona w roztworze chlorków), w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}_2}} = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{(a_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \quad (26)$$

– *Półogniwa drugiego rodzaju*

Półogniwo drugiego rodzaju tworzy metalowa elektroda pokryta szczelną warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona



w roztworze zawierającym aniony tej soli. Przykładem takiego półogniwa jest półogniwo chlorosrebrowe  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$ , w którym zachodzi reakcja:



a jego potencjał możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (28)$$

gdzie z definicji aktywność ciała stałego  $a_{\text{Ag}} = 1$ ,  $a_{\text{AgCl}} = 1$ .

### III.3.3. Półogniwa redox

Półogniwa redoks są zbudowane z elektrody chemicznie obojętnej zanurzonej w roztworze zawierającym oba składniki pary redoks (formę utlenioną i zredukowaną jonu)  $\text{Me} \mid \text{Me}^{n_1+}, \text{Me}^{n_2+}$ . Elektrochemiczna reakcja utleniania-redukcji zachodząca w półogniwie tego rodzaju przebiega z udziałem elektronów dostarczanych przez elektrodę metaliczną niebiorącą bezpośredniego udziału w reakcji. Elektroda pełni tu rolę przenośnika ładunku elektrycznego. Potencjał takiego półogniwa możemy wyrazić równaniem:

$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{utl}}} \quad (29)$$

gdzie:  $a_{\text{red}}$ ,  $a_{\text{utl}}$  – aktywności formy zredukowanej i utlenionej.

Przykładem tego typu półogniw jest półogniwo  $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ , w którym przebiega reakcja:  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  (30)

a jego potencjał wynosi: 
$$\Pi = \Pi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (31)$$

Osobną grupę ogniw stanowią **ogniwa stężeniowe**. Źródłem siły elektromotorycznej jest w nich praca przeniesienia elektrolitu z roztworu o wyższym stężeniu do roztworu o mniejszym stężeniu. Rozważmy dwa typy ogniw stężeniowych. W **ogniwie z przenoszeniem** występuje bezpośredni kontakt pomiędzy roztworami elektrolitu. Przykładem może być ogniwo zbudowane z dwu jednakowych półogniw zawierających elektrolit o różnej aktywności:



W przypadku tego ogniwa możliwa jest bezpośrednia wędrówka jonów z roztworu o większym stężeniu do roztworu o mniejszym stężeniu, np. poprzez przegrodę porowatą. Ze względu na różnice we współczynnikach dyfuzji różnych jonów na granicy dwu roztworów gromadzi się nieskompensowany ładunek. Powstały gradient pola elektrycznego powoduje teraz wzrost (dla wolniej poruszającego się jonu) lub obniżenie (dla szybciej poruszającego się jonu)

szybkości dyfuzji. W efekcie w układzie zostaje osiągnięty stan stacjonarny, w którym wszystkie jony poruszają się z jednakową prędkością i różnica potencjałów na granicy dwu faz nie ulega zmianie. Tą różnicę potencjałów określa się jako **potencjał dyfuzyjny**. Potencjał dyfuzyjny jest tym większy im większa jest różnica stężeń między obu roztworami i im bardziej różnią się ruchliwości jonów.

Siłę elektromotoryczną takiego ogniwa możemy wyrazić zależnością:

$$\text{SEM} = E = t \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (33)$$

gdzie  $t$  – liczba przenoszenia kationu lub anionu.

W przypadku **ogniwa bez przenoszenia** roztwory obu półogniw oddzielone są od siebie (kontakt zapewnia np. klucz elektrolityczny), co uniemożliwia bezpośrednią wędrówkę jonów pomiędzy półogniwami:



Ponieważ roztwory nie stykają się nie powstaje potencjał dyfuzyjny. Siła elektromotoryczna takiego ogniwa wyraża się zależnością:

$$\text{SEM} = E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (35)$$

Stosunek sił elektromotorycznych ogniwa z przenoszeniem ( $\text{SEM}_{\text{przen}}$ ) i ogniwa bez przenoszenia ( $\text{SEM}$ ) o elektrodach odwracalnych względem tego samego jonu wyznacza **liczbę przenoszenia** danego jonu:

$$t = \frac{\text{SEM}_{\text{przen}}}{\text{SEM}} \quad (35)$$

Pomiar siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw umożliwia wyznaczenie szeregu wielkości fizykochemicznych.

### III. 4. Wyznaczanie iloczynu rozpuszczalności

Znając potencjały standardowe odpowiedniej pary półogniw I i II rodzaju o tej samej fazie metalicznej (np.  $\text{Ag} \mid \text{Ag}^+$  i  $\text{Ag} \mid \text{AgCl}_s \mid \text{Cl}^-$ ) można wyznaczyć iloczyn rozpuszczalności odpowiedniej soli:

$$\log I = \frac{nF}{2.303RT} (\Pi_{II}^0 - \Pi_I^0) \quad (37)$$

Iloczyn rozpuszczalności można również wyznaczyć z pomiarów siły elektromotorycznej odpowiednich ogniw stężeniowych.

### III. 5. Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów

Równowagi tworzenia związków kompleksowych w roztworach można przedstawić według następującego schematu:



gdzie:  $M$  – jon centralny,  $L$  – ligand,  $N$  – liczba koordynacyjna jonu centralnego.

Powyższy zapis równowag koordynacyjnych nie uwzględnia istnienia w roztworach wodnych kompleksów hydratacyjnych. Rzeczywiste reakcje kompleksowania w takich układach polegają na wymianie skoordynowanych cząsteczek wody (lub innego rozpuszczalnika) na cząsteczki wprowadzonego do roztworu czynnika kompleksotwórczego.

Ustalające się w roztworze równowagi kompleksowania można scharakteryzować za pomocą odpowiednich stałych równowagi zwanych **stopniowymi (cząstkowymi) stałymi trwałości**:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[ML]}{[M][L]} \\ K_2 &= \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \\ K_n &= \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \end{aligned} \quad (39)$$

gdzie:  $[L]$  – stężenie wolnego, koordynacyjnie niezwiązanego czynnika kompleksotwórczego,  $[M]$  – stężenie nieskompleksowanego jonu centralnego,  $[ML]$  – stężenie kompleksu.

Do charakteryzowania równowag kompleksowania można też stosować całkowite (sumaryczne) stałe trwałości zdefiniowane następująco:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{[ML]}{[M][L]} = K_1 \\ \beta_2 &= \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = K_1 \cdot K_2 \\ \beta_n &= \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \end{aligned} \quad (40)$$

Do wyznaczania wielkości cząstkowych/sumarycznych stałych trwałości danego kompleksu można wykorzystać tzw. **krzywą tworzenia**. Jest to zależność pomiędzy średnią liczbą ligandów związanych z danym jonem centralnym  $\bar{n}$  od

stężenia niezwiązanego czynnika kompleksotwórczego [L]. Funkcję tę możemy zapisać następująco:

$$\bar{n} = \frac{[\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + n[\text{ML}_n]}{[\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n]} = \frac{\sum_{i=1}^n i[\text{ML}_i]}{c_M} \quad (41)$$

Wyrażając stężenia kolejnych kompleksów za pomocą stężeń jonu centralnego i ligandu oraz odpowiednich stałych równowagi możemy napisać:

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{K_1[\text{L}] + 2K_1K_2[\text{L}]^2 + \dots + nK_1K_2\dots K_n[\text{L}]^n}{1 + K_1[\text{L}] + 2K_1K_2[\text{L}]^2 + \dots + nK_1K_2\dots K_n[\text{L}]^n} = \\ &= \frac{\beta_1[\text{L}] + 2\beta_2[\text{L}]^2 + \dots + n\beta_n[\text{L}]^n}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{L}]^n} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i[\text{L}]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[\text{L}]^i} \end{aligned} \quad (42)$$

Wyznaczając doświadczalnie stężenie niezwiązanego ligandu funkcję tworzenia można obliczyć z zależności:

$$\bar{n} = \frac{c_L - [\text{L}]}{c_M} \quad (43)$$

gdzie:  $c_L$  – całkowite stężenie ligandu,  $[\text{L}]$  – stężenie niezwiązanego ligandu,  $c_M$  – całkowite stężenie jonu centralnego.

Z wyznaczonej funkcji tworzenia  $\bar{n} = f([\text{L}])$  można określić wartości wszystkich cząstkowych stałych trwałości danego kompleksu:

$$K_n = \frac{1}{[\text{L}]} \quad \text{dla} \quad \bar{n} = n - \frac{1}{2} \quad (44)$$

Roztwór o  $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$  w przybliżeniu zawiera równe stężenia dwu kolejnych kompleksów  $\text{ML}_{n-1}$  i  $\text{ML}_n$ .

Do określania wielkości stałych trwałości kompleksów można zastosować wszystkie metody analityczne pozwalające na wyznaczenie stężenia wolnego czynnika kompleksotwórczego lub jonu centralnego. Szerokie zastosowanie znajdują tu metody potencjometryczne.

## IV Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

#### 1. Aparatura:

- wielofunkcyjny przyrząd komputerowy CX-731,
- sonda pomiarowa,
- elektroda kombinowana,
- czujnik temperatury,
- mieszadło magnetyczne,
- elektrody srebrne – 2 szt.,
- naczynka pomiarowe – 2 szt.,
- klucz elektrolityczny,
- pipety miarowe 2 cm<sup>3</sup> – 2 szt.,
- zlewki o poj. 100 cm<sup>3</sup> – 2 szt.,
- kolby miarowe o poj. 50 cm<sup>3</sup> – 12 szt.,
- lejek,
- tryskawka.

#### 2. Odczynniki:

- nasycony roztwór AgCl,
- 0.1 M roztwór AgNO<sub>3</sub>,
- 0.1 M roztwór KCl,
- 1M roztwór NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,
- 0.1M roztwór NH<sub>4</sub>OH w 1M roztworze NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,
- 0.1M roztwór Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> w 1M roztworze NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

### B. Obsługa wielofunkcyjnego przyrządu komputerowego

Zapoznać się z instrukcją obsługi przyrządu CX-731 i włączyć zasilanie.

#### 1. Pomiar przewodności

- a) Włączyć przyrząd CX-731 do sieci i załączyć zasilanie przyrządu wyłącznikiem umieszczonym na tylnej ścianie. Gdy pojawi się komunikat **BŁĄD REJESTRU** (utrata danych kalibracyjnych) nacisnąć **ENTER**.
- b) Z ekranu menu głównego wybrać kursorem ekran pomiarowy konduktometru **COND** i nacisnąć **ENTER** (na dole ekranu wyświetlana jest krótka informacja o aktualnych funkcjach poszczególnych klawiszy).
  - Przyrząd posiada dwa rodzaje ekranów pomiarowych: numeryczne i graficzne. Na ekranie numerycznym wyniki pomiaru przedstawiane są w formie cyfrowej, natomiast na ekranie graficznym w postaci wykresu. Wyboru odpowiedniego ekranu pomiarowego lub jego zmiany dokonujemy

na ekranie parametrów konduktometru w menu **POMIAR**. Przejście do następnego ekranu następuje przez naciśnięcie klawisza **ENTER**, powrót do poprzedniego ekranu przez naciśnięcie **ESC**.

- c) Przed rozpoczęciem pomiaru przewodności należy wprowadzić niezbędne parametry pomiarowe. Przez naciśnięcie klawisza **ENTER** w ekranie pomiarowym wchodzimy do ekranu parametrów, wybieramy kursorem menu **POMIAR** i naciskamy klawisz **ENTER**. Poruszając się kursorami określamy kolejne parametry pomiarowe: jednostkę, (S/mS), sposób kompensacji temperatury (auto) i rodzaj ekranu pomiarowego (numeryczny).
- d) Przeprowadzanie pomiarów przewodności:
- podłączyć czujnik konduktometryczny do gniazda z tyłu przyrządu,
  - otworzyć ekran pomiarowy konduktometru,
  - zanurzyć czujnik konduktometryczny i temperatury w badanym roztworze,
  - odczytać wynik po ustabilizowaniu.

## 2. Pomiar napięcia

- a) Z ekranu menu głównego wybrać kursorem ekran pomiarowy miliwoltomierza **mV** i nacisnąć **ENTER**.
- b) Przed rozpoczęciem pomiaru napięcia należy wprowadzić niezbędne parametry pomiarowe. Przez naciśnięcie klawisza **ENTER** w ekranie pomiarowym wchodzimy do ekranu parametrów, wybieramy kursorem menu **POMIAR** i naciskamy klawisz **ENTER**. Poruszając się kursorami określamy kolejne parametry pomiarowe: *jednostka* – mV, bez możliwości zmiany, *rozdzielczość* – 1; *ekran* – numeryczny.
- c) Przeprowadzanie pomiarów napięcia:
- podłączyć z tyłu przyrządu elektrodę lub kabel z końcówkami do pomiaru, napięcia. Kabel powinien być zakończony wtykiem BNC,
  - otworzyć ekran pomiarowy miliwoltomierza,
  - odczytać wynik po ustabilizowaniu.

## 3. Pomiar pH

- a) Z ekranu menu głównego wybrać kursorem ekran pomiarowy **pH** i nacisnąć **ENTER**.
- b) Przed rozpoczęciem pomiaru pH należy wprowadzić niezbędne parametry pomiarowe. Przez naciśnięcie klawisza **ENTER** w ekranie pomiarowym wchodzimy do ekranu parametrów, który zawiera menu: **POMIAR**, **KALIBRACJA**, **ALARM** oraz zamiennie: **Seria**, **Miareczkowanie**, **Multipleks**. Wybieramy kursorem określone menu (np. **KALIBRACJA** lub **POMIAR**) i naciskamy klawisz **ENTER**.
- **KALIBRACJA** – Parametry wprowadzane w ekranie parametrów: **Numer elektrody** – wprowadzić numer elektrody klawiszami 0 – 9; **Tryb kalibracji**

- **auto, półauto, ręczna. Odczyt Ch-ki** – przedstawienie zapisanych charakterystyk elektrod.
- **POMIAR** – Parametry pomiarowe określone w ekranie parametrów:
  - Jednostka** – w tym przypadku jest to pH bez możliwości zmiany;
  - Rozdzielczość** – 0,1; 0,01; 0,001 – zmniejszenie rozdzielczości pomiaru umożliwia skrócenie czasu oczekiwania na ustabilizowanie się wyniku;
  - Ekran** – rodzaj ekranu pomiarowego (graficzny lub numeryczny);
  - Kompensacja** - sposób kompensacji temperatury **automatyczna** lub **ręczna**; przy wyborze ręcznego sposobu kompensacji musimy wprowadzić wartość temperatury w dodatkowym oknie (wartość tę wprowadzamy klawiszami 0 – 9 i potwierdzamy klawiszem **ENTER**);
  - Pomiar ustal.** – pod tym pojęciem rozumie się stan, w którym kolejne wyniki próbkowań, dokonywanych ok. 5 razy/s, nie różnią się od siebie więcej niż o  $\pm 1$  jednostkę. Czas ustalania się wyniku pomiaru zależy od cech elektrody. Możliwe jest wprowadzenie innego przedziału czasu, niż przyjęto fabrycznie dla poszczególnych funkcji pomiarowych (10 s).
  - Funkcja** – pozycja ta umożliwia wybór pomiędzy: **Seria**, **Miarczkow.**, **Multipleks**. Wybór pozycji **Seria** umożliwia zbieranie wyników pomiarowych z zadaną wprowadzoną ilością pomiarów. Wybór pozycji **Multipleks** umożliwia jednoczesny pomiar za pomocą kilku elektrod.
- c) Aby zapisywać mierzone wielkości w trybie zbierania należy wejść do menu **SERIA** i wybrać: seria (tak), rejestr (numer - możemy zapisywać na starych danych), tryb zbierania (ręczny). Przez **ESC** wrócić do ekranu pomiarowego.
- d) Po prawej stronie ekranu pomiarowego wyświetlany jest opis serii: nr rejestru gdzie zapisywane są dane, max ilość pomiarów w rejestrze, kolejny nr pomiaru i inne. Zapisanie pojedynczego wyniku do serii (pomiar i wyświetlanie trwa cały czas) następuje każdorazowo po naciśnięciu klawisza **START** (w trybie ręcznym). Po wprowadzeniu elektrody do kolejnego roztworu chwilę poczekać na ustabilizowanie pH (wartości te wyświetlane są w lewym, górnym rogu ekranu) i nacisnąć **START**. Po usłyszeniu sygnału dźwiękowego (pomiar trwa 5 s) można wykonać kolejny pomiar.
- e) Po zakończeniu pomiaru nacisnąć **ESC, OPCJE, ENTER, WYNIKI, ENTER**. Wybrać: rejestr (numer), tryb (numeryczny), wyjście (ekran), **ENTER**.
- f) Przeprowadzanie kalibracji:
  - wejść w menu **KALIBRACJA**,
  - wprowadzić parametry: **Numer elektrody** i Kalibracja – **auto**,
  - w otwartym ekranie kalibracji wpisać wartości roztworów wzorcowych (każdą wartość zatwierdzać klawiszem **ENTER**). Zakończenie wpisywania wartości roztworów wzorcowych należy potwierdzić klawiszem **CAL**. Wpisane wartości zostają wtedy uporządkowane (rosnąco), a kursor przesunie się do pierwszej rubryki w wierszu „wynik”. Na dolnej listwie

pojawi się polecenie włożenia elektrody do roztworu wzorcowego o wartości wpisanej w pierwszej rubryce.

- włożyć elektrodę i czujnik temperatury do roztworu wzorcowego i nacisnąć klawisz **START**. Przyrząd automatycznie wypełnia pierwszą rubrykę w wierszu *wynik*. Pomiar kontynuować dla następnego wzorca.
- po zakończeniu kalibracji wyjść z ekranu przez naciśnięcie klawisza **ESC**
- wcisnąć klawisz **ENTER**, aby zapisać charakterystykę.

g) Przeprowadzanie pomiarów pH:

- wejść do ekranu pomiarowego pH,
- przejść do ekranu parametrów, otworzyć menu **POMIAR**,
- w pozycji *Ekran* ustawić – **numeryczny**,
- wybrać pozycję **Funkcja** i następnie funkcję **Seria**,
- po ustaleniu parametrów wrócić do ekranu pomiarowego klawiszem **ESC**,
- zanurzyć elektrodę do badanego roztworu tak, by elektroda nie dotykała dna i ścianek naczynka, a poziom elektrolitu znajdował się powyżej poziomu roztworu badanego,
- przy automatycznej kompensacji temperatury zanurzyć czujnik temperatury,
- nacisnąć klawisz **START** aby uruchomić serię pomiarową (jeżeli wybrany został ręczny tryb zbierania każdorazowo naciskać klawisz **START**).

h) Po skończeniu pomiarów możliwe jest przeglądanie wyników w postaci numerycznej i tekstowej. Należy kolejno nacisnąć **ESC**, **OPCJE**, **ENTER**, **WYNIKI**, **ENTER**. Wybrać: **rejestr** (numer), **format** (tekstowy, numeryczny), **wyjście** (ekran), **ENTER**. Format *tekstowy* przedstawia zbiór wyników cyfrowych z datą, godziną i tekstem opisowym. Format **numeryczny** przedstawia zbiór wyników cyfrowych bez tekstu.

### C. Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności przez pomiar przewodności

Wlać nasycony roztwór AgCl do zlewki, zanurzyć w nim sondę konduktometryczną i zmierzyć przewodność roztworu. Dodatkowo zmierzyć przewodność wody destylowanej stosowanej do sporządzania roztworów.

### D. Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności przez pomiar SEM

Sporządzić ogniwo o schemacie:



W kolbach o objętości 50 cm<sup>3</sup> rozcieńczyć 0.1 M AgNO<sub>3</sub> i 0.1 M KCl celem otrzymania roztworów 0.001M. Jedno z naczynek pomiarowych napełnić 0.001 M AgNO<sub>3</sub>. Do drugiego wlać 8 cm<sup>3</sup> 0.001 M AgNO<sub>3</sub> i 12 cm<sup>3</sup> roztworu 0.001 M KCl.



Do obu naczynek włożyć elektrody srebrowe i połączyć naczynka kluczem elektrolitycznym. Zmierzyć siłę elektromotoryczną sporządzonego ogniwa.

### E. Wyznaczenie całkowitej stałej trwałości kompleksu przez pomiar SEM

Do naczynka z wytrąconym osadem dodać  $1 \text{ cm}^3$  0.1 M roztworu  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Zmierzyć ponownie SEM ogniwa.

### F. Wyznaczenie cząstkowych i całkowitych stałych trwałości kompleksów przez pomiar pH

W kolbach miarowych o objętości  $50 \text{ cm}^3$  sporządzić serię roztworów  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (w 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) z  $\text{NH}_4\text{OH}$  (w 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) o zmiennym stosunku stężeń jonów miedziowych i amonowych wg załączonej tabeli (tabela 1). Zlewkę o objętości  $50 \text{ cm}^3$  napęlić pierwszym ze sporządzonych roztworów. Zanurzyć w nim elektrodę kombinowaną i zmierzyć pH. Kolejno wykonać pomiary dla wszystkich sporządzonych roztworów.

**Tabela 1.** Seria roztworów pomiarowych.

Objętość 0,1M roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (w 1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) [ $\text{cm}^3$ ]	Objętość 0,1M roztworu $\text{NH}_4\text{OH}$ (w 1M $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) [ $\text{cm}^3$ ]	Objętość 1M roztworu $\text{NH}_4\text{NO}_3$ [ $\text{cm}^3$ ]
30	2	18
26	6	18
22	10	18
18	14	18
14	18	18
10	22	18
6	26	18
2	30	18

### G. Opracowanie wyników

#### 1. Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności z pomiarów przewodności

Celem określenia przewodności substancji rozpuszczonej należy od zmierzonej wartości przewodności roztworu odjąć przewodność wody, jako rozpuszczalnika. Następnie obliczyć iloczyn rozpuszczalności z zależności (13) znajdując w tablicach wartości molowych przewodności anionu i kationu.

## 2. Wyznaczenie iloczynu rozpuszczalności z pomiarów SEM

Badane ogniwo można rozpatrywać jako ogniwo stężeniowe o schemacie:



SEM tego ogniwa wynosi:

$$E = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right) = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{0.001}{c_1}\right) \quad (45)$$

gdzie:  $c_1$  – stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w lewym półogniwie,  $c_2$  – stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w prawym półogniwie;  $c_2$  jest stałe i wynosi 0.001 M (stężenie  $\text{AgNO}_3$ ).

Stężenie jonów  $\text{Ag}^+$  w lewym półogniwie  $c_1$  obliczamy z równ. (45) wykorzystując zmierzoną wartość SEM badanego ogniwa.

Iloczyn rozpuszczalności dla soli  $\text{AgCl}$  wynosi:

$$L_{\text{AgX}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (46)$$

Stężenie anionu równe jest stężeniu nadmiaru odczynnika strącającego, np. dla anionów jednowartościowych  $[\text{Cl}^-]$ :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0.001 \text{ mol/dm}^3 - 8 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0.001 \text{ mol/dm}^3}{8 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 + 12 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3} = \frac{1}{5} \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

## 3. Wyznaczenie całkowitej stałej trwałości kompleksu z pomiarów SEM

Stężenie nieskompleksowanych jonów  $\text{Ag}^+$  w lewym półogniwie  $c_{\text{Ag}^+}$  obliczyć z równania (45) wykorzystując zmierzoną wartość SEM badanego ogniwa (srebro związane koordynacyjnie z amoniakiem nie wpływa na mierzoną wartość SEM). W przypadku badanego układu tworzą się dwa typy kompleksów: niewielka ilość kompleksu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  i przeważająca ilość (w warunkach ćwiczenia ponad 90%) kompleksu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Stąd z przeprowadzonych pomiarów możemy wyznaczyć całkowitą stałą trwałości kompleksu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  wykorzystując zależność:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (47)$$

gdzie:  $[\text{NH}_3]$  – stężenie niezwiązanego czynnika kompleksotwórczego,  $[\text{Ag}^+]$  – stężenie nieskompleksowanego jonu centralnego,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  – stężenie kompleksu (równowagowe).

Stężenie kompleksu równe jest stężeniu skompleksowanych jonów srebrowych, które można wyznaczyć poprzez obliczenie różnicy pomiędzy ilością moli wprowadzonych do roztworu jonów srebrowych a ilością moli jonów nieskompleksowanych (stężenie jonów nieskompleksowanych określono już z pomiarów SEM). Stężenie niezwiązanego amoniaku można wyznaczyć poprzez obliczenie różnicy pomiędzy ilością jego moli wprowadzonych do roztworu a ilością moli związanych w kompleks (należy pamiętać, że w analizowanym przypadku jeden jon centralny koordynuje dwa jony ligandu).

4. Wyznaczenie cząstkowych i całkowitych stałych trwałości kompleksów z pomiarów pH

Czynnikiem kompleksotwórczym w przypadku badanego układu jest amoniak, którego właściwości kwasowo-zasadowe zostały wykorzystane do wyznaczenia stężenia jego formy niezwiązanej w kompleks z jonem miedzi. Znając wartość stałej reakcji dysocjacji amoniaku i mierząc pH roztworów (siłę jonową roztworów ustabilizowano za pomocą 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) możemy wyznaczyć stężenie wolnego czynnika kompleksotwórczego (amoniak związany koordynacyjnie przez jony srebra nie wpływa na równowagę kwasowo-zasadową w roztworze) według równania:

$$[\text{NH}_3] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} \quad (48)$$

gdzie  $K_a$  – stała kwasowa reakcji dysocjacji ( $K_a K_b = K_w$ ).

W warunkach pomiaru (stężenie  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \gg \text{NH}_4\text{OH}$ ) możemy przyjąć, że:

$$[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad (49)$$

$c_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$  – całkowite stężenie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (= 1M).

Stężenie niezwiązanego amoniaku należy więc wyznaczyć z zależności:

$$\begin{aligned} \log[\text{NH}_3] &= -pK_a + \text{pH} \\ p[\text{NH}_3] &= pK_a - \text{pH} \end{aligned} \quad (50)$$

Funkcję tworzenia kompleksów miedzi z amoniakiem określić z następującej postaci równania (43):

$$\frac{-}{n} = \frac{c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]}{c_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (51)$$

gdzie:  $c_{\text{NH}_3}$  – całkowite stężenie ligandu,  $[\text{NH}_3]$  – stężenie niezwiązanego ligandu,  $c_{\text{Cu}^{2+}}$  – całkowite stężenie jonu centralnego.

Obliczoną funkcję tworzenia przedstawić na wykresie  $\bar{n} = f(p[\text{NH}_3])$ . Z wykresu odczytać wartości kolejnych cząstkowych stałych trwałości  $K$  kompleksów miedzi z amoniakiem:

$$pK_n = -p[\text{NH}_3]_{\bar{n}=n-1/2} \quad (52)$$

Wykorzystując zależność (40) obliczyć wartości całkowitych stałych trwałości  $\beta$  badanych kompleksów.

Wyniki przedstawić w tabelach (Tabela 2 i Tabela 3).

**Tabela 2.** Obliczenie funkcji tworzenia kompleksów miedzi z amoniakiem.

$c_{\text{Cu}^{2+}}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$c_{\text{NH}_3}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	pH	$p[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_3]$	$\bar{n}$

**Tabela 3.** Cząstkowe i całkowite stałe trwałości kompleksów miedzi z amoniakiem.

Kompleks	$n$	$\log K_n$	$K_n$	$\beta_n$
$[\text{CuNH}_3]^{2+}$	1			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	2			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	3			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4			