

Pomiary potencjału dyfuzyjnego i błonowego**1. CEL ĆWICZENIA**

Pomiar potencjału dyfuzyjnego roztworów o różnych stężeniach jonów oddzielonych membranami: półprzepuszczalną i jonoselektywną w funkcji ich stężenia. Wykorzystanie równania Nernsta do wyznaczenia liczby przenoszenia poszczególnych jonów.

**2. ZAKRES WYMAGANYCH WIADOMOŚCI I UMIEJĘTNOŚCI:**

- Równanie Nernsta,
- Liczba przenoszenia,
- Ruchliwość jonów,
- Potencjał dyfuzyjny,
- Potencjał błonowy,
- Potencjał asymetrii.

**3. WYKONANIE ĆWICZENIA:****Uwagi ogólne:**

- Nieużywane elektrody powinny zostać przemyte wodą destylowaną i przechowywane w roztworach dla nich przeznaczonych.
- Elektrody przepłucz wodą destylowaną i delikatnie osusz ręcznikiem papierowym przed każdym pomiarem.
- Elektrody do pomiaru powinny zostać zamontowane na przeznaczonych dla nich stojakach.
- Ustaw zakres pomiarowy 200 mV (V DC) na multimetrze cyfrowym. Podłącz elektrodę, która ma być zanurzana w roztworze o względnie niższym stężeniu z wejściem uziemienia multimetru.
- Jeśli wynik wskazywany przez multimetr jest dodatni oznacza to, że potencjał w komorze, do której doprowadzona jest elektroda podłączona do wejścia COM, jest mniejszy niż w drugiej komorze.
- Membrana jonoselektywna nie może wyschnąć, dlatego, gdy nie jest używana, musi być przechowywana w wodzie destylowanej!

**Pomiar potencjału asymetrii elektrod odniesienia:**

Przygotować 100 ml 0,1 M roztworu KCl. W celu pomiaru potencjału asymetrii dwie zlewki o pojemności 100 ml napełnić ok. 50 ml 0,1 M roztworem KCl. Elektrody przepłukać wodą destylowaną, osuszyć delikatnie ręcznikiem papierowym i umieścić w obu zlewkach. Potencjał asymetrii nie powinien przekraczać wartości  $\pm 0,1$  mV. Pomiar powtórzyć 3-krotnie.

Pomiary potencjału dyfuzyjnego i błonowego**Pomiar potencjału na membranie jonoselektywnej:**

Zamontować membranę jonoselektywną w komorze pomiarowej oznaczonej literą A. Należy odkręcić śruby trzymające dwie części komory i umieścić membranę pomiędzy uszczelkami typu O-ring. Membranę jonoselektywną należy dokładnie wypłukać pod kranem z wodą destylowaną. W przypadku wątpliwości związanych z montowaniem membrany należy zgłosić się do prowadzącego zajęcia. Przygotować 50 ml 0,01 M i 50 ml 0,001 M KCl. Napełnić komorę A1 50 ml 0,01 M roztworu KCl. Do komory A2 wlać 45 ml 0,001 M roztworu KCl. Wymieszać zawartość komory przechylając ją kilkakrotnie uważając, aby nie wylać roztworów. Do obu komór włożyć elektrody. Połączyć elektrodę znajdującą się w komorze A1 (roztwór 0,01 M) z wejściem uziemienia multimetru, a drugą elektrodę z wejściem INPUT. Zwiększać stężenie roztworu w komorze A2 (stężenie początkowe 0,001 M) poprzez dodawanie niewielkich ilości roztworu 1 M KCl. Objętości 1 M KCl, jakie należy dodawać w poszczególnych krokach znajdują się w tabeli 1. Po każdorazowym dodaniu roztworu 1 M KCl wymieszać zawartość komór. Po wymieszaniu odczytać wskazanie multimetru i zanotować wartość. Zanotować wskazania multimetru po upływie 30 i 60 sekund od pierwszego pomiaru.

*Tabela 3.1: Objętości 1M KCl dodawane do komory A2 w poszczególnych krokach.*

Nr pomiaru	Objętość dodawanego 1M KCl [ml]	Sumaryczna objętość 1M KCl [ml]
1	0	0
2	0,05	0,05
3	0,05	0,1
4	0,1	0,2
5	0,1	0,3
6	0,1	0,4
7	0,1	0,5
8	0,1	0,6
9	0,1	0,7
10	0,05	0,75
11	0,05	0,8

**Pomiar potencjału na spieku szklanym:**

W celu pomiaru potencjału na spieku szklanym do dwóch komór osmotycznych B1 i B2 należy wlewać po 50 ml roztworów HCl, KCl i NaCl o zadanych stężeniach. Każdemu roztworowi o określonym stężeniu przypisano numery od 1 do 9. W tabeli 3.2 zamieszczone zostały objętości poszczególnych substancji, z których należy sporządzić zadane roztwory. W tabeli 3.3 znajdują się stężenia kolejnych roztworów, które należy umieszczać w komorach B1 i B2. Roztwór, który ma zostać wiany do komory B1 przygotować wlewając do cylindra miarowego o pojemności 50 ml określoną objętość stężonego roztworu HCl, KCl lub NaCl i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 50 ml. Analogicznie przygotować roztwór, który ma zostać wiany do komory B2. Używając dwóch zlewek i lejków napełnić komory osmotyczne B1 i B2 możliwie jednocześnie. Połączyć elektrodę zanurzoną w komorze B1 z wejściem uziemienia

Pomiary potencjału dyfuzyjnego i błonowego

multimetru, a drugą elektrodę z wejściem INPUT. Powtórzyć procedurę dla wszystkich roztworów z tabeli 3. Zanotować wskazania multimetru.

**Po każdym pomiarze roztwory należy wylać i przepłukać komory, zlewki i cylindry wodą destylowaną.**

*Tabela 3.2: Objętości potrzebne do sporządzenia roztworów HCl, KCl i NaCl o zadanych stężeniach.*

Lp.	Stężenie [M]	Objętość 0,1M HCl, 1M KCl lub 1M NaCl [ml]	Objętość całkowita [ml]
<b>Roztwory HCl</b>			
1	0,1	50	50
2	0,05	25	
3	0,02	10	
4	0,01	5	
5	0,005	2,5	
6	0,002	1	
7	0,001	4	400
<b>Roztwory KCl</b>			
8	0,001	0,05	50
<b>Roztwory NaCl</b>			
9	0,001	0,05	50

*Tabela 3.3: Zestawienie wartości stężeń roztworów HCl, KCl i NaCl, które należy umieszczać w komorach osmotycznych.*

Lp. roztworów z tabeli 3	Komora B1 Stężenie [M]	Komora B2 Stężenie [M]
<b>Roztwory HCl</b>		
7 i 6	0,001	0,002
7 i 5	0,001	0,005
7 i 4	0,001	0,01
7 i 3	0,001	0,02
7 i 2	0,001	0,05
7 i 1	0,001	0,1
<b>Roztwory KCl</b>		
8	0,001	1
<b>Roztwory NaCl</b>		
9	0,001	1

Pomiary potencjału dyfuzyjnego i błonowego

## 4. OPRACOWANIE WYNIKÓW:

Różnica potencjałów występuje zarówno pomiędzy metalowymi elektrodami jak i pomiędzy różnymi roztworami. Jeśli nie ma granicy faz pomiędzy nimi, tworzy się potencjał dyfuzyjny. Jeśli pomiędzy roztworami znajduje się membrana powstaje potencjał dyfuzyjny lub potencjał Donnana w zależności od właściwości membrany. Zgodnie z równaniem Nernsta wartość napięcia w ogniwie składającym się z dwóch podobnych elektrod różniących się jedynie aktywnością jonów (ogniwo stężeniowe) wynosi

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (1)$$

gdzie  $a_1, a_2$  - aktywność jonów w półogniwach.

Taki rodzaj ogniw występuje, gdy roztwory przedzielone są półprzepuszczalną membraną. Różnica potencjałów może być mierzona za pomocą elektrod odniesienia. Półprzepuszczalna membrana (np. spiek szklany) pozwala na przechodzenie zarówno kationów jak i anionów. Różnica potencjałów będzie obserwowana nie w warunkach równowagi, ale w czasie trwania rozdziału ładunków, który wynika z różnych prędkości dyfuzji dla poszczególnych jonów. W procesie tym szybciej dyfundujące jony będą spowalniane przez swój ładunek, natomiast jony wolniejsze będą przyspieszane.

Liczba przenoszenia anionów  $t_-$  lub kationów  $t_+$  wyznaczana jest na podstawie prędkości anionów i kationów ( $v_+, v_-$ ) z zależności:

$$t_{\pm} = \frac{v_{\pm}}{v_+ + v_-}. \quad (2)$$

Prawdziwa jest również przedstawiona poniżej zależność dla sumy liczb przenoszenia,

$$t_+ + t_- = 1. \quad (3)$$

Potencjał dyfuzyjny  $\Delta\varphi_D$  na membranie może być wyznaczony analogicznie do równania (1) przy uwzględnieniu liczb przenoszenia:

$$\Delta\varphi_D = (t_- - t_+) \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$

Znak potencjału dyfuzyjnego zależy od tego, który typ jonów ma większą prędkość.

W przypadku membrany jonoprzepuszczalnej nie zachodzi przenoszenie ładunku ujemnego ( $t_- = 0$ ) lub dodatniego ( $t_+ = 0$ ). Dlatego na podstawie zależności (3) i (4) dla membrany jonoprzepuszczalnej prawdziwa jest równość:

$$\Delta\varphi_D = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (5)$$

Różnicę potencjałów elektrolitów o różnych stężeniach przedzielonych błoną jonoselektywną nazywa się potencjałem błonowym (lub transmembranowym).

W roztworach o różnych stężeniach oddzielonych spiekem szklany, który jest przepuszczalny dla kationów i anionów, stosunek stężeń jak i potencjał dyfuzyjny zmienia się w czasie. W przypadku membrany jonoselektywnej potencjał dyfuzyjny tworzy się poprzez dyfuzję tylko jednego rodzaju jonów.

Rysunek 4.1 przedstawia zależność potencjału dyfuzyjnego od logarytmu stosunku aktywności jonów. Aktywności jonów zostały wyznaczone na podstawie współczynników aktywności  $f$  zamieszczonych w tabeli 4 ( $a = f \cdot c$ ). Nachylenie  $m$  linii prostej  $y = mx + y_0$  odpowiada

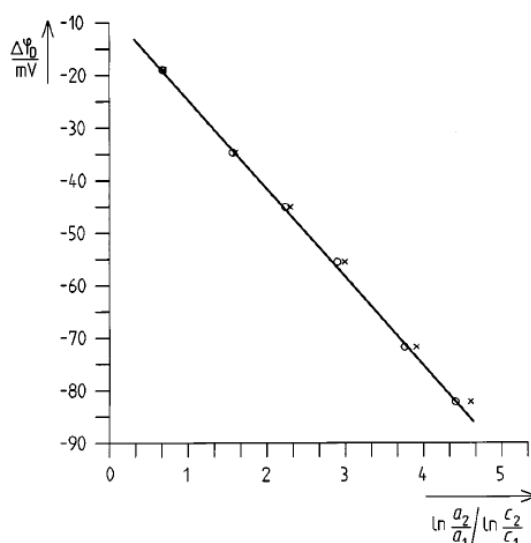
Pomiary potencjału dyfuzyjnego i błonowego

części równania (4)  $(t_- - t_+) \frac{RT}{zF}$ . Wyraz wolny  $y_0$  równania prostej zawiera informacje o potencjale asymetrii elektrod odniesienia oraz o błędzie rozcieńczenia.

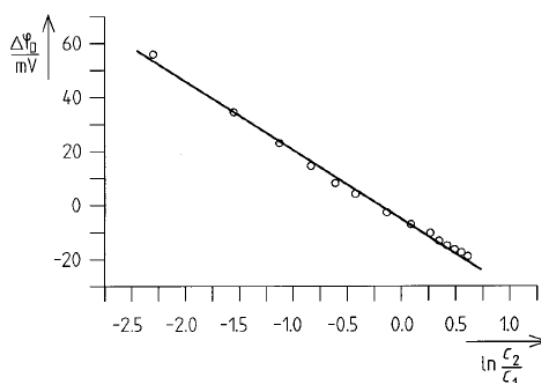
Z zależności (3) i (4) oraz z nachylenia  $m$  prostej mogą być wyznaczone liczby przenoszenia:

$$t_{\pm} = \frac{1}{2} \left( 1 \mp m \cdot \frac{zF}{RT} \right). \quad (6)$$

Na rysunku 4.2 znajduje się zależność potencjału dyfuzyjnego od logarytmu stosunku stężeń. Nachylenie  $m$  linii regresji odpowiada wartości  $-\frac{RT}{zF}$  z równania (5).



Rysunek 4.1: Potencjał dyfuzyjny  $\Delta\varphi_D$  dla roztworu HCl w funkcji  $\ln a_2/a_1$  (o) oraz  $\ln c_2/c_1$  (x) (spiek szklany)



Rysunek 4.2: Potencjał dyfuzyjny  $\Delta\varphi_D$  dla roztworu KCl w funkcji  $\ln c_2/c_1$  (membrana jonoselektywna)

### Spiek szklany

Wyznaczyć stężenie KCl w komorze A2 po każdorazowym dodaniu zadanej objętości jego roztworu (na podstawie tabeli 1). Z nachylenia  $m$  linii regresji zależności  $\Delta\varphi_D(\ln \frac{a_2}{a_1})$  lub  $\Delta\varphi_D(\ln \frac{c_2}{c_1})$  dla HCl wyznaczyć liczbę przenoszenia dla kationów i anionów zgodnie z równaniem (6) korzystając z wartości współczynników aktywności zamieszczonych w tabeli

Pomiary potencjału dyfuzyjnego i błonowego

4.1. Korzystając ze współczynników aktywności (tabela 4), równania (4) oraz znajomości potencjału dyfuzyjnego wyznaczyć liczby przenoszenia dla NaCl i KCl. Jak różnią się wyznaczone liczby przenoszenia? Dlaczego wartości są od siebie inne? Jak wyniki pasują do wielkości literaturowych?

Tabela 4.1: Współczynniki aktywności  $f$ 

Stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]	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	0,8090	0,6644	0,6110

**Membrana jonoselektywna**

Wyznaczyć nachylenie linii regresji zależności  $\Delta\varphi_D(\ln \frac{c_2}{c_1})$  dla roztworu KCl i porównaj z wartością teoretyczną. Jeśli wartości znacznie odbiegają od siebie wyjaśnić, co może być tego przyczyną. Dla którego rodzaju jonów (aniony, kationy) jest przepuszczalna badana membrana? Odpowiedź uzasadnij.

Literatura:

K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007

Opracowała:

mgr inż. Daria Głogocka