Współczynnik podziału słabego kwasu pomiędzy fazą wodną a organiczną.

Rozważając układ izotermiczno-izobaryczny złożony z dwóch praktycznie nie mieszających się cieczy 1 i 2 otrzymany układ 2-fazowy ciekły, a wytworzone fazy nazwać można fazą I i II.

Faza I jest nasyconym roztworem składnika 2 w 1, faza II jest nasyconym roztworem składnika 1 w 2. Wprowadzając do jednej z tych faz substancję 3 (słaby kwas organiczny) rozpocznie się proces przenoszenia przez granicę faz substancji 3. Proces ten będzie trwał do chwili ustalenia się równowagi termodynamicznej. Zgodnie z zasadą termodynamiki dla układów wielofazowych w stanie równowagi potencjały chemiczne składnika 3 muszą być jednakowe dla obu faz.

$\mu_I^{(3)} = \mu_{II}^{(3)}$- standardowe potencjały chemiczne składnika 3 w fazach I i II

a zatem

$\mu_I^{(3)\varnothing} + RT \ln a_I^{(3)} = \mu_{II}^{(3)\varnothing} + RT \ln a_{II}^{(3)}$- $a_I^{(3)}$, $a_{II}^{(3)}$ odpowiednia aktywność składnika 3 w fazach I, II

$$\frac{a_I^{(3)}}{a_{II}^{(3)}} = \frac{c_I^{(3)}\gamma_I^{(3)}}{c_{II}^{(3)}\gamma_{II}^{(3)}} = \exp\frac{\mu_{II}^{(3)\varnothing} - \mu_I^{(3)\varnothing}}{RT} = K_a$$

Stan standardowy wybrano tak, że współczynniki aktywności są równe jedności w roztworach nieskończenie rozcieńczonych.

Dla realnych stężeń określa się tzw. współczynnik podziału Nernsta wyrażany przy pomocy stężeń

$$K_N = \frac{c_I^{(3)}}{c_{II}^{(3)}}$$

Współczynnik podziału Nernsta jest to stosunek składnika występującego w obu fazach w postaci cząsteczek jednego typu.

Tak zdefiniowany współczynnik podziału zmienia się ze stężeniem dlatego, że roztwory nie są doskonałe.

Rozważmy przypadek, gdy składnik 3 jest w fazie I częściowo zdysocjowany, a w fazie II częściowo zasocjowany

a) faza I (wodna)

$[HA]_I \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$K_{dysocjacji} = \frac{[HA]_I \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c_I \alpha^2}{1-\alpha}$ - α - stopień dysocjacji

c_I – całkowite stężenie składnika 3 w fazie wodnej

b) faza II (organiczna)

$2[HA]_{II} = [(HA)_2]_{II}$

$$K_{dim} = \frac{[(HA)_2]_{II}}{[HA]_{II}^2} \Rightarrow [(HA)_2]_{II} = K_{dim}[HA]_{II}^2$$

całkowite stężenie składników 3 w fazie II organicznej wynosi:

$$c_{II} = [HA]_{II} + 2[(HA)_2]_{II}$$

zatem

$$\frac{c_{II}}{c_I(1-\alpha)} = \frac{1}{K_N} + 2K_{dim}\frac{(1-\alpha)c_+^-}{K_N^2}$$

Składnikiem ulegającym podziałowi między fazę wodną a organiczną jest monomer HA, dla którego stała podziału równa się:

$$K_N = \frac{[HA]_I}{[HA]_{II}}\frac{(f.wodna)}{(f.organ.)}$$

Znając stopień dysocjacji α można z wykresu zależności $\frac{c_{II}}{c_I(1-\alpha)}$ w funkcji c_I odczytać zarówno stałą dimeryzacji K_{dim}, jak i współczynnik podziału Nernsta

Zadanie do wykonania

kwas benzoesowy – woda – ksylen lub **jod – woda – CCl_4**

Na podstawie miareczkowania kwasu w fazie ksylenowej wyznaczyć graficznie współczynnik podziału kwasu między fazą wodną a ksylenową oraz stałą równowagi asocjacji kwasu w fazie ksylenowej.

Grupa 21 kwas benzoesowy - woda - ksylen

Zespoły nr 1 i 2	naważki kwasu benzoesowego do 0,1 i od 0,3g
3 i 4	od 0,1 - 0,2 i od 0,4
5 i 6	od 0,2 0,3 i do 0,1
7 i 8	od 0,3 0,4 i do 0,1
9 i 10	dowolnie w granicach 0,1 - 0,4

Grupa 22 kwas benzoesowy - woda - ksylen

Zespoły nr 1 i 2	naważki	około	0,05	0,2	0,3
3 i 4	"	"	0,1	0,15	0,2
5 i 6	"	"	0,1	0,2	0,4
7 i 8	"	"	0,15	0,25	0,3
9 i 10	"	"	0,1	0,3	0,5

Grupa 23 kwas benzoesowy - woda - ksylen

Zespoły nr 1 i 2	naważki	około	0,05	0,1	0,15
3 i 4	"	"	0,15	0,20	0,25
5 i 6	"	"	0,25	0,30	0,35
7 i 8	"	"	0,40	0,45	0,50
9 i 10	dowolnie w granicach 0,05 - 0,5				

Aparatura, szkło i odczynniki

rozdzielacze, naczyńka wagowe, pipety, biureta, kolbki stożkowe, łaźnia wodna lub czasza grzewcza

kwas: octowy, benzoesowy, ksylen, fenoftaleina, NaOH, CCl_4, $Na_2S_2O_3$

Sposób wykonania (na przykładzie kwasu benzoesowego)

Na wadze analitycznej odważać w naczyńkach wagowych 3 próbki od 0,02 do 0,5 g kwasu benzoesowego.

Wsypać je do kolbek Erlenmayer'a, do każdej wlać 25 cm^3 ksylenu. Po rozpuszczeniu kwasu benzoesowego w ksylenie przelać zawartość kolbek do rozdzielaczy i do każdego z nich wlać 35 cm^3 wody. Wytrząsać około 10 minut. z każdej fazy ksylenowej pobrać 2-krotnie 2 cm^3 roztworu, dodać 25 cm^3 wody, odparować ksylen na łaźni wodnej lub czaszy i miareczkować na gorąco 0,01 M NaOH lub 0,1 M NaOH wobec fenoftaleiny. Identycznie postąpić z fazą wodną z tą różnicą, że pobrać 5 cm^3 roztworu wodnego i miareczkować na gorąco.

Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli.

Naważki kwasu	c_I	c_{II}	$c_I(1-\alpha)$	$\frac{c_{II}}{c_I}$	$\frac{c_{II}}{c_I(1-\alpha)}$

Stała dysocjacji kwasu benzoesowego w temp. 20° C $K_{dys} = 6,40\ 10^{-5}$

Opracowanie wyników

Współczynnik podziału Nernsta K_N kwasu benzoesowego pomiędzy wodę i ksylen oraz wartość stałej asocjacji K_{dim}

wyznaczyć graficznie z wykresu $\frac{c_{II}}{c_I(1-\alpha)} = f(c_I)$

Wyznaczanie współczynnika podziału jodu pomiędzy czterochlorek węgla i wodę

Zadanie do wykonania :

Wyznaczyć współczynnik podziału jodu w układzie H_2O - CCl_4 w różnych temperaturach. Obliczony współczynnik podziału Nernsta będzie potrzebny do obliczeń stałej równowagi reakcji $I_2 + I^- = I^-_3$ (ćwiczenie nr 6).

Odczynniki:

CCl_4, nasycony roztwór I_2 w CCl_4, 0,01 n $Na_2S_2O_3$, 0,1 m KI, 1% roztwór skrobii

Wykonanie ćwiczenia

Współczynnik podziału wyznacza się w 3 układach rózniących się zawartością jodu. Jod wprowadza się do badanego układu w postaci nasyconego czterochlorkowego roztworu, który przed użyciem należy przesączyć przez bibułę.

Do 3 rozdzielaczy pojemności 250 cm^3 wprowadza się następujące odczynniki:

rozdzielacz 1: 10 cm^3 nasyc. roztworu jodu w CCl_4, 100 cm^3 wody

rozdzielacz 2: 7,5 cm^3 " " " " , 100 " " , 2,5 cm^3 CCl_4

rozdzielacz 3: 5 cm^3 " " " " , 100 " " , 5,0 " "

Zawartość rozdzielaczy wytrząsa się przez 15 minut i pozostawia w stałej temperaturze na okres 30 minut. Następnie kolejno we wszystkich rozdzielaczach analitycznie oznacza się stężenie jodu w obu warstwach

pozostających ze sobą w równowadze. Z warstw czterochlorkowych pobiera się próbki po 2 cm a z warstw wodnych próbki po 25 cm^3. Każdą odmierzoną próbkę wprowadza się natychmiast do kolbki stożkowej zawierającej 10 cm^3 0,1 m KI. Jod miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu. Pod koniec miareczkowania, gdy roztwór jodu jest lekko żółty dodaje się 5 cm^3 roztworu skrobi i miareczkuje dalej do całkowitego odbarwienia. W ten sposób miareczkuje się po 2 próbki z każdej warstwy .

Wyniki zestawia się w tabeli:

Nr rozdzielacza rodzaj warstwy	Objętość próbki [cm^3]	Liczba cm^3 0,01 n $Na_2S_2O_3$	Stężenie jodu c [mol / dcm^3]	Współczynnik podziału K_N

Opracowanie wyników .

Na podstawie wyników miareczkowania oblicza się stężenia molowe jodu w warstwach czterochlorkowych i wodnych dla 3 badanych układów oblicza się współczynniki podziału jodu między czterochlorek węgla i wodę w stałej temperaturze.

Zespół opiekujący się ćwiczeniem wyciąga wniosek jak zmienia się K_N ze zmianą temperatury.