



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις

Άσκηση 7: Κατανομή ουσίας μεταξύ δύο διαλυτών και προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας αντιδράσεως

Βασιλική Χαβρεδάκη

Τμήμα Χημείας

| | |
|-------------------------------|---|
| 1. Θεωρία | 3 |
| 2. Μετρήσεις | 5 |
| 3. Επεξεργασία Μετρήσεων..... | 5 |

1. Θεωρία

Δύο υγρά τα οποία δεν αναμιγνύονται πλήρως σχηματίζουν δύο διακριτές υγρές φάσεις όταν έρθουν σε επαφή. Αν μια τρίτη ουσία διαλύεται (λίγο ή πολύ) σε κάθε μια από αυτές τις φάσεις, η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε κάθε φάση καθορίζεται από την συνθήκη ισορροπίας των φάσεων, δηλ. την εξίσωση των πιέσεων, των θερμοκρασιών και των χημικών δυναμικών κάθε συστατικού.

Εξετάζουμε το χημικό δυναμικό μ της διαλυμένης ουσίας στις φάσεις 1 και 2 υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \text{ και } \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_0}, \quad (1)$$

όπου α είναι οι ενεργότητες της διαλυμένης ουσίας σε κάθε φάση και οι εκθέτες ή δείκτες 0 αναφέρονται σε καταστάσεις αναφοράς σε κάθε φάση.

Στην ισορροπία των φάσεων θα ισχύει:

$$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \mu_1^0 + RT \ln \alpha_1 = \mu_2^0 + RT \ln \alpha_2 \Rightarrow RT \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -(\mu_2^0 - \mu_1^0) = -\Delta G^0 \quad (2)$$

Ο λόγος των ενεργοτήτων α_2/α_1 είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, ονομάζεται συντελεστής κατανομής και συμβολίζεται με K_c , δηλ.

$$K_c = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \quad (3)$$

Η τελευταία σχέση αποτελεί τον νόμο κατανομής του Nernst.

Αν οι διαλυμένες ποσότητες είναι μικρές, μπορούμε να αντικαταστήσουμε τις ενεργότητες με συγκεντρώσεις.

Μεγάλες τιμές του συντελεστή κατανομής επιτρέπουν την πραγματοποίηση εκχυλίσεων από την φάση 1 στην φάση 2. Αν η φάση 1 περιέχει περισσότερα διαλυμένα συστατικά τα οποία έχουν μικρούς ή μηδενικούς συντελεστές κατανομής, επιτυγχάνουμε εκλεκτική εκχύλιση προς την φάση 2 της ουσίας με τον μεγάλο συντελεστή κατανομής.

Το πρώτο στάδιο αυτής της εργαστηριακής ασκήσεως συνίσταται στον προσδιορισμό του συντελεστή κατανομής μιας ουσίας μεταξύ υδατικής και οργανικής φάσεως. Ογκομετρώντας δείγματα από κάθε φάση χωριστά προσδιορίζουμε τις συγκεντρώσεις στην ισορροπία και υπολογίζουμε τον συντελεστή κατανομής.

Στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιούμε την κατανομή της ουσίας μεταξύ των ίδιων φάσεων για να προσδιορίσουμε την σταθερά ισορροπίας μιας αντιδράσεως στην οποία μετέχει η ουσία αυτή.

Η ουσία που κατανέμεται είναι το ιώδιο (I_2) και η αντίδραση στην οποία μετέχει είναι



Η αντίδραση πραγματοποιείται στην υδατική φάση και είναι αυτή που επιτρέπει, λόγω μεγάλης τιμής της σταθεράς ισορροπίας της, την αύξηση της διαλυτότητας I_2 στο νερό. Η σταθερά ισορροπία της αντιδράσεως δίνεται από την σχέση:

$$K_r = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad (5)$$

Για να υπολογίζουμε την τιμή της K_r χρειαζόμαστε τις τιμές των συγκεντρώσεων των 3 συστατικών στην ισορροπία. Δεν είναι εύκολο με χημική αντίδραση να προσδιορίσει κανείς κάθε συστατικό με ποσοτικές αντιδράσεις στις οποίες δεν θα μετέχουν τα άλλα 2 συστατικά κάθε φορά.

Η αντίδραση, με την οποία προσδιορίζεται η συγκέντρωση του I_2 στο πρώτο στάδιο της ασκήσεως, μετά την κατανάλωση του I_2 , το οποίο βρίσκεται στην ισορροπία, θα προσδιορίσει και όσο είναι με την μορφή του I_3^- , διότι θα μετατοπισθεί η ισορροπία της (4). Δηλαδή η ογκομέτρηση προσδιορίζει το άθροισμα

$$[I_2] + [I_3^-] = C_{I_2} \quad (6)$$

Αν παράλληλα με την ισορροπία της (4), η οποία γίνεται σε υδατική φάση, αποκαταστήσουμε ισορροπία με μια οργανική φάση με γνωστό συντελεστή κατανομής για το I_2 (τα άλλα 2 συστατικά της (4) ως ιόντα δεν περνούν στην οργανική φάση), μπορούμε να ογκομετρήσουμε το I_2 της οργανικής φάσης, να υπολογίσουμε την συγκέντρωσή του στην οργανική φάση $[I_2]_o$ και από τον συντελεστή κατανομής θα ξέρουμε την $[I_2]$ στην υδατική φάση, δηλαδή.

$$[I_2] = \frac{[I_2]_o}{K_c} \quad (7)$$

Από την (6) προκύπτει:

$$[I_3^-] = C_{I_2} - [I_2] \quad (8)$$

Το μίγμα της αντιδράσεως παρασκευάζεται με γνωστή προσθήκη KI , οπότε η ολική συγκέντρωση

$$C_{KI} = [I^-] + [I_3^-] \quad (9)$$

οπότε

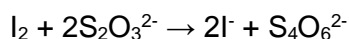
$$[I^-] = C_{KI} - [I_3^-] \quad (10)$$

Με αντικατάσταση των πειραματικά μετρήσιμων ποσοτήτων η (5) γίνεται

$$K_r = \frac{\left(C_{I_2} - \frac{[I_2]_o}{K_c} \right)}{\frac{[I_2]_o}{K_c} \left(C_{KI} - C_{I_2} + \frac{[I_2]_o}{K_c} \right)} \quad (11)$$

Όμως η σχέση (11) δεν προσφέρεται για τους υπολογισμούς γιατί απαιτεί επανάληψη των ίδιων πράξεων 2 ή 3 φορές. Συνιστάται ο υπολογισμός των ενδιάμεσων ποσοτήτων από τις (7), (8) και (10) και αντικατάστασή τους στην (5).

Οι προσδιορισμοί των συγκεντρώσεων γίνονται με οξειδοαναγωγική ογκομέτρηση σύμφωνα με την αντίδραση



Η αντίδραση γίνεται σε υδατική φάση ακόμη και για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσεως στην οργανική φάση και χρησιμοποιείται KI για την αύξηση της διαλυτότητας του I_2 στην υδατική φάση.

2. Μετρήσεις

Πείραμα Α: Κατανομή I₂ μεταξύ H₂O και εξανίου.

Χρησιμοποιείται εξάνιο κορεσμένο σε ιώδιο το οποίο αναμιγνύεται σε 2 αναλογίες με καθαρό H₂O για να προκύψουν 2 ανεξάρτητες τιμές του συντελεστή κατανομής. Για το πρώτο μίγμα τοποθετούνται 25 cm³ εξανίου και 200 cm³ H₂O σε κωνική φιάλη των 500 cm³, ενώ για το δεύτερο 10 και 200 cm³ αντίστοιχα. Κάθε μίγμα αναδεύεται και θερμοστατείται επί 30 min σε κάποια θερμοκρασία μεταξύ 20°C και 30°C και μετά αφήνεται να διαχωρισθεί σε 2 στοιβάδες επί 15 min με θερμοστάτηση.

Ογκομετρήσεις: 20 cm³ υδατικής (κάτω) φάσεως τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 200 cm³ με 2 g KI, 2 σταγόνες διαλύματος H₂SO₄, 50 cm³ H₂O και 2-3 σταγόνες διαλύματος αμύλου (προς το τέλος της ογκομετρήσεως όταν εξασθενεί το χρώμα του ιωδίου). Το μίγμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα Na₂S₂O₃ 0.1 M.

4 cm³ οργανικής (πάνω) φάσεως τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 200 cm³ με 20 cm³ H₂O, 4 g KI, 2 σταγόνες διαλύματος H₂SO₄ και 2-3 σταγόνες διαλύματος αμύλου. Το μίγμα ογκομετρείται με έντονη ανακίνηση με το ίδιο πρότυπο διάλυμα Na₂S₂O₃.

Πείραμα Β: Σταθερά ισορροπίας αντιδράσεως

Παρασκευάζονται 2 μίγματα τα οποία αποτελούνται το πρώτο από 50 cm³ εξανίου κορεσμένου σε ιώδιο και 200 cm³ διαλύματος KI 0.05 M και το δεύτερο από 50 cm³ εξανίου, 100 cm³ KI 0.05 M και 100 cm³ H₂O. Τα μίγματα αναδεύονται και θερμοστατούνται όπως στο πείραμα Α.

Ογκομετρήσεις: 50 cm³ υδατικής φάσεως με 2 σταγόνες διαλύματος H₂SO₄ και 2-3 σταγόνες διαλύματος αμύλου τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 200 cm³ και ογκομετρώνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα Na₂S₂O₃.

10 cm³ οργανικής φάσεως με 20 cm³ H₂O, 2 σταγόνες διαλύματος H₂SO₄ και 2-3 σταγόνες διαλύματος αμύλου τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 200 cm³ και ογκομετρώνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα Na₂S₂O₃.

3. Επεξεργασία Μετρήσεων

Υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των 8 δειγμάτων που ογκομετρήθηκαν λαμβάνοντας υπόψιν την συγκέντρωση του Na₂S₂O₃, τους όγκους των δειγμάτων και τους όγκους του τιτλοδότη.

Από τις 4 πρώτες τιμές, βάσει του ορισμού του, υπολογίζουμε 2 τιμές για τον συντελεστή κατανομής $K_c = \frac{[I_2]_o}{[I_2]}$ και αναφέρουμε τον μέσο όρο τους.

Από τις επόμενες δύο ογκομετρήσεις της οργανικής φάσεως μαθαίνουμε τις τιμές της $[I_2]_o$ και με την σχέση (7) τις αντίστοιχες τιμές $[I_2]$ στην υδατική φάση. Από τις ογκομετρήσεις της υδατικής φάσεως έχουμε τιμές για την C_{I_2} , οπότε σύμφωνα με την σχέση (8) υπολογίζονται οι αντίστοιχες τιμές της $[I_3^-]$. Οι τιμές της C_{KI} υπολογίζονται από την αραιώση του διαλύματος KI στην υδατική φάση κάθε μίγματος και με την βοήθεια της σχέσεως (10) προκύπτουν οι τιμές της $[I^-]$. Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις $[I^-]$, $[I_2]$ και $[I_3^-]$ στην σχέση (5) και υπολογίζουμε 2 τιμές της σταθεράς ισορροπίας K_c .

Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Βασιλική Χαβρεδάκη, 2015.

Βασιλική Χαβρεδάκη. «Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις. Κατανομή ουσίας μεταξύ δύο διαλυτών και προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας αντιδράσεως». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM107>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

