PIERWOTNY EFEKT OŚRODKA.
WPŁYW DODATKU ALKOHOLU NA ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI AgCl I STAŁĄ KOMPLEKSOWANIA JONÓW MIEDZIOWYCH ETYLENODWUAMINĄ.

W ostatnich latach szybko wrasta zainteresowanie środowiskami niewodnymi i wodno-organicznymi ze względu na rozszerzenie możliwości prowadzenia rozlicznych syntez, procesów chemicznych i elektrochemicznych, jak również oznaczeń analitycznych. Zmiana środowiska wodnego na niewodne lub wodno-organiczne prowadzi do zmian oddziaływań pomiędzy cząsteczkami rozpuszcza1nika, cząsteczkami rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej konsekwencją czego są zmiany aktywności poszczególnych składników roztworu i zmiany różnych stałych fizykochemicznych charakteryzujących dany układ.

Wartości średnich aktywności jonów w różnych rozpuszczalnikach zależą w ogólnym przypadku od zmian liczby cząsteczek w roztworze, wywołanej dysocjacją, asocjacją i solwatacją oraz od energii tych cząsteczek, wynikającej z oddziaływań między jonowych i jonowo-dipolowych. Liczba cząstek w roztworze zależy od stężenia roztworu natomiast zmiana energii cząstek zależy od składników tworzących roztwór. Działanie obu tych czynników można rozdzielić dobierając w rozważaniach różne stany standardowe - przyjmując raz jako stan standardowy nieskończenie rozcieńczony roztwór wodny lub przyjmując jako stan standardowy nieskończenie rozcieńczony roztwór soli w na przykład, organicznym rozpuszczalniku. W pierwszym przypadku wartości współczynników aktywności wyrażają jedynie zmiany stanu roztworu związane ze zmianą jego stężenia, w drugim przypadku we współczynnikach aktywności tkwi także specyfika roztworów np. organicznych w porównaniu z roztworami wodnymi.

W praktyce, zazwyczaj jako stan podstawowy przyjmuje się nieskończenie rozcieńczony roztwór wodny, w którym współczynnik aktywności badanej substancji przyjmuje się równy jedności a aktywność substancji w roztworze o dowolnym stężeniu i w dowolnym rozpuszcza1niku oblicza się względem tego standardu.

Jeżeli pracę przeniesienia substancji z nieskończenie rozcieńczonego roztworu wodnego do roztworu o skończonym stężeniu w innym rozpuszczalniku S ($\gamma_i^S, \gamma_i^{H_2O}$) rozłożymy na sumę prac przejścia substancji z nieskończenie rozcieńczonego roztworu wodnego do

nieskończenie rozcieńczonego roztworu w rozpuszczalniku S (μ_o) i z nieskończenie rozcieńczonego roztworu w rozpuszczalniku S do roztworu o skończonym stężeniu w tym rozpuszczalniku (μ')

$$\mu = \mu_o + \mu' \tag{1}$$

gdzie μ, μ_o, μ' są odpowiednimi potencjałami chemicznymi

wówczas:

$$RT \ln \gamma = RT \ln \gamma_o + RT \ln \gamma' \tag{2}$$

a stąd:

$$\gamma = \gamma_o \cdot \gamma' \tag{3}$$

Z równania (3) wynika, że współczynnik aktywności elektrolitu w niewodnym rozpuszczalniku jest iloczynem tzw. zerowego współczynnika aktywności γ_o i współczynnikaaktywności w roztworze niewodnym γ'. **Zerowy współczynnik aktywności. którego logarytm dziesiętny ($\log \gamma_o$) jest również nazywany pierwotnym efektem ośrodka,** charakteryzuje zmianę energii swobodnej elektrolitu przy przejściu od nieskończenie rozcieńczonego roztworu w danym rozpuszczalniku do nieskończenie rozcieńczonego roztworu wodnego. Pierwotny efekt ośrodka można więc wyrazić równaniem:

$$\mu_o^{(r)} - \mu_o^{(H_2O)} = RT \ln \gamma_o \tag{4}$$

gdzie $\mu_o^{(r)}$ i $\mu_o^{(H_2O)}$ oznaczają potencjały chemiczne elektrolitu w nieskończenie rozcieńczonym roztworze w danym rozpuszczalniku i w wodzie.

Logarytm współczynnika aktywności elektrolitu w roztworze o danym stężeniu w niewodnym rozpuszczalniku nazywa się **całkowitym efektem ośrodka** i określa pracę przeniesienia elektrolitu z danego roztworu niewodnego do nieskończenie rozcieńczonego roztworu wodnego

$$-\Delta G = RT \ln \gamma_o + RT \ln \gamma' \tag{5}$$

Najczęściej stosowanymi metodami badań aktywności rozpuszczalnika są metody opierające *się* na pomiarach prężności pary rozpuszczalnika i obniżenia temperatury krzepnięcia roztworu, natomiast metody pomiaru aktywności substancji rozpuszczonej opierają się na wyznaczaniu SEM ogniw galwanicznych oraz na pomiarach prężności pary substancji rozpuszczonej.

Do wyznaczenia zerowych współczynników aktywności można zastosować metodę potencjometryczną, polegającą na wyznaczeniu standardowych SEM ogniw bez przenoszenia w roztworze wodnym i w danym rozpuszczalniku przy tym samym stężeniu elektrolitu. Różnica potencjałów standardowych ogniwa w wodzie ($E_o^{(H_2O)}$) i w niewodnym rozpuszczalniku ($E_o^{(r)}$) wyraża się równaniem:

$$E_o^{(H_2O)} - E_o^{(r)} = \frac{RT}{nF} \ln \gamma_o \tag{6}$$

gdzie: *R* - stała gazowa,

T - temperatura w skali bezwzględnej,

n - liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,

F - stała Farada'ya.

Wprowadzając średni zerowy współczynnik aktywności elektrolitu, $\gamma_{o\pm} = \gamma_o^{1/\nu}$ gdzie ν oznacza liczbę jonów w cząsteczce elektrolitu, można równanie (6) zapisać w postaci:

$$\log \gamma_{o\pm} = \frac{\left(E_o^{(H_2O)} - E_o^{(r)}\right) nF}{2.303\,\nu\,RT} \tag{7}$$

W przypadku ogniw bez przenoszenia zawierających roztwór soli, względem jonów której są odwracalne elektrody ogniwa, różnica SEM ogniwa w wodzie i niewodnym rozpuszczalniku wyraża się wzorem:

$$E_o^{(H_2O)} - E_o^{(r)} = \frac{\sum \Delta G_h - \sum \Delta G_s}{nF} \tag{8}$$

gdzie ΔG_h i ΔG_s są odpowiednio entalpiami swobodnymi hydratacji i solwatacji jonów.

Po podstawieniu równania (8) do równania (7) otrzymamy:

$$\log \gamma_{o\pm} = \frac{\sum \Delta G_h - \sum \Delta G_s}{2.303\,\nu\,RT} \tag{9}$$

Z równania (9) wynika, że pierwotny efekt ośrodka w przypadku soli jest wyrażony przez różnicę entalpii swobodnych hydratacji i solwatacji jonów.

Dla wszystkich ogniw galwanicznych zbudowanych z elektrod odwracalnych względem kationu lub anionu, można standardową siłę elektromotoryczną zapisać w postaci sumy dwóch składowych:

$$E_o = const + \frac{\sum A_x}{nF} \tag{10}$$

z których pierwsza ($const$) zależy tylko od własności fazy stałej elektrody i rodzaju soli, natomiast druga zależy od własności rozpuszczalnika i jonów, a dokładniej, od sumy entalpii swobodnej solwatacji kationu i anionu. Swobodną entalpię solwatacji jonów przez cząsteczki rozpuszczalnika (A_x) , w roztworach o jednostkowej aktywności rozpatrywanej substancji, można opisać przybliżonym równaniem:

$$\sum A_x = \frac{z^2 e^2 N_o}{8\pi\varepsilon_o r}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{n_s \mu_d\, e\, z N_o}{4\pi\varepsilon_o \varepsilon r^2} \tag{11}$$

gdzie: z - ładunek jonu,

e - ładunek elementarny elektronu,

N_o - liczba Avogadro,

$\varepsilon_o, \varepsilon$ - przenikalność dielektryczna próżni i rozpuszczalnika,

n_s - liczba cząstek rozpuszczalnika solwatujących dany jon,

μ_d - moment dipolowy cząsteczek rozpuszczalnika,

r - promień solwatowanego jonu.

Pierwszy składnik powyższego równania uwzględnia udział bornowski w energii solwatacji, drugi - energię wszystkich rodzajów oddziaływań jonów z dipolowymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Wynika stąd, że wartości SEM ogniw bez przenoszenia oraz wartości standardowych potencjałów elektrody powinny być liniową funkcją odwrotności przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika ($1/\varepsilon$).

Dane doświadczalne wskazują, że niewiele układów spełnia powyższą zależność i to jeszcze najczęściej w ograniczonym zakresie przenikalności dielektrycznej. Głównymi przyczynami odstępstw od liniowej zależności są zmiany promieni jonowych spowodowane zmianami rodzaju rozpuszczalnika oraz nieuwzględnienie parametrów strukturalnych rozpuszczalnika.

Wpływ własności fizycznych rozpuszczalnika na stałą równowagi reakcji

Wpływ własności fizycznych rozpuszczalnika na stałą równowagi reakcji w nim zachodzącej można wytłumaczyć oddziaływaniami elektrostatycznymi. W większości przypadków, stałą równowagi procesów fizycznych w roztworach można opisać równaniem Borna:

$$\ln K = const + \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon(r_1 + r_2)kT} \tag{12}$$

gdzie: z_1, z_2 - ładunki jonów,

e - ładunek jednostkowy elektronu,

$\varepsilon_o, \varepsilon$ - przenikalność dielektryczna próżni i danego rozpuszczalnika,

$r_1 r_2$ - promienie jonów,

k - stała Boltzmana,

T - temperatura w skali bezwzględnej.

Z równania tego wynika, że najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na stałą równowagi są temperatura i przenikalność dielektryczna rozpuszczalnika.

W prostej reakcji kompleksowania:

$$M^{m+} + pL^{-} = \left[ML_p\right]^{(m-pl)+} \tag{13}$$

przy przejściu od jednego do drugiego rozpuszczalnika może się zmieniać skład jonu kompleksowego albo w wyniku wbudowywania się cząsteczek rozpuszczalnika do wewnętrznej strefy kompleksu:

$$\left[ML_p\right]^{(m-pl)+} + sS = \left[ML_{p-t}S_s\right]^{[m-l(p-t)]+} + tL^{-l} \tag{14}$$

albo w wyniku wymiany cząsteczek jednego rozpuszczalnika (S) przez cząsteczki drugiego rozpuszczalnika (R):

$$\left[ML_pS_s\right]^{(m-pl)+} + rR = \left[ML_pS_{s-q}R_r\right]^{(m-pl)+} + qS \tag{15}$$

Zastosowanie równania Borna do powyższego przypadku prowadzi do równania wiążącego stałą trwałości z przenikalnością dielektryczną rozpuszczalnika (ε), promieniem jego cząstki (r) i ze współczynnikami stechiometrycznymi równania reakcji kompleksowania (13):

$$RT \ln K_k = const + \frac{N_o e^2}{4\pi \varepsilon_o \varepsilon r_s}\left[\frac{z^2_{M^{m+}}}{r_{M^{m+}}} + \frac{p\, z^2_{L^{l-}}}{r_{L^{l-}}} - \frac{z^2_{ML_p}}{r_{ML_p}}\right] \qquad (16)$$

Zakładając, że wielkości promieni jonowych nie zmieniają się ze zmianą rozpuszczalnika można równanie (16) zapisać w uproszczonej postaci:

$$pK_k = const - \frac{B}{\varepsilon} \qquad (17)$$

co oznacza, że wartość $pK_k = -\log K_k$ jest liniową funkcją odwrotności przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika. Dane doświadczalne wskazują, że liniowa zależność $pK_k = f\left(\varepsilon^{-1}\right)$ jest dobrze spełniona w przypadku roztworów rozcieńczonych i dla rozpuszczalników wykazujących podobieństwo chemiczne.

W środowisku wodno-organicznym do opisu reakcji kompleksowania można zastosować równanie Irvinga i Rossottiego:

$$\log K_k^s - \log K_k^{H_2O} = \frac{x_S}{2.303RT}\left(l_{M^{m+}} + l_{L^{p-}} - l_{ML_p}\right) + \log \frac{\gamma_M^{H_2O}\gamma_L^{H_2O}}{\gamma_{ML_p}^{H_2O}} - \log \frac{\gamma_M^s \gamma_L^s}{\gamma_{ML_p}^s} \qquad (18)$$

gdzie: $K_k^s, K_k^{H_2O}$ - stałe trwałości w niewodnym rozpuszczalniku i w wodzie,

x_S - ułamek molowy rozpuszczalnika,

l_i - wielkości stałe dla jonów metalu, liganda i jonu kompleksowego,

$\gamma_i^s, \gamma_i^{H_2O}$ - współczynniki aktywności odpowiednich jonów w niewodnym rozpuszczalniku i w wodne.

Jeżeli w rozpuszczalniku niewodnym i w wodzie współczynniki aktywności jonów są bliskie jedności lub proporcjonalne do $\exp x_S$ to $\log K_k^s$ jest liniową funkcją ułamka molowego rozpuszczalnika S:

$$\log K_k^s = const + A x_S \qquad (19)$$

Zmiana rozpuszczalnika powoduje zmianę rozpuszczalności soli. W węglowodorach i ich chalogenopodobnych sole są z reguły najtrudniej rozpuszczalne, lepiej rozpuszczają się w alkoholach, amidach, nitropochodnych, sulfotlenkach, ketonach natomiast dużą rozpuszczalność zapewniają takie rozpuszczalniki jak węglan propylenu, N-metyloacetamid, N-metylopirolidon, sześciometylotrójamidofosforan. Izmajłow ze współpracownikami wyprowadził równanie wiążące rozpuszczalność soli polarnej w dwóch rozpuszczalnikach ze stosunkiem aktywności soli w tych rozpuszczalnikach i ich przenikalnościami dielektrycznymi:

$$\log \frac{R_1}{R_2} = \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_o kT} \sum_{i=1}^{2} \frac{1}{r_1} \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \qquad (20)$$

gdzie: R_1, R_2 - rozpuszczalność soli w jednym i drugim rozpuszczalniku,

γ_1, γ_2 - średnie współczynniki aktywności soli obliczone względem nieskończenie rozcieńczonego roztworu w danym rozpuszczalniku,

$\varepsilon_o, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ - przenikalność dielektryczna w próżni i w danym rozpuszczalniku,

r_i - średnia odległość między jonami w danym rozpuszczalniku.

Wprowadzając pewne założenia upraszczające można równanie (20) zapisać w postaci:

$$\log R = const + \frac{B}{\varepsilon} \qquad (21)$$

z którego wynika liniowa zależność logarytmu z rozpuszczalności (również logarytmu z iloczynu rozpuszczalności) od odwrotności przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika.

LITERATURA

1. Jakubowski B., Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej, PWN, W-wa 1962, str. 163-176.

2. Fiałkow J.J., Żytomirski A.N., Tarasenko J.A., Chemia fizyczna roztworów niewodnych, PWN, W-wa 1983, str. 90-92, 214-219, 276-282.

WYKONANIE

1. Przygotować dwie serie roztworów o składzie podanym w tabeli 1:

Tabela 1

Lp.	V [cm^3] 0.1 M $AgNO_3$ lub 0.1 M $Cu(NO_3)_2$	V [cm^3] Etanol lub Metanol	V [cm^3] H_2O
1	0.2	0	20
2	0.2	4	16
3	0.2	8	12
4	0.2	12	8
5	0.2	16	4
6	0.2	20	0

2. Zmiareczkować potencjometrycznie każdy z roztworów zawierających jony srebrowe roztworem KCl o stężeniu $2 \cdot 10^{-2}$ M, mierząc dokładnie wartość potencjału srebrowej elektrody jonoselektywnej przed miareczkowaniem. Jako elektrodę odniesienia zastosować elektrodę chlorosrebrową lub kalomelową wprowadzoną do roztworu przez klucz elektrolityczny wypełniony roztworem 1 M KNO_3.

3. Analogicznie jak w punkcie 2 zmiareczkować roztwory jonów miedziowych etylenodwuaminą o stężeniu około $4 \cdot 10^{-2}$ M, stosując miedziową elektrodę jonoselektywną jako elektrodę wskaźnikową.

4. Zmierzyć potencjał srebrowej elektrody jonoselektywnej w 10^{-2} molowym roztworze $AgNO_3$ i miedziowej elektrody jonoselektywnej w 10^{-2} molowym roztworze $Cu(NO_3)_2$, względem elektrody odniesienia.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć przybliżone wartości S dla srebrowej i miedziowej elektrody jonoselektywnej korzystając z wartości potencjałów elektrod zmierzonych w roztworach odpowiednich jonów o stężeniu 10^{-3} M i 10^{-2} M.

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\log \frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2}} \qquad (22)$$

W obliczeniach przyjąć wartości średnich współczynników aktywności podane w tabeli 2.

Tabela 2

Stężenie	γ_{AgNO_3}	$\gamma_{Cu(NO_3)_2}$
10^{-2}	0.9	0.72
10^{-3}	1	0.89

2. Korzystając z wartości potencjałów elektrod jonoselektywnych w roztworach wodno-alkoholowych bez dodatku substancji strącających lub kompleksujących, obliczyć zerowy współczynnik aktywności $AgNO_3$ i $Cu(NO_3)_2$ w każdym roztworze:

$$\log \gamma_{\pm}^{o} = \frac{E_{p,w} - E_{p,a}}{S} \qquad (23)$$

gdzie: $E_{pw}, E_{p,a}$ - potencjały początkowe elektrod jonoselektywnych w wodzie i mieszaninie wodno-alkoholowej,

S - nachylenie charakterystyki elektrody.

3. Wykreślić zależność $\log \gamma_{\pm}^{o}$ w funkcji odwrotności przenikalności dielektrycznej rozpuszcza1nika. Przenikalność dielektryczna mieszaniny wodno-alkoholowej jest w przybliżeniu liniową funkcją zawartości procentowej p (% obj.) alkoholu w roztworze:

ε = 78.4-0.45P dla metanolu (24)

ε = 78.4-0.59P dla etanolu (25)

4. Obliczyć z krzywych miareczkowania potencjały srebrowej elektrody jonoselektywnej przy stałym nadmiarze titranta a następnie obliczyć iloczyny rozpuszczalności AgCI w roztworach wodno-alkoholowych, korzystając z zależności:

$$\log(I_r)_a = \log(I_r)_w + \frac{E_a - \Delta E - E_w}{S} \qquad (26)$$

gdzie: $(I_r)_a, (I_r)_w$ - iloczyny rozpuszczalności AgCl w roztworze wodno-alkoholowym i w wodzie

E_a, E_w - wartości doświadczalne potencjałów, wyznaczone z krzywych miareczkowania,

$\Delta E = E_{p,a} - E_{p,w}$ - różnica potencjałów początkowych elektrody w roztworze wodno-alkoholowym i w roztworze wodnym.

5. Analogicznie obliczyć stałe kompleksowania jonów miedziowych etylenodwuaminą:

$$\log K_a = \log K_w - \frac{E_a - \Delta E - E_w}{S} \qquad (27)$$

gdzie: K_a, K_w - stałe kompleksowania w roztworze wodno-alkoholowym i wodnym.

6. Obliczyć zawartości procentowe alkoholu w roztworach, dla których liczono iloczyny rozpuszczalności i stałe kompleksowania a następnie z równania (24) lub (25) przenikalność dielektryczną.

7. Wykreślić zależność $\log(I_r)_a$ i $\log K_a$ w funkcji odwrotności przenika1ności dielektrycznej.

8. Przedyskutować otrzymane wyniki.