

SKRYPT DO LABORATORIUM

PRACOWNIA BIOFIZYKI

ĆWICZENIE 5: Określanie potencjału dyfuzji

autor:

dr inż. Małgorzata Śmiałek-Telega

Gdańsk, 2010



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt „Przygotowanie i realizacja kierunku inżynieria biomedyczna – studia międzywydziałowe”
współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

1 USTALENIA WSTĘPNE

Wymagania wstępne

Zapoznanie się z wiadomościami teoretycznymi dotyczącymi głównych zagadnień w ćwiczeniu:

- Selektywna przepuszczalność jonowa błon,
- Potencjał spoczynkowy,
- potencjał dyfuzyjny,
- potencjał asymetrii,
- elektrody chlorosrebrowe,

Zapoznanie się z przebiegiem ćwiczenia zawartym w instrukcji do ćwiczenia.

Cele ćwiczenia:

1. Zapoznanie studentów z tematyką zjawisk transportu, w szczególności transportu masy i ładunków pod wpływem różnicy potencjałów elektrochemicznych
2. Zapoznanie studentów z metodą pomiaru różnicy potencjałów po dwóch stronach błony półprzepuszczalnej i jonoselektywnej
3. Pomiar potencjału dyfuzyjnego w funkcji gradientu stężenia jonów w roztworach HCl, KCl i NaCl dla błony celofanowej i jonoselektywnej (przepuszczającej kationy)
4. Określanie współczynników przepuszczalności jonów
5. Analiza zebranych danych i sformułowanie wniosków

Wykaz przyrządów, materiałów i aparatury niezbędnych do przeprowadzenia ćwiczenia:

- Interfejs Cobra4 Mobile-Link
- Moduł Cobra4 Chemistry: pH i 2 x temperatura NiCr – Ni
- Czujnik zanurzenia NiCr - Ni, -50...1000 °C
- Komora Ussinga
- Elektroda odniesienia, chlorowo srebrowa
- Adapter wtyczka BNC / gniazdko 4 mm
- Kolba wolumetryczna, 500 ml, IGJ 19/26
- Kolba wolumetryczna 1000 ml, IGJ 24/29
- Cylinder miarowy, 100 ml, BORO 3.3
- Cylinder, 250 ml, d = 40 mm, h = 20 cm
- Butelka z wąską szyjką, plastik, 500 ml
- Butelka z wąską szyjką, plastik, 1000 ml
- Stalowa łyżka z końcówką w kształcie łopatk, l = 150 mm
- Błona, przepuszczalna dla kationów, 5 szt.
- Chlorek potasu, 250 g
- Chlorek sodu, 250 g
- Woda destylowana 5 l
- Waga MXX -212R, 210 g / 0,01 g, RS232

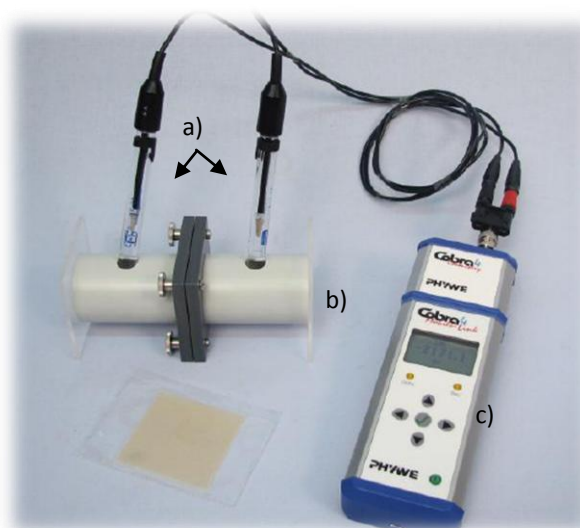
Układ pomiarowy składa się z następujących elementów (Rysunek 5. 1):

- a) Elektrody chlorowosrebrowe;
- b) Komora Ussinga;
- c) Multimetr;

Membranę jonoselektywną dostarcza prowadzący ćwiczenie.

Ponadto, do przygotowania roztworów wodnych potrzebne będą kolby wolumetryczne, cylindry miarowe i waga.

W sytuacji, gdy nie korzystamy z elektrod, należy umieścić je w zlewce z 0,1 M roztworem KCl (roztwór do przechowywania) tak, jak pokazuje Rysunek 5. 2. W ten sposób będzie również odczytywany potencjał standardowy elektrod.



Rysunek 5. 1 Układ pomiarowy do wyznaczenia potencjału dyfuzyjnego.



Rysunek 5. 2 Pozycja przechowywania układu elektrod.

Spodziewane efekty kształcenia - umiejętności i kompetencje:

- zrozumienie badanego zjawiska oraz wpływu parametrów zmiennych na wyniki pomiarowe
- obsługa przyrządów pomiarowych
- dobór zadanych parametrów
- przeprowadzenie pomiarów, ocena niepewności pomiarowych i ich źródeł, rachunek błędów
- opracowanie wyników pomiarowych w postaci czytelnej i estetycznej (tabele, wykresy, zapis danych pomiarowych)

Metody dydaktyczne:

Odrębne stanowisko pomiarowe, instrukcja w formie elektronicznej, opieka i pomoc prowadzącego

Zasady oceniania/warunek zaliczenia ćwiczenia

Przedmiotem oceny będzie przygotowanie teoretyczne, prawidłowe przeprowadzenie pomiarów i jakość ich opracowania. Opracowanie wyników powinno zawierać podsumowanie i wnioski. Maksymalną liczbę punktów można otrzymać jedynie w przypadku sprawozdania zawierającego opracowane wyniki i wynikające z nich wnioski.

Wykaz literatury podstawowej do ćwiczenia:

1.	Skrypt do wykładu „Biofizyka” sem. 3, B. Mielewska
2.	Instrukcja do ćwiczenia

2 WPROWADZENIE DO ĆWICZENIA**2.1 WIADOMOŚCI TEORETYCZNE****2.1.1 PROCESY MEMBRANOWE**

Membranę można zdefiniować jako pasywną lub aktywną barierę oddzielającą dwie fazy i ograniczającą transport związków chemicznych na drodze selekcji. Po przejściu przez układ z membraną roztworu początkowego (nadawy) otrzymuje się dwa roztwory – jeden zawierający treść nieprzepuszczalną dla membrany (retentant) i drugi zawierający treść przez nią przepuszczoną (filtrat).

Transport przez membranę zachodzi pod wpływem różnicy potencjałów chemicznych po obu stronach membrany. Może być ona wywołana różnicą ciśnień, stężeń, temperatury, bądź potencjału elektrycznego występujących po obu stronach bariery. Tabela 5. 1 przedstawia procesy membranowe sklasyfikowane według rodzajów potencjałów chemicznych odpowiedzialnych za transport przez membranę.

Tabela 5. 1 Klasyfikacja procesów membranowych.

Źródło potencjału chemicznego	Różnica ciśnień	Różnica stężeń	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
Procesy membranowe	-mikrofiltracja -ultrafiltracja -nanofiltracja -odwrócona osmoza -piezodializa	-perwaporacja -separacja gazów -dializa	-termoosmoza -destylacja membranowa	-elektrodializa -elektroosmoza

Procesy membranowe są przemianą fizyczną, więc składniki ulegające rozdzielaniu nie ulegają ani przemianom termicznym, ani chemicznym czy biologicznym.

Membrany jonowymienne umożliwiają selektywny transport jonów jednego znaku. Otrzymuje się je z polimerów takich jak: polistyren, polichlorek winylu, poliwęglany, octan celulozy, nafion, itp. W strukturę tych polimerów wprowadza się grupy jonowe. Membrany kationowymienne zawierają najczęściej zjonizowane grupy naładowane ujemnie, na przykład $-SO_3^-$ lub $-COO^-$, natomiast anionowymienne posiadają zwykle czwartorzędowe lub trzeciorzędowe grupy aminowe, na przykład $-NR_4^+$. Właściwości jonowymienne wykazują także polimery przewodzące elektronowo. Przykładem są utlenione: polipirol lub polianilina, które wykazują właściwości anionowymienne ze względu na obecność dodatnio naładowanych nośników ładunku oraz protonowanych grup (polianilina).

Membrany jonoselektywne znajdują zastosowanie w procesach oczyszczania wody, odzyskiwania niektórych chemikaliów ze ścieków przemysłowych lub produkcji kwasów i zasad z roztworów soli. Przydatność membrany do prowadzenia rozdziału w dużym stopniu zależy od jej selektywności, szybkości transportu jonów przez membranę oraz oporu elektrycznego membrany. Duża szybkość transportu oraz mały opór elektryczny membrany często wiążą się z względnie dużą porowatością membrany. Duży rozmiar porów obniża niestety jej selektywność.

Selektywny transport jonów jednego znaku powoduje powstanie różnicy potencjałów po obu stronach membrany. W stanie równowagi stężenia jonów po obu stronach membrany będą różne, natomiast potencjały chemiczne dla poszczególnych składników układu muszą być jednakowe. Dlatego dla kationu zdolnego do dyfuzji przez membranę, możemy zapisać:

$$RT \ln \frac{a_{+,2}}{a_{+,1}} + z_+ F(\varphi_2 - \varphi_1) = 0 \quad (5.1)$$

i analogicznie dla anionu:

$$RT \ln \frac{a_{-,2}}{a_{-,1}} + z_- F(\varphi_2 - \varphi_1) = 0 \quad (5.2)$$

Symbole $a_{+,2}$ i $a_{-,2}$ oznaczają odpowiednio aktywności kationu i anionu po prawej stronie membrany, natomiast symbole $a_{+,1}$ i $a_{-,1}$ odnoszą się do aktywności kationu i anionu po lewej stronie membrany. R to stała gazowa, T to temperatura bezwzględna, F to stała Faradaya, a z_{\pm} to walencyjność anionu i kationu. Różnica potencjałów z prawej i lewej strony membrany $\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi_D$ nazywa się **potencjałem Donnana**. Równania (5.1) i (5.2) można przekształcić do postaci:

$$\ln \left(\frac{a_{+,2}}{a_{+,1}} \right)^{\frac{1}{z_+}} = \ln \left(\frac{a_{-,2}}{a_{-,1}} \right)^{\frac{1}{z_-}} = \lambda \quad (5.3)$$

Stała λ nazywa się **współczynnikiem podziału Donnana**.

$$\Delta\varphi_D = -\frac{RT}{F} \ln \lambda \quad (5.4)$$

Wstawiając współczynnik Donnana do równań (5.1) i (5.2), otrzymujemy równanie na potencjał Donnana w postaci (5.4). Równanie (5.4) opisuje potencjał membranowy w przypadku, gdy membrana jest **doskonale selektywna** dla jednego rodzaju jonów. Jednak nawet membrany kationowymienne mogą być częściowo przepuszczalne dla anionów, mimo odpychania przez ujemnie naładowane grupy polimeru. Dzieje się tak, gdy pory membrany są znacznie większe od rozmiaru kationu z otoczką hydratacyjną. W takim przypadku transport ładunku przez membranę odbywa się przy udziale kationów i anionów, a potencjał mierzony po obu stronach membrany nie będzie miał dłużej charakteru równowagowego. Potencjał membranowy dla takiej membrany wynika z niejednakowej szybkości dyfuzji kationu i anionu, czyli jest **potencjałem dyfuzyjnym**. Jego wartość liczbową jest **mniejsza** od potencjału Donnana. Wartość liczbową potencjału dyfuzyjnego można obliczyć korzystając z **równania Hendersona**, które w przypadku pojedynczego elektrolitu - jednakowego po obu stronach membrany przyjmuje postać:

$$\Delta\varphi_m = -\frac{RT}{F} \left[\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_-} \right] \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (5.5)$$

Symbole t_+ oraz t_- oznaczają odpowiednio liczby przenoszenia dla kationu i anionu. Równanie (5.5) przechodzi w równanie (5.4), jeśli membrana jest przepuszczalna jedynie dla kationów, to znaczy wtedy, gdy $t_+ = 1$, a $t_- = 0$. Należy zauważyć, że omawiane liczby przenoszenia odnoszą się do dyfuzji przez membranę, a nie przez roztwór, a ich wartości różnią się zwykle od wartości wyznaczonych dla roztworów.

Równanie to jest także ważne w zakresie Debye-Hückel'a, tzn. gdy stężenie elektrolitów jest małe (mniejsze, niż 10^{-3} M). W przypadku, gdy stężenie to jest wyższe, to aktywność danego jonu, a , nie jest równa jego stężeniu, c , lecz zależy jeszcze od współczynnika aktywności, f :

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot f_{\pm} \quad (5.6)$$

Tabela 5. 2 przedstawia wartości współczynników aktywności dla kilku stężeń molowych wybranych elektrolitów.

Tabela 5. 2 Współczynniki aktywności, f , dla różnych stężeń HCl, NaCl i KCl.

Stężenie [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	HCl	NaCl	KCl
0.001	0.9656	0.9659	0.9652
0.002	0.9521	0.9531	0.9520
0.005	0.9285	0.9296	0.9274
0.01	0.9043	0.9059	0.9022
0.02	0.8755	0.8767	0.8706
0.05	0.8304	0.8285	0.8182
0.1	0.7964	0.7858	0.7707
0.2	0.7667	0.7414	0.7200
0.5	0.7571	0.6885	0.6552
1.0	-	0.6644	0.6110

Ponieważ w ćwiczeniu badać będziemy potencjał dyfuzyjny na membranie kationoselektywnej dla związków, których walencyjność wynosi +1, wyrażenie na potencjał dyfuzyjny można uprościć do następującej postaci:

$$\Delta\varphi_d = 0,2 \cdot T \cdot \log \frac{a_1}{a_2}, \quad (5.7)$$

gdzie $\Delta\varphi_d$ to zmierzony potencjał dyfuzyjny membrany, pomniejszony o tzw. **potencjał asymetrii** (patrz sekcja 2.1.2).

Dodatkowe informacje na temat biologicznej funkcji membran można znaleźć w skrypcie do przedmiotu „Biofizyka”, dr B. Mielewskiej.

2.1.2 ELEKTRODY – BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA

Ciała stałe wykazują dążność do rozpuszczania się w cieczy. Miarą tej dążności jest tzw. **prężność roztwórcza ciała stałego**. Ciało stałe rozpuszcza się tak długo, dopóki prężność roztwórcza nie zostanie zrównoważona przez ciśnienie osmotyczne (roztwór będzie wtedy **nasycony**).

Metale zanurzone w cieczy również wykazują dążność do przejścia do roztworu z wytworzeniem jonów. Proces ten zwany jest **roztwarzaniem metalu** i nie jest rozpuszczaniem, a reakcją chemiczną ciała stałego z cieczą. Miarą dążności metalu do roztwarzania jest **elektrolityczna prężność roztwórcza metalu**. Polega on na przechodzeniu kationów z warstwy powierzchniowej metalu do roztworu wskutek ich oddziaływania z dipolowymi cząsteczkami wody. Siły przyciągania między dipolami wody a kationami ze strefy powierzchniowej metalu osłabiają działanie sił między gazem elektronowym a kationami tworzącymi sieć krystaliczną. Oderwane kationy ulegają hydratacji, na skutek czego roztwór ładuje się dodatnio, a metal ujemnie.

Nie wszystkie metale zanurzone w roztworach soli ładują się ujemnie. Znak ładunku ma związek z wielkością prędkości roztwórczej metalu, zależną od wielkości energii sieci jonowej metalu i energii hydratacji:

- Jeśli energia hydratacji jest większa od energii sieci krystalicznej metalu, to jony metalu przejdą do roztworu i metal naładuje się ujemnie (np. Zn zanurzony w ZnSO_4);
- Jeśli energia hydratacji jest mniejsza od energii sieci krystalicznej metalu, to jony z roztworu wydzielą się na powierzchni metalu i naładuje się on dodatnio (np. Cu zanurzona w CuSO_4);
- Jeśli energia hydratacji jest równa energii sieci krystalicznej metalu to nie wysyła on jonów do roztworu, ani roztwór nie wydziela ich na powierzchni metalu i różnica potencjałów wynosi zero.

Wartość i znak różnicy potencjałów między danym metalem a roztworem zależy więc od **stężenia** (ściślej **aktywności**) jonów danego metalu w roztworze. Można na podstawie tej różnicy potencjałów wyznaczyć **wartość stężenia**, a raczej **aktywności jonów** danego metalu w roztworze.

Jony w roztworze skupiają się w pewnej odległości od metalu (elektrody) i powstanie pewna różnica potencjałów, zwana **potencjałem elektrody**.

Zależność potencjału elektrody, ε , od aktywności jonu metalu w roztworze, $a_{Me^{n+}}$, liczby elektronów biorących udział w reakcji, z , i temperatury, T , przedstawia równanie Nernsta:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me^0}}, \quad (5.8)$$

gdzie ε^0 to normalny potencjał elektrody, R to stała gazowa, T to temperatura bezwzględna, F to stała Faradaya, $a_{Me^0} = 1$. **Potencjał elektrody** (mierzony w voltach), fizycznie wynika z ilości ładunku, jaki uzyskuje lub traci elektroda (półogniwo) po zanurzeniu w roztworze elektrolitu. Ponieważ nie można zmierzyć go bezpośrednio, stosuje się tzw. **elektrody odniesienia**, względem których mierzy się różnicę wytworzonego potencjału, czyli tzw. **siłę elektromotoryczną ogniwa**. Elektroda odniesienia ma stały potencjał, niezależny od stężenia badanego roztworu.

Standardowy potencjał metalu to potencjał powstający na granicy metalu i roztworu zawierającego jony tego metalu o stężeniu **jednostkowym**, mierzony w stosunku do elektrody odniesienia (tzw. **normalna elektroda wodorowa**, której potencjał standardowy w każdej temperaturze przyjmuje się równy zeru).

Półogniwa ze względu na **typ** reakcji elektrodowej można podzielić na:

- Półogniwa metaliczne;
- Półogniwa redoks;
- Półogniwa stężeniowe.

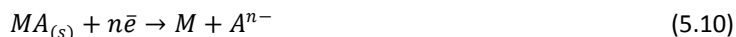
W półogniwach typu **redoks** elektroda służy wyłącznie jako przenośnik elektronów między roztworem elektrolitu i obwodem zewnętrznym ogniwa. W reakcji elektrodowej biorą udział wyłącznie drobiny znajdujące się w roztworze elektrolitu.

Do półogniw redoks, obok **półogniw pierwszego rodzaju** (odwracalnych względem kationu lub anionu), zaliczamy **półogniwa drugiego rodzaju**, odwracalne względem wspólnego anionu. Są to elektrody zbudowane z metalu pokrytego warstwą jego trudno rozpuszczalnej soli, zanurzone do roztworu elektrolitu o anionie wchodzącym w skład tej soli. Schematycznie można je przedstawić jako:

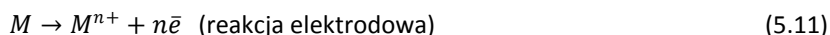


W zależności od roli jaką pełni elektroda, zachodzą w niej następujące reakcje:

- gdy jest ona biegunem dodatnim ogniwa i dopływają do niej elektrony z zewnętrznej części obwodu



- gdy jest ona biegunem ujemnym ogniwa



Uzasadnienie nazw elektrod jest następujące: wspólnym anionem występującym w roztworze i w osadzie jest anion A^{n-} . Elektroda ta jest odwracalna względem wspólnego anionu, ponieważ wspólny anion może być wytrącony lub odtwarzany przez rozpuszczenie osadu.

Najbardziej znanymi elektrodami tego typu są:

- elektroda kalomelowa, $Hg, Hg_2Cl_{2(s)} | KCl$, powszechnie stosowana w pehametrach;
- elektroda chlorosrebrowa, $Ag, AgCl_{(s)} | KCl$, stosowana w przemyśle jako elektroda odniesienia ze względu na bardzo dużą odporność na działanie podwyższonych temperatur.

W ćwiczeniu wykorzystywane będą elektrody **chlorosrebrowe**. Rysunek 5. 3 przedstawia schemat budowy takiej elektrody. Półogniwo to stanowi zazwyczaj drut srebrny pokryty elektrolitycznie $AgCl$, zanurzony w roztworze zawierającym jony Cl^- , pochodzące z chlorku lub kwasu chlorowodorowego.

Proces elektrodowy, gdy elektroda jest biegunem ujemnym przebiega zgodnie z reakcją:



i na srebrze osadza się chlorek srebra. Natomiast gdy jest biegunem dodatnim, to chlorek srebra rozpuszcza się:



Ogólnie przemiany zachodzące w elektrodzie można przedstawić jako

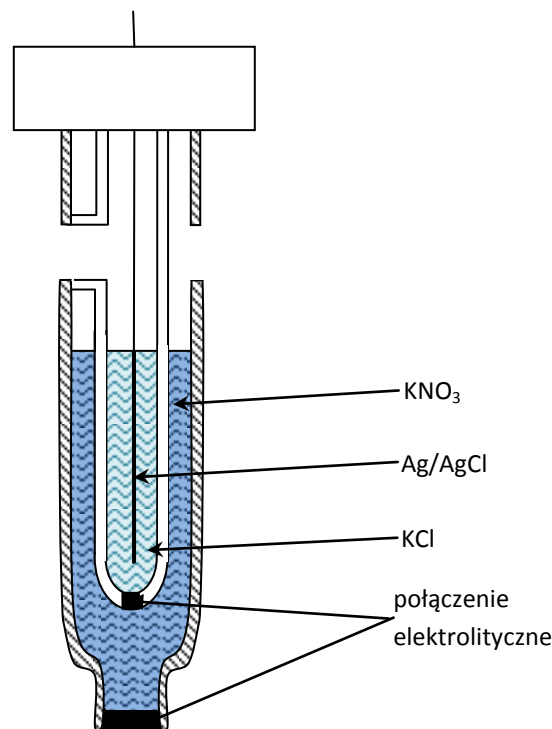


Przejściu atomów srebra w stan jonowy towarzyszy zanikanie jonów chlorkowych i odwrotnie. Jest to zatem elektroda odwracalna względem jonu chlorkowego. Elektrode chlorosrebrową można traktować jako elektrodę reagującą na aktywność jonu Ag^+ , która uzależniona jest od aktywności jonu Cl^- .

Elektrody porównawcze uzyskują kontakt z badanym roztworem za pomocą **klucza elektrolitycznego**, tj. urządzenia łączącego dwa elektrolity w naczyniu elektrolitycznym. Zadaniem klucza jest **zmniejszenie potencjału dyfuzyjnego** między tymi elektrolitami. Występowanie potencjału dyfuzyjnego często przeszkadza w wyznaczeniu siły elektromotorycznej ogniwa. Zmniejszenie wartości tego potencjału można uzyskać stosując klucz wypełniony elektrolitem, w którym przewodnictwo anionów i kationów niewiele się różni oraz, gdy stężenie tego elektrolitu jest dużo wyższe, niż stężenie elektrolitu z nim graniczącego. W celu zapobieżenia mieszanii się elektrolitu z klucza z roztworem badanym, stosuje się **małe powierzchnie stykowe**, jak włókno porowate wtopione w rurkę, czy folię do dializy. Powstaje w ten sposób **ogniwo przenoszenia**, czyli takie, w którym roztwory elektrolitów stykają się ze sobą za sprawą przegrody porowatej, która umożliwia transport ładunku np. w postaci jonów.

Do badań roztworów tworzących z jonami srebra nierozpuszczalne osady, czy do oznaczania stężenia jonów srebrowych lub chlorowych stosuje się elektrodę chlorosrebrową z **podwójnym** kluczem elektrolitycznym. Taki klucz zawiera dwa roztwory: zewnętrzny i wewnętrzny. Roztwór zewnętrzny powinien cechować się brakiem wpływu na elektrodę wskaźnikową, nie reagować z jonami w roztworze badanym, a także mieć podobne liczby przenoszenia (podobny stosunek ładunku elektrycznego przeniesionego przez dany rodzaj jonów, do sumarycznego ładunku, jaki przepłynął przez roztwór) kationu i anionu.

W ćwiczeniu wykorzystywane będą identyczne elektrody chlorosrebrowe. Takie elektrody, umieszczone w jednym roztworze, po podłączeniu do miernika nie powinny wykazać różnicy potencjału. Ponieważ jednak zdarzyć mogą się pewne rozbieżności w ich budowie i sposobie działania, należy zawsze sprawdzić, czy nie występuje pomiędzy nimi tzw. **potencjał asymetrii**. Będzie to właśnie taki potencjał, który pojawia się między „identycznymi” elektrodami zanurzonymi w tym samym roztworze elektrolitu. Będzie on wpływał na wynik pomiaru zaniżając lub zawyżając go. Aby zatem zmierzone wartości były dokładne, należy jego wartość zawsze **odjąć** od wartości zmierzonego potencjału dyfuzyjnego.

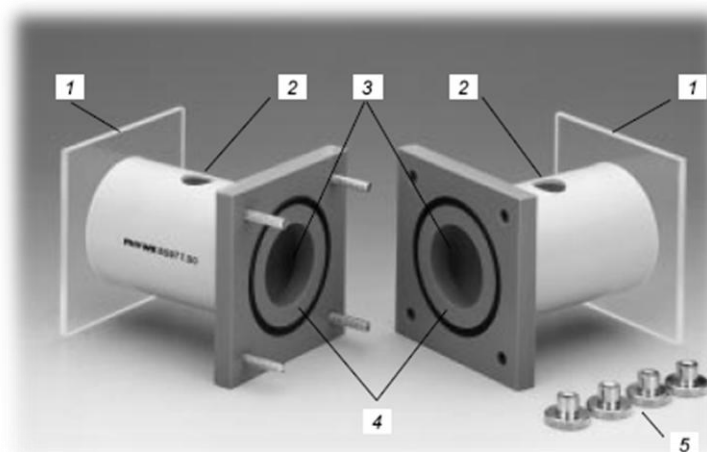


Rysunek 5. 3 Schemat budowy elektrody chlorosrebrowej z podwójnym kluczem elektrolitycznym.

2.1.3 KOMORA USSINGA

Najpopularniejszym sposobem badania przewodnictwa jonowego membran są pomiary z użyciem tzw. **komory Ussinga**. Nazwa urządzenia pochodzi od nazwiska duńskiego fizjologa – wynalazcy Hansa Ussinga, który w latach 40-tych XX wieku zbudował urządzenie służące do badania jednokierunkowego transportu jonów przez skórę żaby. Urządzenie umożliwia prowadzenie eksperymentów z dziedzin biologii i chemii fizycznej. Przykładami są pomiary potencjału spoczynkowego naturalnych i sztucznych membran, ruchu aparatów szparkowych w liściach, czy badaniach zjawiska osmozy.

Urządzenie składa się z dwu współosiowych komór (Rysunek 5. 4), pomiędzy którymi umieszcza się badaną membranę bądź liść. Następnie komory skręca się ze sobą za pomocą śrub, uszczelniając połączenie gumowymi uszczelkami. Komory można napełnić ok 120 ml płynu (każdą). W komorach znajdują się otwory umożliwiające wprowadzenie elektrod służących do pomiaru różnicy potencjałów pomiędzy nimi. W przypadku, gdy komorę wykorzystuje się do badań osmotycznych, zamiast elektrod wprowadza się dwie rurki kapilarne dające możliwość obserwacji zmiany poziomu płynu w komorach.



Rysunek 5. 4 Komora Ussinga; 1 – przezroczyste końce komory; 2 – otwory wejściowe dla elektrod chlorosrebrowych; 3 – komory zawierające roztwory jonowe; 4 – gumowe pierścienie uszczelniające; 5 – nakrętki zaciskające komorę.

3 PRZEBIEG ĆWICZENIA

L.p.	Zadanie
1.	Sprawdzenie przygotowania teoretycznego przez prowadzącego ćwiczenie
2.	Wprowadzenie prowadzącego, informacja o warunkach bezpieczeństwa
3.	Przygotowanie Komory Ussinga
4.	Przygotowanie roztworów wykorzystywanych w ćwiczeniu
5.	Pomiary potencjału dyfuzyjnego dla roztworów NaCl (wraz z pomiarami potencjału asymetrii)
6.	Pomiary potencjału dyfuzyjnego dla roztworów KCl (wraz z pomiarami potencjału asymetrii)
7.	Analiza niepewności pomiarowych
6.	Zatwierdzenie protokołu pomiarów
7.	Opracowanie wyników

3.1 WYKONYWANIE POMIARÓW

Po każdym pomiarze **wyplucz** elektrody chlorosrebrowe w wodzie destylowanej (przed umieszczaniem ich w 0,1 molowym roztworze KCl do przechowywania, jak również przed użyciem do pomiarów).

Aby dokonać pomiaru potencjału standardowego, po usunięciu nakrywek zabezpieczających, umieść dwie chlorosrebrowe elektrody odniesienia w cylindrze z 0,1 molowym roztworze KCl (Rysunek 5. 2) i za pomocą adaptera BNC/gniazdo 4mm, podłącz je do modułu Cobra4 „Chemistry”. Za pomocą poleceń Menu: Sensor: Range (Menu: Czujnik: Zasięg), w interfejsie Cobra4 Mobile-Link, wybierz funkcję pomiaru potencjału, przesuwając kursor do ostatniej pozycji – aby przełączyć pomiędzy pomiarem pH i potencjału. Odczekaj **30 sekund** i odczytaj wartość potencjału. Powtórz pomiar po zakończonej serii pomiarowej w badanych roztworach. Jeżeli wartość potencjału standardowego przekracza **$\pm 0,1$ mV**, należy wziąć ją pod uwagę w późniejszej analizie i **odjąć** od otrzymanych wartości potencjału dyfuzyjnego.

Aby przygotować komorę Ussinga, należy wyciąć okrągły kawałek o średnicy **6 cm** z membrany przepuszczającej kationy i umieścić go w **dużym** otworze jednego z pojemników komory Ussinga. Drugie naczynie połączyć z pierwszym przez ich zaciśnięcie za pomocą **śrub**. Używając dwu 100 ml zlewek, należy **jednocześnie** napełnić obie połowy komory ok. **70 ml** (każdą) żądanego roztworu. Maksymalna objętość wypełnionego naczynia nie powinna przekraczać **90 ml**, w innym przypadku część roztworu mogłaby się wylać podczas wkładania elektrod.

Następnie, należy zanurzyć elektrodę, podłączoną uprzednio do uziemienia w multimetrze, w najmniej stężonym roztworze. Zmierzone wartości napięcia (w mV) mogą zmieniać się znacząco w zależności od pozycji elektrod w komorze Ussinga. Dlatego, aby uzyskać porównywalne wartości, podczas prowadzenia pomiarów, należy trzymać elektrody w podobnych pozycjach.

Pomiaru dokonuje się mocując elektrody w otworach obu komór przez **15 sekund** i odczytując potencjał dyfuzyjny. Pomiary należy wykonać **trzykrotnie**, odczekując **2 min.** pomiędzy nimi. Otrzymane wyniki należy uśrednić. Dodatkowo należy zmierzyć i zapisać **temperaturę** roztworu w trakcie wykonywania pomiaru.

Po **każdej** serii pomiarowej należy elektrody umieścić w cylindrze przechowywania i zmierzyć potencjał standardowy. **Każdorazowo** należy elektrody opłukać wodą destylowaną i osuszyć przed wykonaniem pomiaru bądź umieszczeniem w cylindrze przechowywania.

W przypadku, gdy zmieniamy **stężenie roztworu**, należy komorę dobrze **wyplukać** wodą destylowaną, a następnie **osuszyć**.

W przypadku, gdy zmieniamy **rodzaj jonu**, np. z KCl na NaCl, należy założyć **nową** membranę.

Wyniki zapisujemy w odpowiedniej tabeli umieszczonej na końcu opracowania (Tabela 5. 7 i Tabela 5. 8).

3.2.1. PRZYGOTOWANIE ROZWORÓW

Przed rozpoczęciem pomiarów należy przygotować roztwory wodne soli, które przedstawia Tabela 5. 3. W celu uniknięcia pomyłek, roztwory należy **podpisać** zaraz po przygotowaniu.

Tabela 5. 3 Przygotowanie roztworów wykorzystywanych w ćwiczeniu.

Lp.	Roztwór	Kolba wolumetryczna	Postępowanie
1	1 M NaCl	500 ml	Odważ 29,2 g NaCl, rozpuść w 400 ml wody destylowanej, w kolbie wolumetrycznej i dolej wody do znacznika 500 ml.
2	0,1 M NaCl	1000 ml	Odlej 100 ml 1 molowego roztworu NaCl do kolby wolumetrycznej i dolej destylowanej wody do znacznika 1000 ml.
3	0,01 M NaCl	1000 ml	Odlej 100 ml 0,1 molowego roztworu NaCl do kolby wolumetrycznej i dolej destylowanej wody do znacznika 1000 ml.
4	0,001 M NaCl	1000 ml	Odlej 100 ml 0,01 molowego roztworu NaCl do kolby wolumetrycznej i dolej destylowanej wody do znacznika 1000 ml.
5	1 M KCl	500 ml	Odważ 37,3 g KCl, rozpuść w 400 ml wody destylowanej, w kolbie wolumetrycznej i dolej wody do znacznika 1000 ml.
6	0,1 M KCl	1000 ml	Odlej 100 ml 1 molowego roztworu KCl do kolby wolumetrycznej i dolej destylowanej wody do znacznika 1000 ml.
7	0,01 M KCl	1000 ml	Odlej 100 ml 0,1 molowego roztworu KCl do kolby wolumetrycznej i dolej destylowanej wody do znacznika 1000 ml.
8	0,001 M KCl	1000 ml	Odlej 100 ml 0,01 molowego roztworu KCl do kolby wolumetrycznej i dolej destylowanej wody do znacznika 1000 ml.

3.2.2. POMIAR Z WYKORZYSTANIEM ROZTWORÓW CHLORKU SODU

Wykonać pomiary potencjału dyfuzyjnego dla kombinacji stężeń NaCl, które przedstawia Tabela 5. 4.

Tabela 5. 4 Kombinacje roztworów NaCl.

Lp.	Komora 1	Komora 2
1	0,01 M NaCl	0,001 M NaCl
2	0,1 M NaCl	0,001 M NaCl
3	0,1 M NaCl	0,01 M NaCl
4	1 M NaCl	0,01 M NaCl
5	1 M NaCl	0,1 M NaCl

Każdy pomiar wykonać **trzykrotnie**. Uzyskane wyniki zapisać w tabeli umieszczonej na końcu opracowania (Tabela 5. 7).

3.2.3. POMIAR Z WYKORZYSTANIEM BŁONY JONOSELEKTYWNEJ

Wykonać pomiary potencjału dyfuzyjnego dla kombinacji stężeń KCl, które przedstawia Tabela 5. 5.

Tabela 5. 5 Kombinacje roztworów KCl.

Lp.	Komora 1	Komora 2
1	0,01 M KCl	0,001 M KCl
2	0,1 M KCl	0,001 M KCl
3	0,1 M KCl	0,01 M KCl
4	1 M KCl	0,01 M KCl
5	1 M KCl	0,1 M KCl

Każdy pomiar wykonać **trzykrotnie**. Uzyskane wyniki zapisać w tabeli umieszczonej na końcu opracowania (Tabela 5. 8).

3.2 ANALIZA WYNIKÓW

3.3.1. OBLICZANIE POTENCJAŁÓW DYFUZYJNYCH

Analiza wyników otrzymanych z 3.2.2 i 3.2.3 przebiega tak samo. W obu przypadkach należy obliczyć teoretyczną wartość potencjału dyfuzyjnego dla wszystkich zbadanych układów. W tym celu należy skorzystać z równania (5.6) i (5.7), obliczając najpierw odpowiednie aktywności jonów w roztworach. Następnie należy wyniki z obliczeń teoretycznych, $\Delta\varphi_{d(T)}$, porównać ze zmierzoną (uśrednioną) wartością potencjału dyfuzyjnego, $\Delta\varphi_d$, i jej niepewnością, $\delta\Delta\varphi_d$. Propozycję przedstawienia wyników pokazuje Tabela 5. 6.

Tabela 5. 6 Tabela pokazująca wyniki eksperymentu.

Lp.	Komora 1	Komora 2	X = NaCl			X = KCl		
			$\Delta\varphi_d$ [mV]	$\delta\Delta\varphi_d$ [mV]	$\Delta\varphi_{d(T)}$ [mV]	$\Delta\varphi_d$ [mV]	$\delta\Delta\varphi_d$ [mV]	$\Delta\varphi_{d(T)}$ [mV]
1	0,01 M X	0,001 M X						
2	0,1 M X	0,001 M X						

W analizie należy również porównać potencjały dyfuzyjne otrzymane z analogicznych pomiarów dla NaCl i KCl. **Jak różni się przepuszczalność membrany użytej w eksperymencie dla kationów sodowych i potasowych?**

3.3.2. ANALIZA NIEPEWNOŚCI

Jedyną znaczącą niepewność w pomiarze potencjału dyfuzyjnego wnosi multimetr. W związku z tym, niepewność odczytanego potencjału, $\delta\Delta\varphi_d$, będzie równa **najmniejszej jednostce wyświetlanej przez multimetr**. W przypadku, gdy od zmierzonej wartości musimy odjąć potencjał standardowy, wartość ta **podwoi się**.

3.3 SPRAWOZDANIE

W sprawozdaniu z ćwiczenia należy zwięźle opisać jego przebieg. Należy podać wyniki zmierzone podczas wykonywania ćwiczenia wraz z niepewnościami, oraz wyniki obliczone na podstawie równań (5.2) i (5.3), jak pokazuje Tabela 5. 6.

Sprawozdanie musi zawierać obliczenia przykładowe wyznaczanych wartości.

W sprawozdaniu musi znaleźć się krótki wstęp teoretyczny i wnioski wynikające z wykonanego ćwiczenia.

3.4 TABELE POMIAROWE

Tabela 5. 7 Tabela pomiarowa do ćwiczenia z użyciem roztworów NaCl.

Lp	Komora 1	Komora 2	Potencjał asymetrii [mV]	Pomiar 1 [mV]	Pomiar 2 [mV]	Pomiar 3 [mV]	Potencjał asymetrii [mV]	Temperatura [K]	Wartość teoretyczna [mV]
1	0,01 M NaCl	0,001 M NaCl							
2	0,1 M NaCl	0,001 M NaCl							
3	0,1 M NaCl	0,01 M NaCl							
4	1 M NaCl	0,01 M NaCl							
5	1 M NaCl	0,1 M NaCl							

Tabela 5. 8 Tabela pomiarowa do ćwiczenia z użyciem roztworów KCl.

Lp	Komora 1	Komora 2	Potencjał asymetrii [mV]	Pomiar 1 [mV]	Pomiar 2 [mV]	Pomiar 3 [mV]	Potencjał asymetrii [mV]	Temperatura [K]	Wartość teoretyczna [mV]
1	0,01 M KCl	0,001 M KCl							
2	0,1 M KCl	0,001 M KCl							
3	0,1 M KCl	0,01 M KCl							
4	1 M KCl	0,01 M KCl							
5	1 M KCl	0,1 M KCl							