

## Potencjał membranowy i dyfuzyjny.

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z zagadnieniem równowagi termodynamicznej w układach roztworów jonów przedzielonych membraną selektywną, spiekami szklanymi oraz kluczem elektrolitycznym.

### Zakres wymaganych wiadomości:

Definicje: współczynnika dyfuzji, ruchliwości jonów, roztworów doskonałych, współczynnika aktywności, SEM ogniwa, potencjału chemicznego, elektrochemicznego, potencjału membranowego i dyfuzyjnego. Umiejętność opisu równowagi termodynamicznej w roztworach (szczególnie równowagi Donnana). Znajomość zasady działania klucza elektrolitycznego i elektrody chlorosrebrowej.

### Tabela wyników pomiarów

Stężenie roztworów NaCl [mol/dm <sup>3</sup> ]	Zawartość komór 1A, 1B, 1C 2A, 2B, 2C		U <sub>asym</sub> [V]	U <sub>A</sub> [V]	U <sub>B</sub> [V]	U <sub>C</sub> [V]	Temperatura [K]
Roztwór „A”	Roztwór „A” – komory: 1A, 1B, 1C	Elektrody chlorosrebrowe	X				
	Roztwór „B” – Komory: 2A, 2B, 2C	Elektrody odniesienia	X				
Roztwór „B”	(do pomiaru asymetrii elektrod roztwór „A” lub „B”)	Elektrody chlorosrebrowe		X	X	X	
		Elektrody odniesienia		X	X	X	

Materiały:

NaCl

KCl

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Aparatura:

#### Komory pomiarowe:

A) połączone membraną selektywnie przepuszczalną

B) połączone spiekami szklanymi

C) połączone kluczem elektrolitycznym.

3 kolby miarowe 500 cm<sup>3</sup>,

2 cylindry miarowe 100 cm<sup>3</sup>,

Termometr,

2 elektrody chlorosrebrowe (przewody w żółtej izolacji).

2 elektrody chlorosrebrowe nasycone (odniesienia), (przewody w czarnej izolacji),

Multimetr lub pH-METR N5123

Przebieg ćwiczenia:

1. Z butli zawierającej 5M roztwór NaCl odlać do zlewki około 12 cm<sup>3</sup> roztworu i przenieść za pomocą pipety 10cm<sup>3</sup> roztworu do czystej kolby miarowej o pojemności 500cm<sup>3</sup> oznaczonej literą „A”

Uwaga: roztworu nie wolno pobierać bezpośrednio z przygotowanej butli a nie wykorzystanego roztworu nie wolno przelewać z powrotem do butli.

2. Uzupelnic kolbę miarową wodą destylowaną do objętości 500cm<sup>3</sup> i obliczyć stężenie roztworu w kolbie „A”
3. Po wymieszaniu roztworu pobrać z kolby „A” za pomocą cylindra (o pojemności 50 cm<sup>3</sup>) 50 cm<sup>3</sup> roztworu NaCl i wprowadzić do drugiej kolby miarowej „B” również o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Uzupelnic kolbę wodą destylowaną do pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Obliczyć stężenie roztworu w kolbie „B”.
4. Zmierzyć temperaturę jednego z roztworów NaCl.
5. Wylać wodę z komór **A**, **B** oraz **C** przechylając komory. Nie rozkręcać komór. Komory należy bardzo starannie wypłukać wodą destylowaną posługując się strzykawką.
6. Wlać po 75 cm<sup>3</sup> roztworu NaCl o stężeniu 10<sup>-3</sup>M do części oznaczonych cyfrą **2** komór **A** oraz **C**.
7. Wlać po 75 cm<sup>3</sup> roztworu NaCl z kolby „A” do części oznaczonych cyfrą **1** komór **A** oraz **C**.
8. Komory **1B** i **2B** należy starać się napełnić jednocześnie wlewając po 75 cm<sup>3</sup> roztworów z kolby „A” do części oznaczonej **1** oraz z kolby „B” - do części oznaczonej **2**. Równoczesne napełnianie obu części komory **B**, przedzielonej spiekami szklanym, zmniejszą ilość roztworu przepływającego między komorami podczas równoczesnego napełniania.
9. Przygotować klucz elektrolityczny. Uciąć dwa paski bibuły o szerokości ok. 1 cm i długości 15 cm i zwinąć je w ciasne rulony. Jednym rulonem zatkać wylot wężyka igielitowego. Następnie wlać do wężyka nasycony roztwór NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Zatkać drugi koniec wężyka drugim rulonem. **Uwaga wewnątrz wężyka nie może być baniek powietrza.** Tak przygotowany klucz elektrolityczny przepłukać z zewnątrz wodą destylowaną i włożyć do dwóch otworów bliższych przegrody oddzielającej części **1** i **2** komory **C**.
10. Włączyć do sieci 230V zasilacz pH-METRu N5123.
11. Złączyć wtyki przewodów elektrod z wtykami przewodu podłączonego do pH-METRu N5123.  
PH-Metr N5123 jest przyrządem analogowym, którego wskazówka może wychylać się tylko w prawo, co następuje gdy czerwona końcówka przewodu wychodzącego z miernika ma potencjał wyższy od potencjału końcówki zielonej (gdy przełącznik polaryzacji jest wciśnięty). Gdy wskazówka wychyla się w lewo należy zmienić połączenie przewodów elektrod z przewodami miernika (czerwone końcówki miernika połączyć z zielonymi końcówkami elektrod) a odczytaną wartość napięcia należy zapisać ze znakiem „-”). Zmiana połączeń przewodów może być zastąpiona wyciśnięciem klawisza polaryzacji miernika.
12. Wybrać zakres 280mV pokrętle miernika.
13. Przepłukać obie elektrody chlorosrebrne (żółte przewody) w zlewce z wodą destylowaną. Krople wody zatrzymujące się na osłonie elektrod usunąć przytykając bibułę.
14. Wykonać pomiar napięć wkładając elektrody chlorosrebrne (żółte przewody) do otworów w częściach „1” i „2” komór **A**, **B** i **C**.

**Uwaga: między poszczególnymi pomiarami pokrętko powinno być ustawione w pozycji oznaczonej literą T.**

15. Wyjąć z kolb stożkowych elektrody chlorosrebrowe odniesienia (czarne przewody) i przepłukać w wodzie destylowanej. Nie osuszać elektrod bibułą.
16. Wykonać analogicznie pomiary w komorach **A**, **B** oraz **C** za pomocą elektrod chlorosrebrowych odniesienia (nasycone) (czarne przewody).
17. Włożyć obie elektrody chlorosrebrowe do roztworu NaCl w zlewce o pojemności 50 cm<sup>3</sup> i odczytać różnicę napięć wynikającą z budowy elektrod. Wartość tą należy odejmować od wartości następných pomiarów. (uwaga na znak)
18. Analogicznie postąpić z elektrodami chlorosrebrowymi odniesienia (czarne przewody).
19. Po zakończeniu pomiarów elektrody należy przepłukać wodą destylowaną.
20. Elektrody chlorosrebrowe odniesienia (czarne przewody) włożyć do przygotowanych kolb stożkowych.
21. Wylać zawartość z wszystkich komór (nie rozkręcając ich)

**Po zakończeniu pomiarów do wszystkich komór A, B i C (do obu ich części) wlać po 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej.**

**(Uwaga: w komorze A jest membrana, która nie może się wysuszyć).**

### **Opracowanie wyników.**

W oparciu o wzór Hendersona wyliczyć wartość potencjału dyfuzyjnego ( $E_{dyf}$ ), przyjmując następujące wartości ruchliwości jonów Na<sup>+</sup> oraz Cl<sup>-</sup>

$$u_{Na} = 5,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$u_{Cl} = 7,91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

oraz przyjmując, że współczynniki aktywności przyjmują wartość 1.

$$E_{dyf} = - \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Wyliczoną wartość potencjału dyfuzyjnego (jest to różnica potencjałów elektrycznych) porównać z wartością wyznaczoną w oparciu o pomiary napięć w komorach **C** i **B** (którą parą elektrod?). Dla komory **B** wartość różnicy potencjałów elektrycznych wynosi:

$$E_B = E_{Nernsta} + E_{dyf} = - \frac{2u_+}{u_+ + u_-} \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c_2}{c_1},$$

napięcie Nernsta ( $E_{Nernsta}$ ) między elektrodami chlorosrebrowymi włożonymi do komór 1C i 2C określone jest równaniem Nernsta:

$$E_{Nernsta} = - \frac{RT}{z_{Cl}F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Potencjał membranowy ( $E_m$ ) mierzony w komorze **A** jest równy różnicy potencjałów elektrycznych  $\varphi_2$  i  $\varphi_1$

$$E_m = \varphi_2 - \varphi_1 = - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_{i2}}{c_{i1}}, \text{ gdzie indeks „i” dotyczy jonu przepuszczanego przez membranę.}$$

Na podstawie wyników pomiarów wywnioskować rodzaj wybiórczej przepuszczalności membrany dzielącej komory **A** (anionoprzepuszczalna czy kationoprzepuszczalna?)  
Uzasadnić wyniki pomiarów obiema parami elektrod zanurzonych do komór **A**, **B** oraz **C**.  
Przeprowadzić rachunek błędów uwzględniając niepewność pomiaru temperatury oraz wyznaczenia stężenia roztworów.

Literatura:

Biofizyka (red F. Jaroszyk) PZWL, Warszawa 2007

A. Olszowski, Doświadczenia fizykochemiczne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004

Opracował dr hab. Krystian Kubica