

**Wyznaczanie współczynnika podziału Nernsta w układzie: woda-kwas octowy-
chloroform metodą potencjometryczną**

ćwiczenie nr 29

Opracowała prof. dr hab. Małgorzata Józwiak

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Wyprowadzenie prawa podziału Nernsta.
2. Współczynnik podziału w układach rzeczywistych.
3. Zależność współczynnika podziału od innych parametrów fizykochemicznych.
4. Zastosowanie współczynnika podziału w laboratorium i przemyśle.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod redakcją Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
4. Praca zbiorowa pod redakcją Bielańskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
5. Sobczyk L., Kiszka A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1975.
6. Pigoń K., Rudziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
7. Tomassi W., Jankowska H., *Chemia fizyczna*, WNT, Warszawa 1980.
8. Bursa S., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1979.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika podziału kwasu octowego między wodę i chloroform oraz parametru asocjacji kwasu octowego w chloroformie.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

roztwory kwasu octowego, woda destylowana, chloroform, wytrząsarka, 6 zakręcanych probówek, 1 bączek magnetyczny, 2 zlewki (250 cm^3), pipety: automatyczna 2 cm^3 i zwykła 10 cm^3 , tryskawka, gruszka gumowa.

Układ pomiarowy

Układ pomiarowy stanowi zestaw do przeprowadzenia podziału kwasu octowego między wodę i chloroform. Jest to sześć ponumerowanych zamykanych probówek, które po napełnieniu umieszcza się na wytrząsarce. Stężenie kwasu octowego przed i po podziale oznacza się metodą miareczkowania pH-metrycznego. Oznaczenie przeprowadza się przy użyciu pH-metru z elektrodą kombinowaną. Elektroda kombinowana składa się z elektrody pomiarowej, czulej na zmiany pH roztworu i elektrody chlorosrebrnej (o stałym potencjale), jako elektrody odniesienia. Elektrody te umieszczone są w jednej obudowie.

Wykonanie ćwiczenia

1. Do sześciu suchych i ponumerowanych zakręcanych probówek umieszczonych w statywie nalać po 10 cm^3 chloroformu i 10 cm^3 roztworu kwasu octowego o różnych stężeniach od $0,3$ do $1,0\text{ mola dm}^{-3}$.
Student winien zgłosić się do prowadzącego ćwiczenia w celu dokonania wyboru zakresu stężeń roztworów kwasu octowego.
2. Probówki zamknąć dobrze dokręcając nakretkę i umieścić na wytrząsarce. Całość wytrząsać przez 15 minut. Następnie probówki przenieść do statywu i odstawić na 1 godzinę w celu ustalenia się równowagi w badanym układzie.
3. W tym czasie wykonać miareczkowanie pH-metryczne (patrz dalej) roztworów kwasu octowego użytych do podziału w celu określenia ich dokładnego stężenia *przed podziałem* c_i . Roztwory miareczkować NaOH o stężeniu $0,1\text{ mola dm}^{-3}$. Roztwory do miareczkowania **pobierać pipetą automatyczną.**

*Uwaga! W celu pobrania próbki kwasu przycisk na pipecie automatycznej wciskamy palcem do **pierwszego oporu** i zanurzamy do cieczy a następnie puszcamy palec i roztwór zostaje zaciągnięty do pipety. W celu wylania roztworu z pipety do zlewki palcem przyciskamy przycisk do oporu.*

4. Po upływie minimum 1 godziny, z każdej próbki przy pomocy pipety automatycznej pobrać określoną ilość górnej (wodnej) warstwy (patrz: tabela B – miareczkowanie pH-metryczne kwasu octowego po podziale). Przeprowadzić miareczkowanie pH-metryczne roztworu kwasu octowego *po podziale* w celu wyznaczenia jego dokładnego stężenia w warstwie wodnej c_i^α .
5. Po zakończeniu ćwiczenia puste próbki umieścić w statywie do góry dnem **bez dodatkowego mycia wodą !!!**

Miareczkowanie pH-metryczne

1. Przeprowadzić miareczkowanie pH-metryczne kolejno 6-ciu roztworów kwasu octowego przy użyciu pH-metru oraz elektrody kombinowanej.
2. Do zlewki o pojemności 250 cm³ włożyć bączek magnetyczny. Pipetą automatyczną pobrać taką ilość kwasu octowego, jak podano w tabeli A (miareczkowanie kwasu octowego przed podziałem) w odniesieniu do poszczególnych roztworów. Roztwór uzupełnić wodą destylowaną do objętości ok. 150 cm³.
3. Zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym i do roztworu zanurzyć elektrodę w taki sposób, aby znajdowała się ona minimum 1,5 cm nad bączkiem magnetycznym; odległość ta jest konieczna, aby bączek nie uszkodził elektrody. Należy zwrócić uwagę, aby elektroda była zanurzona do 1/3 swojej długości. Objętość roztworu, ok. 150 cm³ powinna być wystarczająca. W razie konieczności dodać wody destylowanej.
4. Włączyć mieszadło magnetyczne.
5. Przystąpić do miareczkowania pierwszego roztworu. Na początku miareczkowania do roztworu kwasu octowego dodać jednorazowo taką ilość roztworu NaOH, jak podano w tabeli A. Odczekać do ustalenia się wartości pH roztworu, a następnie dodawać po jednej kropli roztworu zasady sodowej. Miareczkowanie zakończyć, gdy po dodaniu kolejnej kropli roztwór osiągnie pH \approx 8.

Wartość pH należy przez jakiś czas obserwować, ponieważ często zdarza się, że po dokładnym wymieszaniu roztworu jego $\text{pH} < 8$. W takim przypadku, należy dodać kolejną kroplę zasady sodowej. Jeśli pH roztworu ustali się ostatecznie ($\text{pH} \approx 8$), miareczkowanie zakończyć. Jest to punkt końcowy miareczkowania, wynikający z krzywej miareczkowania pH-metrycznego. Całkowitą objętość roztworu zasady sodowej zużytej na zmiareczkowanie kwasu zapisać w tabeli.

6. Po zakończonym miareczkowaniu roztwór wylać. Elektrode, zlewkę oraz bączek magnetyczny dokładnie opłukać wodą, a następnie wodą destylowaną.
7. Zmiareczkować kolejny roztwór kwasu octowego przed podziałem.
8. Po zakończeniu tej serii pomiarów przystąpić do miareczkowania roztworów kwasu octowego po podziale. Roztwory do miareczkowania przygotować według tabeli B (miareczkowanie kwasu octowego po podziale).
9. Po wykonaniu wszystkich pomiarów szklany sprzęt dokładnie umyć i przemyć wodą destylowaną. Elektrode pozostawić w naczyniu z wodą destylowaną.

Tabele wyników pomiarów

A. Miareczkowanie pH-metryczne kwasu octowego przed podziałem

Przybliżone stężenie CH ₃ COOH [mol dm ⁻³]	Objętość CH ₃ COOH V_k użyta do miareczko- wania [cm ³]	Jednorazowa objętość dodanej NaOH [cm ³] $c_z = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	Całkowita objętość NaOH zużyta na zmiareczkowanie CH ₃ COOH V_z [cm ³]
0,3	4	9	
0,4	4	13	
0,5	4	17	
0,6	4	21	
0,7	2	11	
0,8	2	13	
0,9	2	15	
1,0	2	18	

B. Miareczkowanie pH-metryczne kwasu octowego po podziale

Przybliżone stężenie CH ₃ COOH [mol dm ⁻³]	Objętość CH ₃ COOH V_k użyta do miareczko- wania [cm ³]	Jednorazowa objętość dodanej NaOH [cm ³] $c_z = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	Całkowita objętość NaOH zużyta na zmiareczkowanie CH ₃ COOH V_z [cm ³]
0,3	4	8	
0,4	4	13	
0,5	4	17	
0,6	4	20	
0,7	2	11	
0,8	2	13	
0,9	2	14	
1,0	2	16	

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Obliczyć stężenie roztworów kwasu octowego przed podziałem c_i i po podziale c_i^α w warstwie wodnej wg ogólnie znanego wzoru:

$$c_k = \frac{c_z V_z}{V_k} \quad (1)$$

gdzie: c_k – stężenie roztworu kwasu octowego (c_i i c_i^α wg symboliki stosowanej w opisie tego ćwiczenia), V_k – objętość roztworu kwasu octowego pobrana do

miareczkowania, c_z – stężenie roztworu zasady, V_z – objętość roztworu zasady sodowej zużyta na zmiareczkowanie kwasu octowego.

2. Obliczyć stężenie kwasu octowego w warstwie chloroformowej c_i^β .

$$c_i^\beta = c_i - c_i^\alpha \quad (2)$$

3. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu octowego α_i w warstwie wodnej dla poszczególnych stężeń. W tym celu należy skorzystać z równania wyprowadzonego na podstawie danych literaturowych dotyczących zależności stopnia dysocjacji CH_3COOH w wodzie od jego stężenia:

$$\alpha_i = 0,003565 - 0,002812 \ln c_i^\alpha \quad (3)$$

4. Korzystając z równania:

$$\lg[c_i^\alpha(1 - \alpha_i)] = \lg K_c + \frac{1}{n} \lg c_i^\beta \quad (4)$$

sporządzić wykres zależności liniowej $\lg[c_i^\alpha(1 - \alpha_i)] = f(\lg c_i^\beta)$.

W równaniu tym poszczególne symbole oznaczają: c_i^α – stężenie substancji rozpuszczonej i w fazie wodnej, c_i^β – stężenie substancji rozpuszczonej w fazie organicznej, $n = \frac{M_i^\beta}{M_i^\alpha}$ – stosunek średniej masy cząsteczkowej substancji rozpuszczonej i w fazie organicznej do masy cząsteczkowej tej substancji w fazie wodnej, K_c – współczynnik podziału.

5. Wyznaczyć stałe K_c i $1/n$ równania Nernsta metodą graficzną oraz metodą najmniejszych kwadratów. Obliczone wartości zapisać w tabeli.
6. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych rezultatów.

Tabela wyników obliczeń

c_i [mol dm ⁻³]	c_i^α [mol dm ⁻³]	c_i^β [mol dm ⁻³]	α_i	$1 - \alpha_i$	$c_i^{\alpha(1-\alpha_i)}$ [mol dm ⁻³]	$\lg[c_i^{\alpha(1-\alpha_i)}]$	$\lg c_i^\beta$
Stałe równania Nernsta				$1/n$	n	$\lg K_c$	K_c
Metoda graficzna							
Metoda najmniejszych kwadratów							