

Wydział FiIS	1. Mikołaj Graczyk 2. Karolina Nowosad		Rok III	Grupa VII	Zespół III
<b>Pracownia Izotopowa WFiIS</b>	Temat: Oznaczenie rozpuszczalności PbI <sub>2</sub> .				Nr ćwiczenia 10
Data wykonania 29.04.2015	Data oddania 8.04.2015	Zwrot do popr.	Data oddania	Data zaliczenia	OCENA

## 0. Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z metodą znaczników promieniotwórczych stosowanych w metodzie radioizotopowej do oznaczania rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych.

## 1. Wstęp teoretyczny

**Zasada metody radioizotopowej** opiera się na sporządzeniu badanego na rozpuszczalność osadu, który zawiera wskaźnik promieniotwórczy, a następnie rozpuszcza go w wodzie lub w innym rozpuszczalniku.

Stężenie substancji rozpuszczonej określa się przez pomiar aktywności roztworu i porównanie jej z aktywnością sporządzonego roztworu wzorcowego.

**Iloczyn rozpuszczalności** – wielkość stała, iloczyn stężeń molowych jonów w roztworze nasyconym. Dla związku AB ( $T = \text{const}$ ):

$$L = [A^+][B^+] \quad (1)$$

Przekroczenie wartości iloczynu stężeń molowych w roztworze nasyconym powoduje powstanie fazy stałej danego związku (wytrącenie osadu). Wniosek: zwiększenie stężenia jednego z jonów musi spowodować obniżenie stężenia drugiego jonu w roztworze, dla zachowania stałej wartości L.

**Rozpuszczalność** określa ilość gramów substancji rozpuszczonych w 100 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika.

## 2. Układ pomiarowy

W skład układu pomiarowego wchodzi:

- zestaw pomiarowy z licznikiem scyntylacyjnym,
- mieszadło magnetyczne,
- urządzenie do sączenia,
- szklane i automatyczne pipety o różnych objętościach,
- zlewki.

Odczynniki wykorzystane podczas ćwiczenia:

- K<sup>131</sup>I,
- 0,1 M KJ,
- 0,05 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
- alkohol.

### 3. Metody pomiaru

Do pierwszej zlewki odmierzone 15 ml (niepewność 0,2 ml) roztworu 0,1 M KI do którego dodano jedną kroplę roztworu promieniotwórczego  $K^{131}I$ . W międzyczasie do drugiej zlewki odmierzone 50 ml (niepewność 0,2 ml) wody. Kolejno z pierwszej zlewki pobrano 10 ml (niepewność 0,2 ml) roztworu aktywnego i umieszczono w trzeciej zlewce, do której następnie dodano 10,5 ml (niepewność 0,2 ml) 0,05 M  $Pb(NO_3)_2$ . Roztwór przemieszano i odstawiono na 10 minut. Po upływie czasu zawartość trzeciej zlewki przesączono. Osad wraz z sączkiem umieszczono w zlewce drugiej zawierającej odmierzoną wcześniej wodę. Całość pozostawiono do mieszania na godzinę.

W międzyczasie przeprowadzono pomiar tła naczyniek pomiarowych oraz sporządzono roztwór wzorcowy. Do kolby pomiarowej odmierzone 2 cm<sup>3</sup> (niepewność 0,2ml) roztworu aktywnego (sporządzonego w pierwszej zlewce), który rozcieńczono 48 cm<sup>3</sup> (niepewność 0,2 ml) wody destylowanej. Następnie pobrano 2 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego do każdego z dwóch naczynek pomiarowych (naczynko 1 i 2).

Po zakończeniu godzinowego mieszania, pobrano 6 cm<sup>3</sup> roztworu znad osadu i przesączono. Do dwóch pierwszych naczynek pomiarowych pobrano po 2 cm<sup>3</sup> (niepewność 0,2 ml) przesączonego roztworu (naczynko 3 i 4), natomiast do reszty nieprzesączonego roztworu dodano 15 cm<sup>3</sup> (niepewność 0,2 cm<sup>3</sup>) 0,05 M  $Pb(NO_3)_2$  i odstawiono do mieszania na kolejne 20 minut. Po upływie czasu i opadnięciu osadu, roztwór przesączono. Następnie pobrano 2 cm<sup>3</sup> (niepewność 0,2 ml) do każdej z dwóch zlewek (zlewka 5 i 6). Na sam koniec mierzono częstość zliczeń każdej z próbek.

### 4. Wyniki pomiarów

**tabela 1**

Zestawienie wyników pomiarów wraz z wyliczonymi niepewnościami.

l.p.	$I_l$	$u(I_l)$	$I$	$u(I)$	$I-I_l$	$u(I-I_l)$
1	13,0	3,6	39,0	6,2	26,0	7,2
2	13,0	3,6	37,0	6,1	24,0	7,1
3	13,0	3,6	33,0	5,7	20,0	6,8
4	14,0	3,7	33,0	5,7	19,0	6,9
5	13,0	3,6	24,0	4,9	11,0	6,1
6	15,0	3,9	25,0	5,0	10,0	6,3

$I_l$  – liczba zliczeń tła

$I$  – liczba zliczeń pomiaru właściwego

$I - I_l$  – liczba zliczeń pomiaru właściwego z uwzględnieniem tła

**tabela 2**

Zestawienie uśrednionych wyników pomiarów wraz z wyliczonymi niepewnościami.

l.p.	$I_{\text{śr}}$	$u(I_{\text{śr}})$	$I_{\text{śr}}$	$u(I_{\text{śr}})$	$I_{\text{śr}} - I_{\text{śr}}$	$u(I_{\text{śr}} - I_{\text{śr}})$
1	13,0	0,0	38,5	1,1	25,0	1,1
2	13,5	0,5	33,0	0,0	19,5	0,5
3	14,0	1,0	24,5	0,5	10,5	1,1
4						
5						
6						

$I_{\text{śr}}$  – średnia liczba zliczeń tła

$I_{\text{śr}}$  – średnia liczba zliczeń pomiaru właściwego

$I_{\text{śr}} - I_{\text{śr}}$  – średnia liczba zliczeń pomiaru właściwego z uwzględnieniem średniej liczby zliczeń tła

## 5. Opracowanie wyników

Wszystkie niepewności zawarte w podpunktach punktu 5 (z wyłączeniem punktu 5.1, gdzie zostało to osobno opisane) zostały wyliczone z prawa przenoszenia niepewności.

### 5.1. Tło naczynek pomiarowych, pomiar właściwy wraz z niepewnościami

Jako pierwsze zmierzono tło naczynek pomiarowych. Niepewność liczby zliczeń tła wyliczono przy użyciu reguły pierwiastkowej. Tej samej metody użyto przy wyliczaniu niepewności pomiaru właściwego. Natomiast przy uwzględnianiu tła niepewności wyliczono z prawa przenoszenia niepewności.

Wyniki zbiorcze zamieszczono w tabeli 1.

### 5.2. Iloczyn rozpuszczalności oraz rozpuszczalność $PbI_2$

Dane tablicowe:

Rozpuszczalność  $PbI_2$ :  $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ g/100 cm}^3$  wody w temp.  $0^\circ\text{C}$

$0,41 \text{ g/100 cm}^3$  wody w temp.  $100^\circ\text{C}$

Iloczyn rozpuszczalności:  $L = 7,47 \cdot 10^{-9}$  w temperaturze  $15^\circ\text{C}$

$L = 8,7 \cdot 10^{-9}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$

W pierwszej części ćwiczenia do zlewki odmierzonego  $15 \text{ cm}^3$  roztworu  $0,1 \text{ M KI}$  do którego dodano jedną kroplę roztworu promieniotwórczego  $K^{131}\text{I}$ . Założono objętość jednej kropli jako  $0,05 \text{ ml}$  oraz stężenie roztworu promieniotwórczego równe 0.

Po dodaniu kropli roztworu promieniotwórczego stężenie wyniosło:

$$C_0 = \frac{100 \text{ mM} \cdot V_{15}}{V_{15,05}} = \frac{100 \text{ mM} \cdot 15 \text{ ml}}{15,05 \text{ ml}} = \mathbf{99,7 \text{ mM}}$$

$$\begin{aligned} u(C_0) &= \sqrt{\left[ \frac{\delta C_0}{\delta V_{15}} \cdot u(V_{15}) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C_0}{\delta V_{15,05}} \cdot u(V_{15,05}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ mM}}{V_{15,05}} \cdot u(V_{15}) \right]^2 + \left[ \frac{-100 \text{ mM} \cdot V_{15}}{V_{15,05}^2} \cdot u(V_{15,05}) \right]^2} = \\ &= \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ mM}}{15,05 \text{ ml}} \cdot 0,2 \text{ ml} \right]^2 + \left[ \frac{-100 \text{ mM} \cdot 15 \text{ ml}}{(15,05 \text{ ml})^2} \cdot 0,2 \text{ ml} \right]^2} = \mathbf{13,3 \text{ mM}} \end{aligned}$$

Niepewność została zaokrąglona do 3 miejsc znaczących, ze względu na fakt pokazania różnicy w stężeniu przed i po dodaniu kropli roztworu promieniotwórczego.

Idąc dalej, stężenie roztworu wzorcowego wyniosło:

$$C_w = \frac{C_0 \cdot V_2}{V_{50}} = \frac{99,7 \text{ mM} \cdot 2 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} = \mathbf{3,99 \text{ mM}}$$

$$\begin{aligned} u(C_w) &= \sqrt{\left[ \frac{\delta C_w}{\delta V_2} \cdot u(V_2) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C_w}{\delta V_{50}} \cdot u(V_{50}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{C_0}{V_{50}} \cdot u(V_2) \right]^2 + \left[ \frac{-C_w \cdot V_2}{V_{50}^2} \cdot u(V_{50}) \right]^2} = \\ &= \sqrt{\left[ \frac{99,7 \text{ mM}}{50 \text{ ml}} \cdot 0,2 \text{ ml} \right]^2 + \left[ \frac{-3,99 \text{ mM} \cdot 2 \text{ ml}}{(50 \text{ ml})^2} \cdot 0,2 \text{ ml} \right]^2} = \mathbf{0,40 \text{ mM}} \end{aligned}$$

Wiedząc, że stężenie  $C_w$  jest proporcjonalne do średniej z pomiarów liczby zliczeń dla naczynek 1 i 2, a  $C_i$

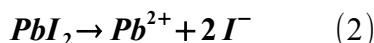
jest proporcjonalne dla średniej liczby zliczeń dla naczynek 3 i 4.

$$C_I = \frac{C_w I_p}{I_w} = \frac{3,99 \text{ mM} \cdot 19,5}{25} = \mathbf{3,11 \text{ mM}}$$

$$u(C_I) = \sqrt{\left[ \frac{\delta C_I}{\delta C_w} \cdot u(C_w) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C_I}{\delta I_w} \cdot u(I_w) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C_I}{\delta I_p} \cdot u(I_p) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{I_p}{I_w} \cdot u(C_w) \right]^2 + \left[ \frac{-C_w \cdot I_p}{I_w^2} \cdot u(I_w) \right]^2 + \left[ \frac{C_w}{I_w} \cdot u(I_p) \right]^2} =$$

$$= \sqrt{\left[ \frac{19,5}{25} \cdot 0,40 \text{ mM} \right]^2 + \left[ \frac{-3,99 \text{ mM} \cdot 19,5}{(25)^2} \cdot 1,1 \right]^2 + \left[ \frac{3,99 \text{ mM}}{25} \cdot 0,5 \right]^2} = \mathbf{0,35 \text{ mM}}$$

Po przesączeniu pomiędzy roztworem a osadem ustalił się stan równowagi dynamicznej opisany poniższym równaniem.



Wynika z niego, że stężenie  $C_{Pb}$  jonów  $Pb^{2+}$  w roztworze przesączonym jest dwukrotnie mniejsze od stężenia  $C_I$  jonów  $I^-$ .

$$C_{Pb} = \frac{1}{2} C_I = \mathbf{1,56 \text{ mM}}$$

$$u(C_{Pb}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta C_{Pb}}{\delta C_I} \cdot u(C_I) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot u(C_I) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot 0,35 \text{ mM} \right]^2} = \mathbf{0,18 \text{ mM}}$$

Znając stężenie jonów  $Pb^{2+}$  i  $I^-$  wyznaczono iloczyn rozpuszczalności jodku ołowiu ( $PbI_2$ ) korzystając ze wzoru (1).

$$L_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-] = C_{Pb} \cdot C_I^2 = 0,00414 \cdot (0,0021)^2 = \mathbf{7,6 \cdot 10^{-9}}$$

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

$$= \sqrt{\left[ (3,11 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,18 \cdot 10^{-3} \right]^2 + \left[ 2 \cdot 1,56 \cdot 10^{-3} \cdot 3,11 \cdot 10^{-3} \cdot 0,35 \cdot 10^{-3} \right]^2} = \mathbf{3,8 \cdot 10^{-9}}$$

W celu wyznaczenia wartości rozpuszczalności  $PbI_2$ , obliczono masę  $PbI_2$  zawartą w objętości  $100 \text{ cm}^3$ . Zauważono przy tym, że liczba moli  $PbI_2$  jest równa liczbie moli jonów  $Pb^{2+}$ .

$$\frac{1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1000 \text{ cm}^3}{x_{Pb} \text{ mol} - 100 \text{ cm}^3}$$

$$x_{Pb} = \frac{1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = \mathbf{1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$u(x_{Pb}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta x_{Pb}}{\delta C_{Pb}} \cdot u(C_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot u(C_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,78 \cdot 10^{-3} \right]^2} = \mathbf{0,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

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

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} - 461 \text{ g} \\ 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - x \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{461 \text{ g} \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \mathbf{0,072 \text{ g}}$$

$$u(x) = \sqrt{\left[ \frac{\delta x}{\delta x_{Pb}} \cdot u(x_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot u(x_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot 0,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \right]^2} = \mathbf{0,036 \text{ g}}$$

Ostatecznie, doświadczalna rozpuszczalność  $\text{PbI}_2$  oraz jej niepewność wynosi

$$R = \mathbf{0,072 \text{ g/100 cm}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$u(R) = \mathbf{0,036 \text{ g}}$$

### 5.3. Wpływ wspólnego jonu na rozpuszczalność

#### 5.3.1. Obliczenia doświadczalne

Stężenie  $C'_I$  roztworu po drugim sączeniu wyliczono analogicznie jak stężenie  $C_I$ .

$$C'_I = \frac{C_w \cdot I_{p_2}}{I_w} = \frac{3,99 \text{ mM} \cdot 10,5}{25} = \mathbf{1,7 \text{ mM}}$$

$$\begin{aligned} u(C'_I) &= \sqrt{\left[ \frac{\delta C'_I}{\delta C_w} \cdot u(C_w) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C'_I}{\delta I_w} \cdot u(I_w) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C'_I}{\delta I_{p_2}} \cdot u(I_{p_2}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{I_{p_2}}{I_w} \cdot u(C_w) \right]^2 + \left[ \frac{-C_w \cdot I_{p_2}}{I_w^2} \cdot u(I_w) \right]^2 + \left[ \frac{C_w}{I_w} \cdot u(I_{p_2}) \right]^2} = \\ &= \sqrt{\left[ \frac{10,5}{25,5} \cdot 0,40 \text{ mM} \right]^2 + \left[ \frac{-3,99 \text{ mM} \cdot 10,5}{(25,5)^2} \cdot 1,1 \right]^2 + \left[ \frac{3,99 \text{ mM}}{25,5} \cdot 1,1 \right]^2} = \mathbf{1,8 \text{ mM}} \end{aligned}$$

Podobnie jak w poprzednim punkcie wyznaczono stężenie jonów  $\text{PbI}_2$ .

$$C'_{Pb} = \frac{1}{2} C'_I = \mathbf{0,84 \text{ mM}}$$

$$u(C'_{Pb}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta C'_{Pb}}{\delta C'_I} \cdot u(C'_I) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot u(C'_I) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot 1,8 \text{ mM} \right]^2} = \mathbf{0,90 \text{ mM}}$$

Liczbę moli  $\text{Pb}^{2+}$  w  $100 \text{ cm}^3$  wyliczono z proporcji

$$\begin{array}{l} 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1000 \text{ cm}^3 \\ x'_{Pb} \text{ mol} - 100 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$x'_{Pb} = \frac{0,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = \mathbf{0,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$u(x'_{Pb}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta x'_{Pb}}{\delta C'_{Pb}} \cdot u(C'_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot u(C'_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,90 \cdot 10^{-3} \right]^2} = \mathbf{0,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Ilość Pb rozpuszczonego w 100 cm<sup>3</sup> wyliczono również przy użyciu proporcji

$$\frac{1 \text{ mol} - 461 \text{ g}}{0,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - x' \text{ g}}$$

$$x' = \frac{461 \text{ g} \cdot 0,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = \mathbf{0,039 \text{ g}}$$

$$u(x') = \sqrt{\left[ \frac{\delta x'}{\delta x_{Pb}} \cdot u(x_{Pb}') \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot u(x_{Pb}') \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot 0,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \right]^2} = \mathbf{0,042 \text{ g}}$$

Rozpuszczalność PbI<sub>2</sub> oraz jej niepewność wynosi zatem

$$R = \mathbf{0,039 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$u(R) = \mathbf{0,042 \text{ g}}$$

### 5.3.2. Obliczenia teoretyczne

Liczba moli Pb<sup>2+</sup> w roztworze użytym do określenia wpływu jonu wspólnego na rozpuszczalność, jest sumą jonów pochodzących z roztworu o objętości 44 cm<sup>3</sup> i dodania do niego 15 cm<sup>3</sup> 0,05 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Liczbę moli Pb<sup>2+</sup> w objętości 44 cm<sup>3</sup> wyznaczono z proporcji, korzystając z wyznaczonego wcześniej stężenia C<sub>Pb</sub> jonów Pb<sup>2+</sup> w roztworze.

$$\frac{1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1000 \text{ cm}^3}{x_{44_{Pb}} \text{ mol} - 44 \text{ cm}^3}$$

$$x_{44_{Pb}} = \frac{1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 44 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = \mathbf{0,686 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$\begin{aligned} u(x_{44_{Pb}}) &= \sqrt{\left[ \frac{\delta x_{44_{Pb}}}{\delta V_{44}} \cdot u(V_{44}) \right]^2 + \left[ \frac{\delta x_{44_{Pb}}}{\delta C_{Pb}} \cdot u(C_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{C_{Pb}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot u(V_{44}) \right]^2 + \left[ \frac{V_{44}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot u(C_{Pb}) \right]^2} = \\ &= \sqrt{\left[ \frac{1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,2 \text{ cm}^{-3} \right]^2 + \left[ \frac{44 \text{ cm}^{-3}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \right]^2} = \mathbf{0,079 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} \end{aligned}$$

Liczbę moli Pb<sup>2+</sup> w objętości 15 cm<sup>3</sup> 0,05 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> również wyznaczono z proporcji.

$$\frac{0,05 \cdot \text{mol} - 1000 \text{ cm}^3}{x_{15_{Pb}} \text{ mol} - 15 \text{ cm}^3}$$

$$x_{15_{Pb}} = \frac{0,05 \text{ mol} \cdot 15 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = \mathbf{7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$u(x_{15_{Pb}}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta x_{15_{Pb}}}{\delta V_{15}} \cdot u(V_{15}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{0,05 \text{ mol}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,2 \text{ cm}^3 \right]^2} = \mathbf{0,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

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

$$x_{59_{Pb}} = x_{44_{Pb}} + x_{15_{Pb}} = \mathbf{8,19 \cdot 10^{-4} mol}$$

$$u(x_{59_{Pb}}) = \sqrt{(u(x_{15_{Pb}}))^2 + (u(x_{44_{Pb}}))^2} = \sqrt{(0,1 \cdot 10^{-4})^2 + (0,079 \cdot 10^{-4})^2} = \mathbf{0,13 \cdot 10^{-4} mol}$$

Znając liczbę moli wyznaczono stężenie molowe  $C''_{Pb}$  z proporcji

$$\frac{8,19 \cdot 10^{-4} mol - 59 cm^3}{C''_{Pb} mol - 1000 cm^3}$$

$$C''_{Pb} = \frac{8,19 \cdot 10^{-4} mol \cdot 1000 cm^3}{59 cm^3} = \mathbf{13,88 \cdot mM}$$

$$\begin{aligned} u(C''_{Pb}) &= \sqrt{\left[ \frac{\delta C''_{Pb}}{\delta x_{59_{Pb}}} \cdot u(x_{59_{Pb}}) \right]^2 + \left[ \frac{\delta C''_{Pb}}{\delta V_{59}} \cdot u(V_{59}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1000 cm^3}{V_{59}} \cdot u(x_{59_{Pb}}) \right]^2 + \left[ \frac{-x_{59_{Pb}} \cdot 1000 cm^3}{V_{59}^2} \cdot u(V_{59}) \right]^2} = \\ &= \sqrt{\left[ \frac{1000 cm^3}{59 cm^3} \cdot 0,13 \cdot 10^{-4} \right]^2 + \left[ \frac{-8,19 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 cm^3}{(59 cm^3)^2} \cdot 0,2 cm^3 \right]^2} = \mathbf{0,22 mM} \end{aligned}$$

Wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności jest wartością stałą, wyliczono również stężenie  $C'_I$  korzystając ze wzoru (1).

$$C'_I = \sqrt{\frac{L_{PbI_2}}{C''_{Pb}}} = \mathbf{0,7400 mM}$$

$$\begin{aligned} u(C'_I) &= \sqrt{\left[ \frac{\delta C'_I}{\delta L_{PbI_2}} \cdot u(L_{PbI_2}) \right]^2 + \left[ \frac{C'_I}{\delta C''_{Pb}} \cdot u(C''_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{\sqrt{C''_{Pb}}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{L_{PbI_2}}} \cdot u(L_{PbI_2}) \right]^2 + \left[ \sqrt{L_{PbI_2}} \cdot \frac{\sqrt{C''_{Pb}}}{2} \cdot \frac{-1}{(C''_{Pb})^2} \cdot (u(C''_{Pb}))^2 \right]^2} = \\ &= \sqrt{\left[ \frac{1}{\sqrt{13,88 mM}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{7,6 \cdot 10^{-9}}} \cdot 3,8 \cdot 10^{-9} \right]^2 + \left[ \sqrt{7,6 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{\sqrt{13,88 mM}}{2} \cdot \frac{-1}{(13,88 mM)^2} \cdot (0,22 mM)^2 \right]^2} = \mathbf{0,0059 mM} \end{aligned}$$

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

$$C'''_{Pb} = \frac{1}{2} C'_I = \mathbf{0,3700 mM}$$

$$u(C'''_{Pb}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta C'''_{Pb}}{\delta C'_I} \cdot u(C'_I) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot u(C'_I) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{1}{2} \cdot 0,0059 mM \right]^2} = \mathbf{0,0030 mM}$$

Wyznaczono liczbę moli  $Pb^{2+}$  w  $100\text{cm}^3$  z proporcji

$$\frac{0,3700 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 1000 \text{ cm}^3}{x''_{Pb} \text{ mol} - 100 \text{ cm}^3}$$

$$x''_{Pb} = \frac{0,3700 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} = 0,3700 \cdot 10^{-4} \text{ moli}$$

$$u(x''_{Pb}) = \sqrt{\left[ \frac{\delta x''_{Pb}}{\delta C''_{Pb}} \cdot u(C''_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot u(C''_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot 0,0030 \cdot 10^{-3} \right]^2} = 0,0030 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Następnie obliczono masę  $PbI_2$  zawartą w objętości  $100 \text{ cm}^3$ .

$$\frac{1 \text{ mol} - 461 \text{ g}}{0,3700 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - x' \text{ g}}$$

$$x' = \frac{461 \text{ g} \cdot 0,3700 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0,01706 \text{ g}$$

$$u(x') = \sqrt{\left[ \frac{\delta x'}{\delta x''_{Pb}} \cdot u(x''_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot u(x''_{Pb}) \right]^2} = \sqrt{\left[ \frac{461 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot 0,0030 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \right]^2} = 0,00013 \text{ g}$$

Teoretyczna rozpuszczalność  $PbI_2$  oraz jej niepewność wynosi

$$R = 0,01706 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$u(R) = 0,00013 \text{ g}$$

## 6. Wnioski

- zakładając, że w sali laboratoryjnej panowała temperatura zbliżona do  $25^\circ\text{C}$ , błąd względny iloczynu rozpuszczalności wyliczonego doświadczalnie wynosi  $12,6\%$ . Jest to zatem dość dokładna wartość, natomiast chcąc zniwelować ów błąd do minimum, należałoby znać wartość teoretyczną  $L_{PbI_2}$  dla temperatury, która akurat panowała w pomieszczeniu. Należy jednak przy tym pamiętać, że obliczenia stężeń jonów  $Pb^{2+}$  i  $I^-$  również obarczone są niepewnościami, które powodują zawyżenie błędu doświadczalnego  $L_{PbI_2}$ . Dzieje się tak z dwóch przyczyn: niepewność związana z objętością (miarki pipet obarczone są niedokładnością) oraz prawdopodobne ryzyko, że wyjściowe stężenie molowe KI mogło być podane z niewielkim odchyleniem,
- błąd rozpuszczalności  $PbI_2$  równej  $0,039\text{g}/100\text{cm}^3$  względem wyliczonej, teoretycznej wartości jest równy  $128,6\%$ . Jest to bardzo wysoka wartość, jednak należy zauważyć, że w obliczeniach teoretycznych korzystano ze zmierzonych wcześniej aktywności próbek, a ostateczna niepewność jest prawie o dwa rzędy wielkości mniejsza od tej z wartości doświadczalnej. Tutaj po raz kolejny rolę odgrywa czynnik związany z niepewnością pipet używanych do mieszania roztworów oraz zmienna temperatura pomieszczenia,
- wspólny jon spowodował spadek rozpuszczalności co jest zgodne z przewidywaniami.