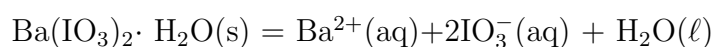


OPLØSELIGHEDSPRODUKT

Formål

Opløseligheden af $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i rent vand og i vand tilsat forskellige andre salte bestemmes ved hjælp af redoxtitreringer. Af resultaterne skal du beregne ligevægtskonstanten K^0 for reaktionen



Litteratur

PWA Peter W. Atkins: Physical Chemistry, Eighth edition
Oxford University Press 2006, Sec.5.9

Sikkerhed

Bariumsalte er i almindelighed giftige. Læs den fremlagte arbejdspladsanvisning. Brug handsker ved håndtering af fast bariumjodat.

Teori

Da de opløsninger der anvendes ved øvelsen er ret fortyndede, kan vi tillade os at sætte $a_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 1$. Når reaktionen er kommet i ligevægt, gælder massevirkningsloven

$$a_{\text{Ba}^{2+}(\text{aq})} a_{\text{IO}_3^-(\text{aq})}^2 = K^\ominus \quad (1)$$

Ved en given temperatur har ligevægtskonstanten $K^\ominus$ en ganske bestemt værdi uafhængigt af, hvad den vandige opløsning i øvrigt måtte indeholde, så længe approximationen $a_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 1$ holder.

I den fysiske kemi bringes aktiviteten a_J af et stof J der befinder sig i en fortyndet vandig opløsning, normalt i forbindelse med dets molalitet m_J . Se for eksempel PWA: Illustration 5.4. I denne øvelse etablerer vi af praktiske grunde forbindelsen til koncentrationen af J d.v.s. $c_J = [\text{J}]$. I 1dm^3 af den mættede opløsning vil der være tæt på 1kg H_2O . Værdien af den resulterende ligevægtskonstant bliver derfor kun i ringe grad påvirket af dette skift. I Lign.1 indføres altså:

$$a_{\text{Ba}^{2+}(\text{aq})} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{c^\ominus} \gamma_\pm \quad \text{og} \quad a_{\text{IO}_3^-(\text{aq})} = \frac{[\text{IO}_3^-]}{c^\ominus} \gamma_\pm \quad (2)$$

hvor $\gamma_{\pm}$ er ionparrets middelaktivitetskoefficient i den aktuelle opløsning, og hvor $c^{\ominus} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Lign.2 kan nu omskrives til

$$\frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]\gamma_{\pm}^3}{c^{\ominus 3}} = K^{\ominus} \quad (3)$$

Hvis vi her indfører opløselighedsproduktet $L = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2$, og derpå tager titalslogaritmen på begge sider får vi

$$\log \frac{L}{c^{\ominus 3}} + 3 \log \gamma_{\pm} = \log K^{\ominus} \quad (4)$$

Når der anvendes koncentrationer, er opløsningens ionstyrke defineret

$$I = \frac{1}{2} \sum_J [\text{J}] z_J^2 \quad (5)$$

hvor summationen løber over samtlige ionarter, der befinder sig i opløsningen. z_J betegner ladningstallet for ionarten J. Hvis ionstyrken er mindre end cirka 10^{-2} mol/L , vil middelaktivitetskoefficienten $\gamma_{\pm}$ som funktion af I kunne beskrives ved Güntelbergs formel

$$\log \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/c^{\ominus}}} \quad (6)$$

som er den analoge til PWA 5.72 med $B = 1$ og $C = 0$. z_+ betyder den positive ions ladningstal, og z_- den negative ions ladningstal. For bariumiodat er således $z_+ = 2$ og $z_- = -1$. Faktoren A er en funktion af solventets dielektricitetskonstant og temperaturen. Det er altså en størrelse der er uafhængig af opløsningens sammensætning. Når solventet er vand ved 25° værdien $0.509 \text{ dm}^{\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}}$.

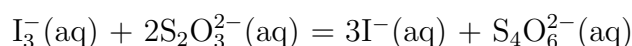
Ved at indsætte Lign.6 i Lign.4 ser man, at hvis de målte værdier af $\log L$ afbildes som funktion af $\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/c^{\ominus}}}$, bør en kurve trukket gennem de fremkomne punkter nærme sig en ret linie med hældningskoefficienten $6A$ for $\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/c^{\ominus}}} \rightarrow 0$. Liniens afskæring på ordinataksen giver værdien af $\log K^{\ominus}$ og dermed den ønskede ligevægtskonstant. Anfør på grafen resultaterne for $K^{\ominus}$ og A .

Bestemmelse af stofmængden af IO_3^- i en opløsning

Når man i en neutral opløsning, der indeholder iodat IO_3^- , sætter et overskud af iodid I^- samt stærk syre, vil iodidionerne reducere iodationerne til frit iod I_2 .



Den samlede stofmængde af fast og opløst iod kan derefter titreres med natriumthiosulfat.



Henimod slutningen af titreringen tilsættes stivelse, hvorved opløsningen farves stærkt blå på grund af dannelse af et iodstivelseskomplex. Når den blå farve netop forsvinder, er det tegn på, at al iod er blevet omsat. Forbruget af natriumthiosulfatopløsning må derfor være proportionalt med den oprindelige stofmængde iodat.

Eksperimentelt

Øvelsens første fase drejer sig om at sætte fast bariumiodat til henholdsvis

1. 100mL vand
2. 100mL af en opløsning af 0.0050 M NaCl i vand.
3. 100mL af en opløsning af 0.020 M NaCl i vand.
4. 100mL af en opløsning af 0.020 M MgCl₂ i vand.
5. 500mL af en opløsning af 0.0040 M BaCl₂ i vand.
6. 500mL af en opløsning af 0.020 M BaCl₂ i vand.

I hver af de fire 100mL flasker afvejes cirka 0.25g finkornet Ba(IO₃)₂·H₂O, og i begge 500 mL flaskerne afvejes cirka 0.50g. De fem opløsninger fremstilles ved nøjagtig fortynding af 0.1 M stamopløsninger.

Før flaskerne lukkes, forsynes de med en omrørermagnet og en rød blyring. De anbringes i termostat-omrørebadet ved 25°C. Omrørerne skal køre i 20 minutter med moderat hastighed. Dernæst skal flaskerne stå i badet i mindst 30 minutter, før der afpipetteres prøver.

Ventetiden kan med fordel anvendes til indstilling af natriumthiosulfatopløsningen, der har en styrke på ca 0.05 M. Mellem 0.12g og 0.15g natriumiodat afvejes nøjagtigtpå en analysevægt og anbringes i en målekolbe, der efter omrystning fyldes op til 100mL med ionbyttet vand. Herfra oversøres med pipette 20mL til en titrerkolbe, hvorpå der tilsættes 5 mL 4M saltsyre og ca 1g kaliumiodid. Der titreres nu med natriumthiosulfatopløsningen, og når iodfarven er blevet svag, tilsættes der cirka 2mL 1% stivelsesopløsning,, Der fortsættes som forklaret i afsnittet "Bestemmelse af stofmængden af IO₃⁻ i en opløsning". Indstillingen baseres på to sådanne titreringer.

Fra hver af opløsningerne i flaske 1-4 skal der nu med pipette udtages to prøver på 30mL, uden bundfald, og fra opløsningerne i flaske 5 og 6 tilsvarende to prøver på 100mL. Skulle der komme for meget i pipetten, hældes overskuddet ud i et spildglas, hvis du nemlig lod det løbe tilbage i flasken, vil der let hvirvles bundfald op. Hver af de 6 · 2 prøver titreres derefter med natriumthiosulfatopløsning ganske som beskrevet ovenfor.

Vigtigt! Inden opløsningerne kasseres, skal man for hver af de 6 dobbeltbestemmelser kontrollere, at der er rimelig god overensstemmelse mellem de to titrerresultater.

Til slut vaskes og skylles glasapparatet. Rester, der indeholder bariumioner, hældes i en særlig affaldsdunk.

Databehandling

Rapporten skal vise beregninger og resultater fra indstillingen med natriumthiosulfatopløsningen. Den skal desuden indeholde et skema med en række for hver af flaskerne 1-6. Der skal

være en kolonne med a) flaskens nummer, b) flaskens volumen, c) forbruget af natriumthio-sulfatopløsning, d) koncentrationen af IO_3^- i flasken, e) totalkoncentrationen af Ba^{2+} i flasken, f) opløselighedsproduktet L , og g) opløsningens ionstyrke I . De seks forskellige $\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I/c^\ominus}}, \log \frac{L}{c^{\ominus 3}}\right)$ punkter skal derpå indtegnes i et koordinatsystem. Som beskrevet sidst i afsnittet "Teori" indtegnes den bedst mulige rette linie og $K^\ominus$ bestemmes.

Supplerende spørgsmål

I Physical Chemistry Reference Data **11** (1982) Supp.No.2 findes følgende termodynamiske data gældende ved $T = 298.15\text{K}$

J	$\frac{\Delta_f H_f^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_f^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_f^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1322.1	-1104.0	297
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})(\text{s})$	-537.64	-560.77	9.6
$\text{IO}_3^-(\text{aq})$	-221.3	-128.0	118.4
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-285.830	-237.129	69.91

1. Beregn ligevægtskonstanten $K^\ominus$ ud fra ovenstående data og sammenlign med øvelsens resultat.
2. Sammenlign Debye-Hückel teoriens værdi for A med øvelsens resultat.
3. I hvilken retning påvirkes opløseligheden af $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ hvis den vandige opløsning i forvejen indeholder Ba^{2+} ioner?
Denne effekt kaldes undertiden fællesioneffekten.
4. I hvilken retning påvirkes opløseligheden af $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, hvis den vandige opløsning i forvejen indeholder andre ioner end de, der stammer fra det tungtopløselige stof? Denne effekt kaldes undertiden salteffekten