

# ĆWICZENIE NR 7

## Prawo podziału (Nernsta)

### 1. Cel ćwiczenia

Wyznaczenie stałej podziału kwasu benzoowego pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze (np. wodę i toluen).

### 2. Wstęp teoretyczny

Prawo podziału stosuje się do układu zawierającego dwie nie mieszające się ciecze A i B oraz trzeci składnik C (ciało stałe lub ciecz), rozpuszczalny w obu cieczach. W wyniku rozpuszczenia składnika C powstają (w zasadzie) dwa roztwory dwuskładnikowe a mianowicie C w A i C w B o stężeniach molowych  $C_A$  i  $C_B$ . W warunkach izobaryczno-izotermicznych ( $p, T = \text{const}$ ) stężenia te spełniają tzw. prawo podziału.

Prawo Podziału: Jeśli do dwóch nie mieszających się cieczy dodamy trzeciej mieszającej się z każdą z nich to ta trzecia ciecz podzieli się pomiędzy te dwie pierwsze w stałym ściśle określonym stosunku, wyrażonym zależnością:

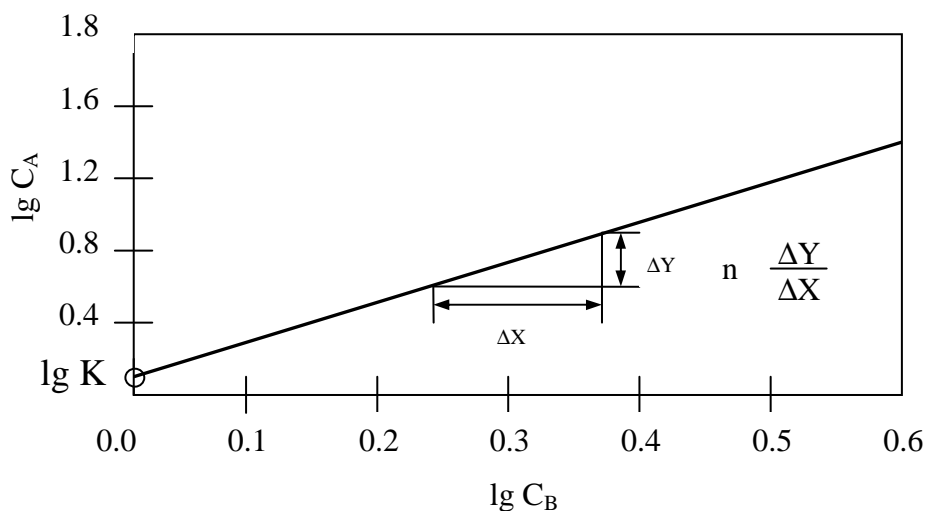
$$K = \frac{C_A}{(C_B)^n} \quad (1)$$

lub po zlogarytmowaniu:

$$\lg C_A = \lg K + n \lg C_B \quad (2)$$

gdzie: K - stała podziału, n – stała uwzględniająca asocjację lub dysocjację składnika ulegającego podziałowi.

Gdy cząsteczki substancji C w obu fazach są takie same to  $n = 1$ . Jeżeli asocjują one całkowicie w cieczy A, wówczas  $n = M_A/M_B$ , gdzie oznaczają masy cząsteczkowe substancji C w cieczach A i B. W przypadku, gdy składnik C dysocjuje całkowicie w cieczy A, to  $n = 1/\nu$ , gdzie  $\nu$  jest to suma współczynników stechiometrycznych z równania dysocjacji cząsteczki C (np. dla  $\text{BaCl}_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ;  $\nu = 3$ ).



Rys. 1. Zależność stężenia składnika C w cieczy A ( $C_A$ ) w funkcji stężenia składnika C w cieczy B ( $C_B$ ) w układzie podwójnie logarytmicznym

Z zależności (2) wynika, że  $\lg C_A$  jest liniową funkcją  $\lg C_B$ , dla której  $\lg K$  jest rzędną zerową a  $n$  – współczynnikiem kierunkowym (rys. 1). W celu wyznaczenia stałych  $K$  i  $n$  należy znać stężenia  $C_A$  i  $C_B$  składnika  $C$  w obu fazach pozostających ze sobą w równowadze. Ze względu na trudności analityczne na ogół analizuje się jedną fazę. Na przykład sporządza się roztwór składnika  $C$  w cieczy  $A$  o stężeniu  $C_A^0$ . Następnie do tego roztworu o objętości  $V_1$  (w  $\text{cm}^3$ ) dodaje się ciecz  $B$  o objętości  $V_2$  (w  $\text{cm}^3$ ). Po wytrząśnięciu i rozdzielaniu faz wyznacza się stężenie  $C_A$  składnika  $C$  w cieczy  $A$ . Z fazy tej ubyło  $10^{-3} (C_A^0 - C_A)V_1$  moli substancji  $C$ . Stężenie tego składnika w cieczy  $B$  jest równe:

$$C_{\text{org}} = \frac{(C_A^0 - C_A)V_1}{V_2} \quad (3)$$

Prawo podziału stanowi podstawę ekstrakcji, która jest stosowana w przemyśle do rozdzielania składników roztworu.

### 3. Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie polega na wyznaczeniu stężenia kwasu benzoowego w wodnym roztworze przed i po wytrząśnieniu go z cieczą organiczną nie mieszającą się z wodą.

1. W kolbkach stożkowych (ze szlifem) sporządzić wodne roztwory kwasu benzoowego w ilości około  $25 \text{ cm}^3$  o stężeniach ( $C_w^0$ ) w zakresie  $0.002 \div 0,025 \text{ mol/dm}^3$ , zgodnie z poleceniem prowadzącego.
2. Do każdej z kolbek dodać określoną ilość ( $8 \div 12 \text{ cm}^3$ ) rozpuszczalnika organicznego (toluenu).
3. Po zakorkowaniu każdej z kolbek, energicznie wytrząsać je co najmniej  $5 \div 7$  minut a następnie pozostawić na kilkanaście minut do dokładnego rozdzielania się warstw.
4. Jeżeli prowadzący nie poda miana zasady, to w międzyczasie wyznaczyć miano  $C_{\text{NaOH}}$  zasady NaOH miareczkując wobec fenoloftaleiny  $10 \text{ cm}^3$  tego roztworu kwasem solnym o znanym mianie  $C_{\text{HCl}}$ . Stężenie zasady obliczyć ze wzoru (4):

$$10 C_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} \quad (4)$$

gdzie:  $V_{\text{HCl}}$  – objętość kwasu HCl zużyta na miareczkowanie próbki zasady ( $10 \text{ cm}^3$ ).

5. Po rozdzielaniu się warstw w kolbkach każdą z nich lekko pochylić, górną część pipety zatkać palcem, delikatnie zanurzyć do dna naczynia i pobrać  $5 \text{ cm}^3$  roztworu (lub  $V$  podaną przez prowadzącego zajęcia) z dolnej warstwy (wodny roztwór kwasu benzoowego). Wlać go do kolby, w której dokonuje się miareczkowania zasadą sodową (przygotowaną wg pkt.4) w celu wyznaczenia stężenia równowagowego kwasu benzoowego ( $C_w$ ).

### 4. Opracowanie wyników pomiarów

Stała równowagi  $K$  podziału substancji pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze zgodnie z równaniem (2) ma postać:

$$\lg C_w = \lg K + n \lg C_{\text{org}} \quad (5)$$

Celem obliczeń jest znalezienie wartości K i n.

1. Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć stężenia kwasu w warstwie organicznej ( $C_{org}$ ) ze wzoru (6):

$$C_{org} = \frac{(C_W^0 - C_W)V_1}{V_2} \quad (6)$$

$V_1$ -objętość początkowa roztworu kwasu benzoesowego [ $cm^3$ ]

$V_2$ -objętość dodanego toluenu [ $cm^3$ ]

a w przypadku, gdy  $V_1 = V_2$

$$C_{org} = (C_W^0 - C_W) \quad (7)$$

Wyniki zebrać w tabeli.

2. Sporządzić wykres zależności  $\lg C_W = f(\lg C_{org})$ . Odrzucić punkty drastycznie odbiegające od przewidywanej prostej. Z przebiegu (równania) prostej odczytać  $\lg K$  i n.
3. Przyjmując  $Y = \lg C_W$  i  $X = \lg C_{org}$  otrzymuje się równanie liniowe  $Y = aX + b$ , którego współczynniki a i b oblicza się ze wzorów opartych na metodzie najmniejszych kwadratów (patrz: Skrypt - Matematyczne opracowanie wyników pomiarów), przy czym współczynnik kierunkowy  $a = n$ , a wyraz wolny  $b = \lg K$ , skąd oblicza się wartość K.
4. Porównać wyniki opracowane metodą graficzną oraz uzyskane metodą najmniejszych kwadratów.

Lp.	$C_W^0$	$C_W$	$C_{org}$	$\lg C_W$	$\lg C_{org}$
1.					
2.					
3.					
4.					