

ĆWICZENIE 10

Prawo podziału Nernsta

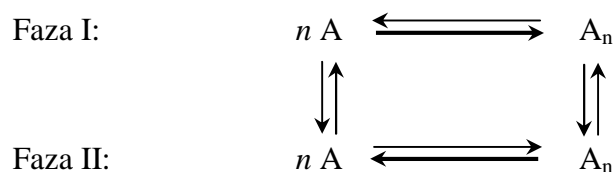
Wprowadzenie:

Substancja rozpuszczona w dwóch pozostających w równowadze ze sobą fazach (np. dwie niemieszające się ze sobą cieczy, ciecz i gaz itp.) ulega rozdziałowi pomiędzy te fazy. W określonej temperaturze stosunek stężeń tej substancji w obu fazach jest wielkością stałą. Jest to podane przez Nernsta tzw. *prawo podziału*. Oznaczając przez c_I oraz c_{II} stężenia substancji rozpuszczonej w fazach I oraz II można zapisać:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = r \quad (1)$$

Stała r nosi nazwę współczynnika podziału. Prawo podziału Nernsta stosuje się w tej formie w roztworach rozcieńczonych w przypadku, gdy stan cząsteczkowy¹ substancji rozpuszczonej jest jednakowy w obu fazach.

Rozpatrzmy obecnie przypadek substancji A , która w jednej z faz ulega silnej asocjacji², natomiast w drugiej pozostaje głównie w stanie zdysocjowanym (proces odwrotny do asocjacji). Równowagi te ilustruje poniższy schemat:



W każdej z faz ustala się równowaga asocjacyjno-dysocjacyjna (na schemacie zaznaczono pogrubionymi strzałkami przesunięcia stanu równowagi). W fazie I następuje silne przesunięcie równowagi w kierunku asocjacji (np. stopień dysocjacji $\alpha_I \approx 0,01$), natomiast w fazie II równowaga przesuwa się w stronę dysocjacji (np. stopień dysocjacji $\alpha_{II} \approx 0,99$). Przy tych założeniach można zapisać w przybliżeniu:

$$c_{A_n, I} \approx c_I \quad \text{oraz} \quad c_{A, II} \approx c_{II}$$

gdzie: c_I oraz c_{II} – analitycznie określone stężenia substancji A bez uwzględnienia asocjacji czy dysocjacji.

Stany równowagi w poszczególnych fazach charakteryzują odpowiednie stałe:

$$K_I = \frac{c_{A_n, I}}{(c_{A, I})^n} \approx \frac{c_I}{(c_{A, I})^n} \quad (2)$$

oraz

$$K_{II} = \frac{c_{A_n, II}}{(c_{A, II})^n} \approx \frac{c_{A_n, II}}{(c_{II})^n} \quad (3)$$

Jeśli substancja rozpuszczona ulega częściowej dysocjacji lub asocjacji, prawo podziału zachowuje ważność dla ułamka substancji występującej w tym stanie cząsteczkowym w obu fazach. Biorąc to pod uwagę można zapisać:

¹ Postać, w jakiej występuje substancja np. cząsteczki, jony, konglomeraty cząsteczek.

² Asocjacja – łączenie się cząsteczek w większe zespoły, konglomeraty.

$$\frac{c_{A,I}}{c_{A,II}} \approx \frac{c_{A,I}}{c_{II}} = r \quad (4)$$

Wartość $c_{A,I}$ w równaniu (4) jest trudna do wyznaczenia doświadczalnie, gdyż w fazie I stan równowagi jest silnie przesunięty w kierunku tworzenia asocjatów A_n . W związku z tym $c_{A,I}$ zastępujemy przez c_I , które jest łatwe do oznaczenia na drodze analitycznej. W tym celu przekształca się równanie (2):

$$c_{A,I} = \sqrt[n]{\frac{c_I}{K_I}} \quad (5)$$

Wstawiając wyrażenie (5) do równania (4) otrzymuje się:

$$c_{II} = \frac{1}{r \cdot \sqrt[n]{K_I}} \cdot \sqrt[n]{c_I} = K \cdot \sqrt[n]{c_I} \quad (6)$$

lub w dogodniejszej dla doświadczalnego sprawdzenia postaci:

$$\log c_{II} = \log K + \frac{1}{n} \log c_I \quad (7)$$

Jeżeli podziałowi pomiędzy dwa rozpuszczalniki ulega zdysocjowany elektrolit, wtedy jednocześnie ustala się równowaga pomiędzy cząsteczkami i jonami w obrębie każdej fazy (tu: dysocjacja elektrolityczna) oraz równowaga podziału cząsteczek niezdisocjowanych pomiędzy obie fazy. W przypadku mocnych elektrolitów prawo podziału należy zapisać z uwzględnieniem aktywności (stosowanie stężeń prowadzi do uzyskania błędnych wyników):

$$\frac{a_I}{a_{II}} = r \quad (8)$$

Prawo podziału posiada wiele praktycznych zastosowań zarówno w pracy laboratoryjnej, jak i w przemyśle, np.:

- *ekstrakcja* – rozdzielanie mieszanin soli metali (np. Fe-Ni-Co; Cu-Co-Ni) w roztworach wodnych (np. roztwory po ługowaniu rud) przy użyciu eterów, alkoholi, aldehydów itp. Zazwyczaj przejście soli z fazy wodnej do roztworów organicznych łączy się ze zmianą stanu cząsteczkowego w wyniku powstawania związków kompleksowych. Metoda ekstrakcyjna jest stosowana również w analizie chemicznej do rozdzielenia oznaczanych substancji lub do usuwania soli utrudniających analizę.
- *odtlenianie stali przez redukcję FeO w żużlu* – przyjmuje się często, że tlen występuje w stali pod postacią FeO. Pomiedzy FeO znajdującym się w stali a FeO zawartym w żużlu ustala się równowaga zgodnie z prawem podziału Nernsta:

$$\frac{[FeO]_Z}{[FeO]_S} = r$$

Zmniejszając stężenie FeO w żużlu (redukcja węglem – na powierzchnię żużła sypie się koks) zmniejsza się jednocześnie ilość FeO w stali, gdyż stosunek tych stężeń jest stały. Podany wyżej opis zjawiska jest uproszczeniem przydatnym dla celów praktycznych. W rzeczywistości FeO występuje w żużlu w postaci związanej (najczęściej w glinokrzemianach), także forma występowania tlenu w stali nie jest dokładnie określona.

- *Rozpuszczanie wodoru w ciekłej stali (żeliwie)* – dysocjacja wodoru $H_2 \leftrightarrow 2H$ w stali jest przesunięta praktycznie całkowicie w prawo. W pozostającej w kontakcie z kąpielą atmosferyczną równowaga tej reakcji jest przesunięta silnie w lewo (w temperaturach rzędu tysiąca paruset °C pojawia się wodór atomowy w ilościach

ułamka procenta). W związku z tym zależność stężenia wodoru w stali c od jego stężenia w atmosferze p_{H_2} (ciśnienie cząstkowe wodoru) opisuje równanie Sievertsa:

$$c = K\sqrt{p_{H_2}}$$

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika podziału kwasu octowego pomiędzy wodę i butanol oraz sprawdzenie czy kwas octowy występuje w tym samym stanie cząsteczkowym w obydwu fazach. W przypadku stwierdzenia różnic stanu cząsteczkowego należy wyznaczyć ilość cząsteczek tworzących asocjaty.

W oparciu o dane tablicowe należy przeprowadzić analogiczne obliczenia dla układu kwas benzoesowy- woda-benzen.

Aparatura i odczynniki:

6 rozdzielaczy 250 cm ³	1 M CH ₃ COOH
5 kolbek miarowych 50 cm ³	n-butanol
7 zlewek 100 cm ³	0,1 M NaOH
2 kolbki stożkowe	fenoloftaleina
2 biurety ze statywami	
1 pipeta 5 cm ³	
1 pipeta 25 cm ³	
statyw na rozdzielacze	
pompka	

Wykonanie ćwiczenia:

1. Należy przygotować 6 roztworów kwasu octowego o różnych stężeniach: 1,0 M; 0,75M; 0,5 M; 0,25 M; 0,1 M; 0,05 M. W tym celu należy odmierzyć za pomocą biurety 1 M roztwór CH₃COOH do 6 kolbek miarowych o objętości 50 cm³ w następujących ilościach: 50 cm³ ; 37,5 cm³ ; 25 cm³ ; 12,5 cm³ ; 5 cm³ ; 2,5 cm³. Roztwory w kolbkach uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać.
2. Do 6 rozdzielaczy dodać kolejno po 25 cm³ przygotowanych roztworów kwasu octowego oraz po 25 cm³ butanolu. Rozdzielacze zamknąć szczelnie korkami, po czym należy wytrząsać każdy roztwór co najmniej przez 10 min. Po zakończeniu wytrząsania rozdzielacze umieścić w statywie i pozostawić do momentu całkowitego rozdzielania fazy wodnej od fazy organicznej. Górną warstwę stanowi roztwór kwasu octowego w butanolu, natomiast dolną – wodny roztwór kwasu octowego.
3. Do zlewek należy spuścić taką ilość dolnej warstwy, by móc z niej odpipetować po dwie próbki o objętości 5 cm³. Próbki należy odpipetować do kolbek stożkowych, dodać po dwie krople fenoloftaleiny i miareczkować za pomocą 0,1 M roztworu NaOH do momentu zmiany barwy roztworu z bezbarwnej na lekko różową. Uzyskane wyniki zanotować w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki oznaczeń współczynnika podziału kwasu octowego pomiędzy wodę i butanol

$$V_W = 25 \text{ cm}^3 \quad V_B = 25 \text{ cm}^3 \quad V_p = 5 \text{ cm}^3 \quad c_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ M} \quad T = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$$

Nr próbki	Stężenie początkowe CH_3COOH w fazie wodnej $c_w^0, \text{ M}$	Objętość NaOH zużyta do miareczkowania $V_{\text{NaOH}}, \text{ cm}^3$	Stężenie CH_3COOH po podziale				$\frac{c_B}{c_W}$
			w fazie wodnej		w fazie butanolowej		
			$c_w, \text{ M}$	$\log c_w$	$c_B, \text{ M}$	$\log c_B$	
1	1,00						
2	0,75						
3	0,50						
4	0,25						
5	0,10						
6	0,05						

Opracowanie wyników:

1. Obliczyć stężenia kwasu octowego w fazie wodnej c_w i fazie butanolowej c_B po podziale, a następnie wyliczyć wartości c_B/c_W dla poszczególnych pomiarów i wyciągnąć stąd wnioski co do stanu cząsteczkowego kwasu octowego w fazach badanego układu.
2. W przypadku stwierdzenia różnic stanu cząsteczkowego w fazie wodnej i butanolowej należy stwierdzić czy wzór (7) opisuje zadawalająco badane zjawisko. W tym celu wykreśla się zależność $\log c_w = f(\log c_B)$. Na podstawie kształtu otrzymanej zależności należy wyciągnąć wnioski o stosowalności wzorów (6) i (7) do opisu badanego układu.
3. W przypadku stwierdzenia stosowalności równania (7) należy wyliczyć w oparciu o sporządzony wykres liczbę cząstek n tworzącą kompleks (patrz schemat).
4. W Tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń wykonanych niezależnie przez Nernsta i Smitha dla układu kwas benzoesowy-woda-benzen. Dla obydwu serii pomiarowych należy przeprowadzić analogiczne obliczenia jak w pkt.1-3. Należy porównać wyniki Nernsta i Smitha oraz przeprowadzić dyskusję.

Tabela 2

Stężenia kwasu benzoowego C_6H_5COOH pozostającego w równowadze w fazie wodnej i benzenowej.

Stężenie C_6H_5COOH w fazie wodnej c_W		$\log c_W$	Stężenie C_6H_5COOH w fazie benzenowej c_B		$\log c_B$	$\frac{c_B}{c_W}$
M	g/dm^3		M	g/dm^3		
W Y N I K I N E R N S T A T = 20 °C						
	0,163			0,535		
	0,244			0,99		
	0,452			2,73		
	0,788			7,37		
	1,500			24,2		
	2,890			97,0		
W Y N I K I S M I T H A T = 25 °C						
$87,25 \cdot 10^{-5}$			$1,525 \cdot 10^{-3}$			
$9,25 \cdot 10^{-4}$			$1,95 \cdot 10^{-3}$			
$13,0 \cdot 10^{-4}$			$3,45 \cdot 10^{-3}$			
$17,25 \cdot 10^{-4}$			$5,5 \cdot 10^{-3}$			
$2,8 \cdot 10^{-3}$			$11,9 \cdot 10^{-3}$			
$4,0 \cdot 10^{-3}$			$19,75 \cdot 10^{-3}$			