

WFiS	Kinga Jeleń Kamila Zaręba	Rok III	Grupa I
Pracownia Radiochemii	<b>Oznaczanie rozpuszczalności</b> $Pb I_2$		
Data wykonania: 22.04.2015	Data oddania: 27.04.2015	OCENA:	

### WSTĘP TEORETYCZNY

→ Znaczniki promieniotwórcze mogą być wykorzystane do pomiaru rozpuszczalności substancji, ponieważ w momencie zastosowania dużych aktywności dają dobrą dokładność pomiaru.

→ W celu wyznaczenia rozpuszczalności sporządzany jest osad zawierający wskaźnik promieniotwórczy, który następnie rozpuszczamy w wodzie bądź innym rozpuszczalniku.

→ Stężenie substancji rozpuszczonej określamy przy pomocy pomiaru aktywności sporządzonego roztworu, a otrzymany wynik jest porównywany z aktywnością wzorca.

→ Po wytrąceniu osadu trudno rozpuszczalnego związku, pomiędzy roztworem nasyconym a osadem ustala się stan równowagi dynamicznej, którą obrazuje równanie:

$$A_n B_m = n A^{m+} + m B^{n-}$$

→ Stan równowagi takiego układu opisuje się wykorzystując iloczyn rozpuszczalności, który jest iloczynem stężeń jonów danego trudno rozpuszczalnego związku w roztworze nasyconym w danej temperaturze i w danym rozpuszczalniku. Opisuje go wzór:

$$L_{(A_n B_m)} = (A^m)^n + (B^n)^m$$

→ Przekroczenie wartości iloczynu stężeń w roztworze nasyconym powoduje powstanie fazy stałej, czyli wytrącenie osadu.

→ Aby zachowany został iloczyn rozpuszczalności zwiększenie stężenia jednego z jonów powoduje zmniejszenie stężenia drugiego jonu w roztworze.

### PRZEBIEG ĆWICZENIA

Na samym początku sporządziliśmy roztwór  $15\text{ cm}^3 0,1\text{ M roztworu KI}$ , do którego dodałyśmy 2 krople substancji promieniotwórczej  $K^{131}I$ .

Krople	Objętość [ml]
2	0,087
23	1

Następnie za pomocą licznika scyntylacyjnego zmierzaliśmy tła naczynek pomiarowych 1-6, każdy pomiar trwał 100s.

Tabela 1. Pomiar tła.

l.p	N	Max	Min	Niepewność liczby zliczeń u(N)
1	1300	23	6	36
2	1200	22	3	35
3	1200	22	4	35
4	1300	25	3	36
5	1300	27	5	36
6	1200	21	5	35

Kolejnym krokiem było sporządzenie roztworu wzorcowego. Do kolby pobrałyśmy 2ml aktywnego  $K^{131}I$  otrzymanego w pierwszym etapie ćwiczenia i rozcieńczyłyśmy go wodą destylowaną do objętości 50ml. Do naczynek pomiarowych 1. i 2. pobrałyśmy po 2ml otrzymanego roztworu – roztwór wzorcowy.

W następnym etapie otrzymaliśmy  $Pb^{131}I_2$ . Do 10 ml roztworu  $K^{131}I$  dodałyśmy (jednocześnie mieszając) 10,5ml 0,05M  $Pb(NO_3)_2$ . Po 10 minutach przesączyłyśmy osad, przepłukałyśmy wodą i wraz z sączkiem przeniosłyśmy do zlewki zawierającej 50ml wody destylowanej. Mieszałyśmy go przez 1 godzinę. Po tym czasie pobrałyśmy 6ml roztworu znad osadu, aby go przesączyć. Do naczynek pomiarowych 3. i 4. pobrałyśmy po 2ml tego roztworu.

W końcowej części zadania badaliśmy wpływ jonu wspólnego na rozpuszczalność osadu. Do pozostałej części roztworu 44ml dodałyśmy 15ml 0,05M  $Pb(NO_3)_2$  i mieszałyśmy przez 20minut. Po opadnięciu osadu przesączyłyśmy 6ml roztworu znad osadu i odmierzaliśmy po 2ml roztworu do naczynek 5. i 6.

W trakcie mieszania powyższych roztworów dokonywałyśmy na bieżąco pomiarów liczby zliczeń licznikiem scyntylacyjnym.

Tabela 2. Pomiar otrzymanych roztworów.

zawartość	l.p	N	Max	Min	Niepewność liczby zliczeń u(N)
roztwór wzorcowy	1	3900	51	24	62
	2	3900	52	24	62
badanie rozpuszczalności	3	3400	51	24	58
	4	3500	54	18	59
badanie wpływu jonu wspólnego	5	2600	40	15	51
	6	2400	40	10	49

## OPRACOWANIE WYNIKÓW

Tabela 3. Liczba zliczeń po odjęciu tła dla każdej próbki.

zawartość - tło	l.p	N	Max	Min	Niepewność liczby zliczeń u(N)
roztwór wzorcowy	1	2600	28	18	72
	2	2700	30	21	71
badanie rozpuszczalności	3	2200	29	20	68
	4	2200	29	15	69
badanie wpływu jonu wspólnego	5	1300	13	10	62
	6	1200	19	5	60

Niepewność liczby zliczeń po odjęciu tła obliczyliśmy z prawa przenoszenia niepewności.

### Iloczyn rozpuszczalności i rozpuszczalność $Pb^{131}I_2$

Stężenie  $15\text{ cm}^3 0,1\text{ M}$  roztworu  $KI = 100\text{ mM}$ . Po dodaniu dwóch kropli ( $0,087\text{ ml}$ ) wskaźnika promieniotwórczego o stężeniu bliskim 0, stężenie roztworu wynosiło :

$$C_{w,0} = \frac{100\text{ mM} \cdot 15\text{ ml}}{15,087} = 99,423\text{ mM}$$

Zatem stężenie roztworu wzorcowego:

$$C_w = \frac{C_{w,0} \cdot V_2}{V_{50}}$$

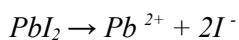
$$C_w = \frac{99,423\text{ mM} \cdot 2\text{ ml}}{50\text{ ml}} = 3,98(15)\text{ mM}$$

Stężenie  $C_1$  roztworu uzyskano porównując liczby zliczeń roztworu wzorcowego  $N_w$  i roztworu przesączonego  $N_p$ .

$$C_1 = \frac{C_w \cdot N_p}{N_w}$$

$$C_1 = 3,98 \frac{\text{mM} \cdot 2200}{2650} = 3,30(18)\text{ mM}$$

Po wytrąceniu osadu pomiędzy roztworem nasyconym a osadem ustalił się stan równowagi dynamicznej, którą opisuje równanie:



Stężenie  $C_{Pb}$  jonów  $Pb^{2+}$  w roztworze przesączonym jest dwukrotnie mniejsze od stężenia  $C_I$  jonów  $I^-$ .

$$C_{Pb} = \frac{1}{2} C_I = 1,65(09) mM$$

Znając wartości stężeń jonów  $Pb^{2+}$  i  $I^-$  wyznaczyliśmy iloczyn rozpuszczalności jodku ołowiu  $PbI_2$ , korzystając ze wzoru:

$$L_{PbI_2} = C_{Pb} \cdot C_I^2, \text{ zatem}$$

$$L_{PbI_2} = 0,0033 \cdot 0,00165^2 = 0,90(22) \cdot 10^{-8}$$

Rozpuszczalność natomiast określa ilość gramów substancji rozpuszczonych w  $100 cm^3$  rozpuszczalnika. W takiej ilości rozpuszczalnika zawarte było :

$$x = \frac{100 cm^3}{1000 cm^3} \cdot C_{Pb}$$

$$x = \frac{100 cm^3}{1000 cm^3} \cdot 1,65 \cdot 10^{-3} M = 1,65(09) \cdot 10^{-4} \text{ moli } PbI_2$$

Masa molowa  $PbI_2$  wynosi  $M_{PbI_2} = 207g + 2 \cdot 127g = 461g$

Rozpuszczalność  $PbI_2$  wynosiła więc  $R = x \cdot M_{PbI_2}$

$$R = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ moli} \cdot 461g = 76,01( ) \frac{mg}{100 cm^3}$$

### Wpływ wspólnego jonu na rozpuszczalność $PbI_2$

#### • Obliczenia doświadczalne

Stężenie  $C_I'$  roztworu po drugim sączeniu wyliczono analogicznie jak stężenie  $C_I$  w przypadku powyżej.

$$C_I' = \frac{3,98 mM \cdot 1250}{2650} = 1,88(48) mM$$

Podobnie jak w poprzednim przypadku wyznaczyliśmy stężenie jonów  $PbI_2$ .

$$C_{Pb}' = \frac{1}{2} C_I' = 0,94(19) mM$$

Liczbę moli w  $100 cm^3$  wyliczyliśmy z proporcji  $\frac{100 cm^3}{1000 cm^3} \cdot 0,94 \cdot 10^{-3} \text{ moli} = 9,4(2,1) \cdot 10^{-5} \text{ moli}$

Rozpuszczalność  $PbI_2$  wynosiła zatem  $R = 9,4 \cdot 10^{-5} \cdot 461g = 43,33(8,78) \frac{mg}{100 cm^3}$

- **Obliczenia teoretyczne**

Liczba moli  $Pb^{2+}$  w roztworze użytym do określenia wpływu jonu wspólnego na rozpuszczalność, jest sumą jonów pochodzących z roztworu o objętości  $44cm^3$  i dodania do niego

$15cm^3$   $0,05 M$  roztworu  $Pb(NO_3)_2$ .

Liczbę moli  $Pb^{2+}$  wyznaczyliśmy z proporcji, korzystając z wyznaczonego wcześniej stężenia  $C_{Pb}$  jonów  $Pb^{2+}$  w roztworze.

$$x_{44} = \frac{V_{44}}{1000cm^3} \cdot C_{Pb}$$

$$x_{44} = \frac{44cm^3}{1000cm^3} \cdot 1,65 \cdot 10^{-3} mol = 7,26(57) \cdot 10^{-5} mol$$

Liczba moli  $Pb^{2+}$  w  $15cm^3$   $0,05 M$  roztworu  $Pb(NO_3)_2$

$$x_{15} = \frac{V_{15}}{1000cm^3} \cdot 0,05 M$$

$$x_{15} = 15 \frac{cm^3}{1000cm^3} \cdot 0,05 mol = 7,50(29) \cdot 10^{-4} mol$$

Całkowita liczba moli  $Pb^{2+}$  w  $59cm^3$  roztworu wynosiła

$$x_{59} = x_{44} + x_{15}$$

$$x_{59} = 7,26 \cdot 10^{-5} mol + 7,50 \cdot 10^{-4} mol = 8,22(64) \cdot 10^{-4} mol$$

Znając liczbę moli  $Pb^{2+}$  wyznaczyliśmy stężenie molowe roztworu

$$C''_{Pb} = \frac{x_{59} \cdot 1000cm^3}{V_{59}}$$

$$C''_{Pb} = \frac{8,226 mol \cdot 1000cm^3}{59 cm^3} = 13,94(30) mM$$

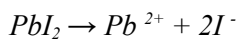
Ponieważ iloczyn rozpuszczalności jest wielkością stałą, wyznaczyliśmy także stężenie  $I^-$ , korzystając z zależności

$$L_{PbI_2} = C''_{Pb} \cdot C''_I{}^2$$

mamy zatem :  $C''_I = \sqrt{\frac{L_{PbI_2}}{C''_{Pb}}}$

$$C''_I = \sqrt{\frac{0,90 \cdot 10^{-8}}{13,94 \cdot 10^{-3}}} = 0,804(68) \text{ mM}$$

Po wytrąceniu osadu pomiędzy roztworem nasyconym a osadem ustala się stan równowagi dynamicznej opisanej równaniem ( w roztworze występuje nadmiar  $Pb^{2+}$  pochodzący od  $Pb(NO_3)_2$  ).



$$C'''_I = \frac{1}{2} C'_I = 0,401(363) \text{ mM}$$

Liczbę moli w  $100 \text{ cm}^3$  wyliczyliśmy z proporcji

$$\frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,401 \cdot 10^{-3} \text{ moli} = 4,01(36) \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

Rozpuszczalność  $PbI_2$  wynosi zatem

$$R = 4,01 \cdot 10^{-3} \cdot 461 \text{ g} = 18,48(1,71) \frac{\text{mg}}{100 \text{ cm}^3}$$

## WNIOSKI

	Wartość doświadczalna	Wartość teoretyczna
<b>Stężenie roztworu wzorcowego</b>	3,98(15)mM	-
<b>Iloczyn rozpuszczalności</b>	0,90(22) · 10 <sup>-8</sup>	0,747 · 10 <sup>-8</sup> 15° C
		0,87 · 10 <sup>-8</sup> 25° C
<b>Rozpuszczalność <math>PbI_2</math></b>	76,01(5,46) $\frac{\text{mg}}{100 \text{ cm}^3}$	44 $\frac{\text{mg}}{100 \text{ cm}^3}$ 0° C
		410 $\frac{\text{mg}}{100 \text{ cm}^3}$ 100° C
<b>Wpływ jonu wspólnego na rozpuszczalność</b>	43,33(8,78) $\frac{\text{mg}}{100 \text{ cm}^3}$	18,48(1,71) $\frac{\text{mg}}{100 \text{ cm}^3}$

Jak możemy zauważyć wartość wyznaczonego doświadczalnie iloczynu rozpuszczalności

$L_{PbI_2} = 0,9(1) \cdot 10^{-8}$  w granicach niepewności zgadza się z wartością teoretyczną. Temperatura w pomieszczeniu wynosiła 23,5° C .

Rozpuszczalność  $PbI_2$  zawiera się w przedziale podanym przez tabelę.

Obecność wspólnego jonu powoduje zmniejszenie rozpuszczalności  $PbI_2$  , w naszym przypadku wartość doświadczalna jest większa od teoretycznej.

## RACHUNEK BŁĘDÓW

Niepewności poszczególnych parametrów liczyliśmy, korzystając z poniższych wzorów.

$$u(C_w)$$

$$u(C_w) = \sqrt{\left[\frac{\partial C_w}{\partial V_2} u(V_2)\right]^2 + \left[\frac{\partial C_w}{\partial V_{50}} u(V_{50})\right]^2}$$

$$u(C_w) = \sqrt{\left[\frac{C_{w,0}}{V_{50}} u(V_2)\right]^2 + \left[-\frac{C_{w,0} V_2}{V_{50}^2} u(V_{50})\right]^2}$$

$$u(C_w) = \sqrt{\left(\frac{99.423}{50 \text{ ml}} \cdot 57 \mu\text{l}\right)^2 + \left(-\frac{2 \text{ ml} \cdot 99.423}{(50 \text{ ml})^2} \cdot 1.2 \text{ ml}\right)^2}$$

$$u(C_w) = 0.15 \text{ mM}$$

$$u(C_I)$$

$$u(C_I) = \sqrt{\left[\frac{\partial C_I}{\partial C_w} u(C_w)\right]^2 + \left[\frac{\partial C_I}{\partial N_p} u(N_p)\right]^2 + \left[\frac{\partial C_I}{\partial N_w} u(N_w)\right]^2}$$

$$u(C_I) = \sqrt{\left[\frac{N_p}{N_w} u(C_w)\right]^2 + \left[\frac{C_w}{N_w} u(N_p)\right]^2 + \left[-\frac{C_w N_p}{N_w^2} u(N_w)\right]^2}$$

$$u(X_{15})$$

$$u(X_{15}) = \frac{0.05 \text{ mola}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 5.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

$$u(X_{15}) = 2.9 \cdot 10^{-6}$$

$$u(X_{44})$$

$$u(X_{44}) = \sqrt{\left[\frac{\partial X_{44}}{\partial V_{44}} u(V_{44})\right]^2 + \left[\frac{\partial X_{44}}{\partial C_{Pb}} u(C_{Pb})\right]^2}$$

$$u(X_{44}) = \sqrt{\left[\frac{C_{Pb}}{1000 \text{ cm}^3} u(V_{44})\right]^2 + \left[\frac{V_{44}}{1000 \text{ cm}^3} u(C_{Pb})\right]^2}$$

$$u(X_{59})$$

$$u(X_{59}) = \sqrt{[u(X_{44})]^2 + [u(X_{15})]^2}$$

$$u(X_{59}) = \sqrt{(5.7 \cdot 10^{-6})^2 + (2.9 \cdot 10^{-6})^2} \text{ [moli]}$$

$$u(X_{59}) = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ moli}$$

$$u(L_{PbI_2})$$

$$u(L_{PbI_2}) = \sqrt{\left[\frac{\partial L_{PbI_2}}{\partial C_{Pb}} u(C_{Pb})\right]^2 + \left[\frac{\partial L_{PbI_2}}{\partial C_I} u(C_I)\right]^2}$$

$$u(L_{PbI_2}) = \sqrt{[C_I^2 u(C_{Pb})]^2 + [2C_{Pb} C_I u(C_I)]^2}$$

$$u(C''_{Pb})$$

$$u(C''_{Pb}) = \sqrt{\left[\frac{\partial C''_{Pb}}{\partial X_{59}} u(X_{59})\right]^2 + \left[\frac{\partial C''_{Pb}}{\partial V_{59}} u(V_{59})\right]^2}$$

$$u(C''_{Pb}) = \sqrt{\left[\frac{1000 \text{ cm}^3}{V_{59}} u(X_{59})\right]^2 + \left[-\frac{X_{59} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{(V_{59})^2} u(V_{59})\right]^2}$$

$$u(C''_{Pb}) = \sqrt{\left[\frac{1000 \text{ cm}^3}{59 \text{ cm}^3} \cdot 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ moli}\right]^2 + \left[-\frac{8.145 \cdot 10^{-4} \text{ moli} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{(59 \text{ cm}^3)^2} \cdot 1.2 \text{ cm}^3\right]^2} \text{ [M]}$$

$$u(C''_{Pb}) = 0.30 \text{ mM}$$

$$u(C'_I)$$

$$u(C'_I) = \sqrt{\left[\frac{\partial C'_I}{\partial L_{PbI_2}} u(L_{PbI_2})\right]^2 + \left[\frac{\partial C'_I}{\partial C''_{Pb}} u(C''_{Pb})\right]^2}$$

$$u(C'_I) = \sqrt{\left[\frac{1}{2C''_{Pb} \sqrt{\frac{L_{PbI_2}}{C''_{Pb}}}} u(L_{PbI_2})\right]^2 + \left[-\frac{L_{PbI_2}}{2C''_{Pb}^2 \sqrt{\frac{L_{PbI_2}}{C''_{Pb}}}} u(C''_{Pb})\right]^2}$$