|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **WFiIS** | Imię i nazwisko  1. Dołęga Agnieszka  2. Radziejewska Pamela | | Rok  2014/2015 | Grupa  piątek  11.15.-14.15. | Zespół  2 |
| **Chemia radiacyjna** | Temat:  Oznaczanie rozpuszczalności PbI2. | | | | Nr ćwiczenia  10 |
| Data wykonania  17.04.2015 | Data oddania  24.04.2015 | Zwrot do popr. | Data oddania | Data zaliczenia | OCENA |

Wstęp teoretyczny

Do pomiarów rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych związków w radiochemii stosuje się metodę znaczników promieniotwórczych. Zasada metody radioizotopowej opiera się na sporządzaniu badanego na rozpuszczalność osadu, zawierającego wskaźnik promieniotwórczy, a następnie rozpuszczaniu go w wodzie lub w innym rozpuszczalniku. Stężenie substancji rozpuszczonej określa się przez pomiar aktywności (a konkretnie ilości zliczeń pochodzącej od promieniowania roztworu)   
i porównanie jej z aktywnością (ilością zliczeń) odpowiednio sporządzonego wzorca.

W warunkach stałej temperatury w roztworze nasyconym możemy zdefiniować stałą wielkość, nazywaną iloczynem rozpuszczalności L.

Dla przykładowego związku AB:

Przekroczenie wartości iloczynu rozpuszczalności powoduje wytrącenie osadu. Jednak aby przy zwiększeniu stężenia jednego z jonów iloczyn rozpuszczalności pozostał stały, zmniejsza się stężenie drugiego jonu.

W ćwiczeniu wykorzystano izotop 131I o czasie połowicznego rozpadu równym 8 dni. Ulega on rozpadowi , zaś powstający izotop 131Xe powracając do stanu wzbudzonego emituje promieniowanie gamma. To właśnie promieniowanie mierzono licznikiem scyntylacyjnym   
z kryształem studzienkowym.

Przebieg ćwiczenia

1. Do 15 cm3 0,1 M KI dodano dwie krople jodu-131, otrzymany roztwór użyto do sporządzenia roztworu wzorcowego.
2. Do 10 cm3 roztworu K131I dodano, mieszając, 10,5 cm3 0,05 M Pb(NO3)2. Po 10 min przesączono osad, przepłukano wodą i przeniesiono wraz z sączkiem do zlewki zawierającej 50 cm3 wody destylowanej i mieszano przez 50 minut przy pomocy mieszadła magnetycznego. Po tym czasie pobrano 6 cm3 roztworu znad osadu i przesączono. Do dwóch naczynek pomiarowych pobrano po 2 cm3 przesączonego roztworu do pomiarów (naczynka 3, 4).
3. W międzyczasie zmierzono tło naczyniek pomiarowych.
4. Następnie sporządzono roztwór wzorcowy. Do kolby miarowej odmierzono 2 cm3 roztworu aktywnego i rozcieńczono wodą destylowaną do 50 cm3. Do dwóch naczynek pomiarowych odmierzono po 2 cm3 otrzymanego roztworu (naczyńka 1, 2).
5. Do reszty roztworu wraz z nierozpuszczonym osadem (pkt. 2) dodano 15 cm3 0,05 M Pb (NO3)2 i mieszano roztwór przez kolejne 20 min. Po opadnięciu osadu przesączono roztwór   
   i pobrano dwie próbki po 2 cm3 do naczyniek pomiarowych (naczyńka 5, 6).

Do każdej z próbek dodano kroplę detergentu, w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego roztworu. Było to konieczne, by zachować stałą geometrię pomiarów – niewielka ilość roztworu osadzała się w pewnej części naczynka pomiarowego. Dzięki detergentowi próbka rozlewała się na całą powierzchnię szalki.

Opracowanie wyników

1. Uzyskane podczas wykonywania ćwiczenia wyniki zestawiono w poniższych tabelach:

*Tabela 1. – liczba zliczeń impulsów pochodzących z pustych naczynek tj. tło*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| nr naczynka | czas pomiaru [s] | liczba zliczeń  () |
| 1 | 100 | 1200 |
| 2 | 100 | 1200 |
| 3 | 100 | 1200 |
| 4 | 100 | 1300 |
| 5 | 100 | 1300 |
| 6 | 100 | 1300 |

*Tabela 2. – liczba zliczeń impulsów pochodzących z pełnych naczynek*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| nr naczynka | czas pomiaru [s] | liczba zliczeń  () |
| 1 | 100 | 5400 |
| 2 | 100 | 5600 |
| 3 | 100 | 3700 |
| 4 | 100 | 3800 |
| 5 | 100 | 2600 |
| 6 | 100 | 2800 |

1. Jako że naczynka parami (tj. 1 i 2, 3 i 4, 5 i 6) miały tę samą zawartość, otrzymane w Tabeli 1.   
   i Tabeli 2. wyniki uśredniono korzystając ze średniej arytmetycznej:

Gdzie:

n – liczba powtórzeń danego pomiaru (tutaj n=2)

– wartość i-tego pomiaru

– wartość średnia

Niepewność uzyskanych wartości obliczono posługując się wzorem:

Gdzie:

x – wartość pojedynczego pomiaru

u(x) – niepewność pojedynczego pomiaru

Poniżej znajdują się otrzymane wyniki:

*Tabela 3. Uśrednione wartości liczby zliczeń otrzymanych od pustych naczynek i ich niepewności*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| nr naczynka | liczba zliczeń | średnia liczba zliczeń  () | Niepewność () |
| 1 | 1200 | 1200 | 35 |
| 2 | 1200 |
| 3 | 1200 | 1250 | 35 |
| 4 | 1300 |
| 5 | 1300 | 1300 | 36 |
| 6 | 1300 |

*Tabela 4. Uśrednione wartości liczby zliczeń otrzymanych od pełnych naczynek i ich niepewności*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| nr naczynka | liczba zliczeń | średnia liczba zliczeń () | Niepewność () |
| 1 | 5400 | 5500 | 74 |
| 2 | 5600 |
| 3 | 3700 | 3750 | 61 |
| 4 | 3800 |
| 5 | 2600 | 2700 | 52 |
| 6 | 2800 |

1. Następnie wartość tła została odjęta od uzyskanych pomiarów, a niepewność nowo otrzymanego wyniku została obliczona zgodnie ze wzorem:

Uzyskane wartości zamieszczono w tabeli poniżej:

*Tabela 5. Uśrednione wartości liczby zliczeń otrzymanych od pełnych naczynek i ich niepewności po uwzględnieniu tła*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| nr naczynka | liczba zliczeń  () | Niepewność |
| 1 | 4300 | 82 |
| 2 |
| 3 | 2500 | 71 |
| 4 |
| 5 | 1400 | 63 |
| 6 |

1. Na podstawie uzyskanych danych obliczono iloczyn rozpuszczalności oraz rozpuszczalność PbI2 w temperaturze pomiaru w naczynkach nr 3 i 4 .
2. Uwzględniono zmianę stężenia 0,1M roztworu KI po dodaniu dwóch kropli promieniotwórczego K131I. Przyjęto, że w 1ml roztworu znajdują się 24 krople, stąd objętość jednej kropli jest równa 0,042cm3. Nowe stężenie obliczono w sposób następujący:

Niepewność uzyskanej wartości obliczono z prawa przenoszenia niepewności:

Gdzie:

y – zmienna zależna

- wielkości, których niepewności znamy, a od których zależy zmienna y

k – liczba wielkości składających się na zmienną zależną y

Niepewność stężenia pobieranego roztworu KI przyjęto za równą 0, niepewność pobierania roztworu KI (jak i wszystkich kolejnych roztworów) wyniosła 0,1cm3 (za niepewność przyjęto najmniejszą podziałkę pipety), zaś niepewności pobranych kropel K131I nie uwzględniono.

Ostatecznie:

1. Obliczono stężenie w roztworze wzorcowym próbki:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności. Ostatecznie:

1. Obliczono stężenie jonów I- w próbkach nr 3 i 4 w następujący sposób:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono **iloczyn rozpuszczalności** korzystając ze wzoru:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności:

1. Wiedząc, że stężenie jonów Pb2+ jest 2x mniejsze niż jonów I- (co wynika z równania dysocjacji związku PbI2) obliczono:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono ilość moli jonów Pb2+ w 100cm3 korzystając z proporcji:

----------------------------------------1000cm3

a-----------------------------------------------100cm3

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono **rozpuszczalność PbI2**, wiedząc że masa molowa tego związku wynosi 461g.

1M-------------------------------------------461 g

----------------------------------------b

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono również iloczyn rozpuszczalności oraz rozpuszczalność PbI2 w temperaturze pomiaru w naczynkach nr 5 i 6 . Najpierw obliczono wartość doświadczalną:
2. Obliczono stężenie jonów jodu w próbkach nr 5 i 6 w następujący sposób:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono **iloczyn rozpuszczalności** korzystając ze wzoru:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności:

1. Wiedząc, że stężenie jonów Pb2+ jest 2x mniejsze niż jonów I- (co wynika z równania dysocjacji związku PbI2) obliczono:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono ilość moli jonów Pb2+ w 100cm3 korzystając z proporcji:

----------------------------------------1000cm3

d-----------------------------------------------100cm3

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono **rozpuszczalność PbI2**, wiedząc że masa molowa tego związku wynosi 461g.

1M-------------------------------------------461 g

----------------------------------------e

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono iloczyn rozpuszczalności oraz rozpuszczalność PbI2 w temperaturze pomiaru   
   w naczynkach nr 5 i 6 w sposób teoretyczny:
2. Przed ponownym dodaniem roztworu PbI2 (punkt 5 przedbiegu ćwiczenia) ilość jonów Pb2+ wynosiła:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono ile jonów Pb2+ znalazło się w roztworze po dodaniu 15cm3 0,05M PbI2:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono stężenie molowe otrzymanego roztworu wiedząc, że ilość jonów Pb2+ obliczonych w podpunkcie 5b) znajduje się w objętości 59cm3:

-------------------------------------59cm3

[Pb2+]--------------------------------------1000cm3

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności w danej temperaturze jest wielkością stałą obliczono stężenie molowe jonów I-:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono iloczyn rozpuszczalności PbI2:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności:

1. Obliczono ilość jonów Pb2+, które uległy dysocjacji (jest ich 2x mniej, niż jonów I-):

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono ilość moli jonów Pb2+ w 100cm3 korzystając z proporcji:

----------------------------------------1000cm3

f-----------------------------------------------100cm3

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

1. Obliczono **rozpuszczalność PbI2**, wiedząc że masa molowa tego związku wynosi 461g.

1M-------------------------------------------461 g

--------------------------------------h

Stąd:

Niepewność obliczono z prawa przenoszenia niepewności.

Wnioski:

1. Porównując liczbę zliczeń dla roztworu wzorcowego z liczbą zliczeń dla próbek otrzymanych   
   w punktach 2 i 4 obliczono iloczyn rozpuszczalności PbI2 w temperaturze pomiaru ( ta wahała się od 22 do 24 oC). Iloczyn rozpuszczalności wyniósł dla naczyniek 3, 4, oraz dla naczyniek 5, 6.
2. Obliczono także rozpuszczalność związku PbI2 w temperaturze pomiaru. Wyniosła ona dla naczyniek 3, 4, oraz dla naczyniek 5, 6. Wyniki zgadzają się z oczekiwaniami - dodając jony ołowiu zmniejsza się ilość jonów jodu, a co za tym idzie spada rozpuszczalność związku. Wynika to ze stałości iloczynu rozpuszczalności w danej temperaturze.
3. Uzyskane w punkcie 4 sprawozdania wyniki tj. iloczyn rozpuszczalności L1 i rozpuszczalność b porównano z wartościami teoretycznymi. Te uzyskano dopasowując prostą do punktów podanych w ćwiczeniu jako tablicowe (po dwa punkty do każdej wielkości). Poniżej przedstawiono uzyskane wykresy.

*Rys. 1. Zależność iloczynu rozpuszczalności PbI2 od temperatury*

*Rys. 2. Zależność rozpuszczalności PbI2 od temperatury*

Na podstawie wykresów ustalono, że w temperaturze pomiaru (którą przyjęto za równą 23oC):

Uzyskane podczas doświadczenia wyniki nie są więc równe w granicy błędu wartościom teoretycznym. Ustalono, że wyniki byłyby zgodne w temperaturze około 3-4oC.

1. Uzyskane w punkcie 5 sprawozdania wyniki tj. iloczyn rozpuszczalności L2 teor i rozpuszczalność h porównano z wartościami teoretycznymi. Te uzyskano poprzez obliczenia zawarte w punkcie 6 sprawozdania. Uzyskane wartości teoretyczne wynosiły odpowiednio:

Ponownie uzyskane podczas doświadczenia wyniki nie są równe w granicy błędu wartościom teoretycznym.

Najbardziej prawdopodobną przyczyną rozbieżności wyników doświadczalnych i danych teoretycznych wydaje się być fakt, iż wykonujące ćwiczenie miały problem z sączkiem, który nie chciał przylegać do ścian lejka, a to mogło spowodować, iż pewna część substancji nie została prawidłowo przesączona (osad przeszedł ponownie do roztworu zamiast pozostać na sączku).