

Κατανομή ουσίας μεταξύ δύο διαλυτών και προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας αντιδράσεως

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:

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

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.

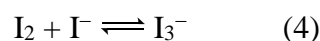
Αν οι διαλυμένες ποσότητες είναι μικρές, μπορούμε να αντικαταστήσουμε τις ενεργότητες με συγκεντρώσεις.

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 ισορροπίας της αντιδράσεως δίνεται από την σχέση:

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

Για να υπολογίσουμε 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). Δηλ. 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 ογκομετήσουμε 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, δηλ.

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

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

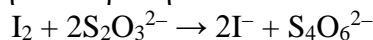
$$[I^-] = C_{KI} - [I_3^-] \quad (10)$$

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 συγκεντρώσεως στην οργανική φάση και χρησιμοποιείται KI για την αύξηση της διαλυτότητας του I_2 στην υδατική φάση.

Μετρήσεις

Πείραμα Α: Κατανομή I_2 μεταξύ H_2O και εξανίου.

Χρησιμοποιείται εξάνιο κορεσμένο σε ιώδιο το οποίο αναμιγνύεται σε 2 αναλογίες με καθαρό H_2O για να προκύψουν 2 ανεξάρτητες τιμές του συντελεστή κατανομής. Για το πρώτο μίγμα τοποθετούνται 25 mL εξανίου και 200 mL H_2O σε κωνική φιάλη των 500 mL, ενώ για το δεύτερο 10 και 200 mL 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 mL υδατικής (κάτω) φάσεως τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 200 mL με 2 g KI, 2 σταγόνες διαλύματος H₂SO₄, 50 mL 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 mL οργανικής (πάνω) φάσεως τοποθετούνται σε κωνική φιάλη των 200 mL με 20 mL 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 mL εξανίου κορεσμένου σε ιώδιο και 200 mL διαλύματος KI 0.05 M και το δεύτερο από 50 mL εξανίου, 100 mL KI 0.05 M και 100 cm³ H₂O. Τα μίγματα αναδεύονται και θερμοστατούνται όπως στο πείραμα Α.

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

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

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_r .

Παρατηρήσεις

1. Πείραμα Α:

- Ανάμιξη, ανάδευση και θερμοστάτηση συστήματος: Εξάνιου- H_2O - I_2 .
- Αφού ισορροπήσει το διφασικό σύστημα εξάνιο- H_2O - I_2 , υπολογίζετε: $[\text{I}_2]_o$ (οργανική φάση) και $[\text{I}_2]$ (υδατική φάση).
- Υπολογισμός K_c , $K_c = \frac{[\text{I}_2]_o}{[\text{I}_2]}$

2. Πείραμα Β:

- Ανάμιξη 2 μιγμάτων: Εξάνιο- I_2 - KI - H_2O και εξάνιο- KI - H_2O .
- Ανάδευση και θερμοστάτηση διφασικού συστήματος εξάνιου- H_2O - I_2 - KI .
- Αφού ισορροπήσει το διφασικό σύστημα, υπολογίζετε: $[\text{I}_2]_o$ (οργανική φάση) και $[\text{I}_2]_{\text{ολικο}}$ (υδατική φάση).
- Από $[\text{I}_2]_o$ και K_c υπολογίζετε $[\text{I}_2]_w$ της υδατικής φάσης λόγω της κατανομής του I_2 στις 2 φάσεις.
- $[\text{I}_3^-] = [\text{I}_2]_{\text{ολικο}} - [\text{I}_2]_w$
- $[\text{I}^-] = C_{\text{KI}} - [\text{I}_3^-]$

$$- K_r = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]} \quad \text{ή} \quad K_r = \frac{\left(C_{\text{I}_2} - \frac{[\text{I}_2]_o}{K_c} \right)}{\frac{[\text{I}_2]_o}{K_c} \left(C_{\text{KI}} - C_{\text{I}_2} + \frac{[\text{I}_2]_o}{K_c} \right)}$$

3. K_c

- Η κατανομή ενός συστατικού μεταξύ δύο μη μιγνυόμενων διαλυτών σε ισορροπία εξαρτάται μόνο από τη φύση των διαλυτών και τις εξωτερικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ισούται με το λόγο ενεργοτήτων του συστατικού στις δύο φάσεις.
- Το K_c που υπολογίζεται στην άσκηση σχετίζεται συγκεντρώσεις και όχι ενεργότητες. Σε σχετικά πυκνά διαλύματα όπως του I_2 στην οργανική φάση, το μετρούμενο K_c θα εξαρτάται λίγο από την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας. Η εξάρτηση αυτή μειώνεται όσο μειώνεται και η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας.
- Το μετρούμενο K_c θεωρείται σταθερό σε μη μιγνυόμενους διαλύτες, αραιά διαλύματα σε σταθερές συνθήκες P, T.

4. Τα K_c και K_r δίνονται χωρίς μονάδες.

- Το K_c είναι αδιάστατο.
- Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του K_r είναι σε M (mol/L). Προσοχή στον υπολογισμό του όγκου του διαλύματος.
- Οι τιμές των K_c και K_r να δίνονται με 4 σημαντικά ψηφία.

5. Εργαστηριακές Σημειώσεις: [60-64.pdf \(uoa.gr\)](#), Σελ 60-64.