

**Wyznaczanie współczynnika podziału Nernsta w układzie:
woda–aceton–chloroform metodą refraktometryczną**

ćwiczenie nr 30

opracowała dr hab. Małgorzata Józwiak

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Współczynnik załamania światła.
2. Wyprowadzenie prawa podziału Nernsta.
3. Współczynnik podziału w układach rzeczywistych.
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. Buchowski H., Ufnalski W., *Roztwory*, z cyklu *Wykłady z chemii fizycznej*, WNT, Warszawa 1995.
4. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
5. Praca zbiorowa pod red. Bielańskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
6. Sobczyk L., Kiszka A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1975.
7. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
8. Tomassi W., Jankowska H., *Chemia fizyczna*, WNT, Warszawa 1980.
9. Bursa S., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1979.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej podziału acetonu pomiędzy wodę i chloroform metodą pomiaru współczynnika załamania światła.

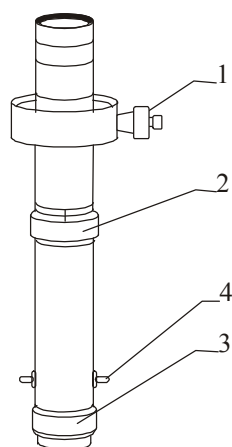
Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

woda, aceton, chloroform,

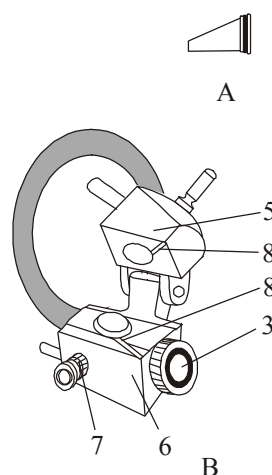
10 kolbek (50 cm³), 10 probówek z korkami, statyw, 4 pipety (10 cm³), 2 pipety (1 cm³), wkraplacz, gruszka gumowa.

Układ pomiarowy

Ogólny schemat budowy refraktometru zanurzeniowego jest przedstawiony na rysunku 1. Części wymienne refraktometru to pryzmat zanurzeniowy (A) oraz termopryzmat (B) przedstawione na rysunku 2.



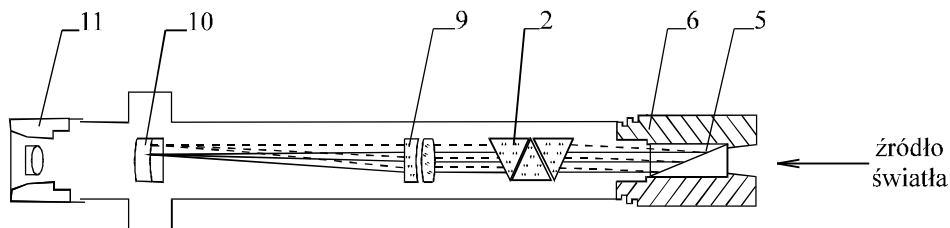
Rys. 1. Refraktometr zanurzeniowy.



Rys. 2. Pryzmat zanurzeniowy (A) i termopryzmat (B).

1 – śruba drobnego przesuwu; 2 – kompensator dyspersyjny; 3 – pierścień łączący; 4 – bolce do uchwytu; 5 – pryzmat oświetlający; 6 – pryzmat pomiarowy; 7 – pierścień do umieszczenia termometru; 8 – otwór do umieszczania badanej próbki;

Schemat optyczny biegu promieni świetlnych w refraktometrze zanurzeniowym z termopryzmatem przedstawiono na rysunku 3. Oznaczenia zastosowane na tym schemacie są powiązane z numeracją przyjętą na wcześniejszych rysunkach.



Rys. 3. Schemat optyczny biegu promieni w refraktometrze zanurzeniowym z zastosowaniem termopryzmatu.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

1. W 10 ponumerowanych kolbkach o pojemności 50 cm^3 przygotować roztwory acetonu w wodzie. Objętości acetonu i wody podane są w tabeli wyników pomiarów. Całkowita objętość roztworów powinna wynosić $V_r = 15 \text{ cm}^3$. W kolbce nr 0 umieścić 3 cm^3 wody destylowanej.
2. Z kolbek 1–10 pobrać 10 cm^3 roztworu acetonu w wodzie i wlać do kolejno ponumerowanych probówek umieszczonych w statywie.
3. Do każdej probówki dodać 10 cm^3 chloroformu.
4. Probówki zamknąć korkami i pokrywą statywu. Całość silnie wytrząsać przez 10 minut, a następnie odstawić na 1 godzinę. Zanotować temperaturę pomiaru t .
5. W tym czasie wykonać pomiar współczynnika załamania światła przed podziałem r_z roztworów znajdujących się w kolbkach 1–10 oraz wody, wykorzystując refraktometr zanurzeniowy z termopryzmatem T1. W tym celu należy:
 - a) włączyć lampę sodową do sieci i skierować światło na pryzmat oświetlający (5).
 - b) próbkę badanej cieczy wprowadzić poprzez specjalny otwór (8) przy użyciu wkraplacza, do przestrzeni między pryzmatem oświetlającym (5) i pomiarowym (6).
 - c) odczytać na głównej skali refraktometru zanurzeniowego (10), widocznej w okularze, położenie linii granicznej między jasnym i ciemnym polem, odpowiadające współczynnikowi załamania r_z . (Jeżeli np. linia graniczna znajduje się między kreskami 11 i 12, należy śrubą drobnego przesuwu (1) przesunąć ją na wartość niższą, tzn. 11. Następnie, na dziesiętnej skali śruby drobnego przesuwu odczytać wartość, która odpowiada dziesiętej części współczynnika załamania, np. 7. W rezultacie, zmierzona wartość współczynnika załamania światła w skali refraktometru zanurzeniowego r_z wynosi 11,7).

Do pomiarów należy używać suchego wkraplacza. Po każdym wykonanym pomiarze pryzmaty i wkraplacz należy osuszyć.

6. Po upływie 1 godziny, z każdej próbki pobrać próbkę górnej warstwy wodnego roztworu acetonu i zmierzyć jej współczynnik załamania światła po podziale r_z^α .
7. Po zakończeniu pomiarów roztwory wylać do specjalnej butli z napisem „zlewki”. Puste próbki umieścić w statywie do góry dnem (**bez dodatkowego mycia wodą**)

Tabela wyników pomiarów:

nr kolbki	objętość acetonu V_i [cm ³]	objętość wody [cm ³]	stężenie acetonu w wodzie przed podziałem c_i [mol dm ⁻³]	współczynnik załamania r_z przed podziałem	współczynnik załamania r_z^α po podziale	stężenie acetonu w wodzie po podziale c_i^α [mol dm ⁻³]
0	0	3 cm ³	–		–	–
1	0,5	14,5				
2	1,0	14,0				
3	1,5	13,5				
4	2,0	13,0				
5	2,5	12,5				
6	3,0	12,0				
7	3,5	11,5				
8	4,0	11,0				
9	4,5	10,5				
10	5,0	10,0				

równanie prostej $r_z = a + bc_i$

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

Do opracowania wyników pomiarów stałej podziału acetonu pomiędzy wodę i chloroform można zastosować równanie

$$\frac{c_i^\alpha}{(c_i^\beta)^n} = K_c \quad (1)$$

które po zlogarytmowaniu przyjmuje postać:

$$\lg c_i^\alpha = \lg K_c + \frac{1}{n} \lg c_i^\beta \quad (2)$$

gdzie: 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.

Jeżeli zatem w układzie współrzędnych $\lg c_i^\alpha = f(\lg c_i^\beta)$ zależność okaże się linią prostą, to z wykresu można odczytać jej wyraz wolny $\lg K_c$ oraz nachylenie $\frac{1}{n}$; tym samym obliczyć stałe K_c i n . W celu uzyskania wyżej wspomnianej zależności, niezbędna jest znajomość stężenia acetonu po podziale zarówno w warstwie wodnej c_i^α , jak i w warstwie chloroformu c_i^β .

Wyznaczanie stężenia acetonu w wodzie po podziale c_i^α .

1. Obliczyć stężenie molowe acetonu c_i w wodzie przed podziałem korzystając z zależności:

$$c_i = \frac{d_i V_i 1000}{M_i V_r} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]} \quad (3)$$

gdzie: d_i – gęstość acetonu, V_i – jego objętość (dane zaczerpnąć z tabeli wyników), M_i – masa molowa acetonu, V_r – objętość roztworu (15 cm³).

Gęstość acetonu d_i [g cm⁻³] w temperaturze pomiaru t obliczyć korzystając z równania:

$$d_i = 0,81408 - 0,00116t$$

2. Wykreślić krzywą kalibracyjną $r_z = f(c_i)$ roztworów acetonu w wodzie przed podziałem, która w badanym zakresie jest linią prostą.
3. Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć współczynniki prostej:

$$r_z = a + bc_i \quad (4)$$

4. Wykorzystując zmierzone wartości współczynnika załamania światła roztworów po podziale r_z^α , obliczyć na podstawie równania prostej (4) stężenia molowe acetonu w wodzie po podziale c_i^α .

Wyznaczanie stężenia acetonu w warstwie tetrachloroetyleny po podziale c_i^β .

1. Stężenie acetonu w warstwie organicznej c_i^β wyraża zależność:

$$c_i^\beta = \frac{1000n_i^\beta}{10 + V_i^\beta} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]} \quad (5)$$

gdzie: n_i^β jest liczbą moli acetonu, która przeszła (na skutek podziału acetonu pomiędzy obie warstwy) do tetrachloroetyleny, zaś $(10 + V_i^\beta)$ oznacza objętość warstwy organicznej po podziale (złożonej z 10 cm^3 tetrachloroetyleny i V_i^β acetonu).

Aby uzyskać n_i^β oraz V_i^β należy powiązać te wielkości ze stężeniem acetonu w fazie wodnej po podziale c_i^α otrzymanym na podstawie zmierzonych wcześniej wartości współczynnika załamania światła (wzór 4).

- Objętość warstwy wodnej po podziale wynosi: $(10 - V_i^\beta)$, zaś liczba moli acetonu w warstwie wodnej po podziale: $(n_i - n_i^\beta)$. Zatem, stężenie acetonu w fazie wodnej po podziale c_i^α można przedstawić równaniem:

$$c_i^\alpha = \frac{(n_i - n_i^\beta)1000}{10 - V_i^\beta} = \frac{(n_i - n_i^\beta)1000}{\left(10 - \frac{n_i^\beta M_i}{d_i}\right)} \quad [\text{mol dm}^{-3}] \quad (6)$$

- Liczbę moli acetonu n_i zawartą w 10 cm^3 wodnego roztworu acetonu o stężeniu c_i , która ulega podziałowi pomiędzy wodę i tetrachloroetylen wyraża zależność:

$$n_i = \frac{10c_i}{1000} = 0,01c_i \quad (7)$$

- Objętość acetonu po podziale V_i^β przedstawia równanie:

$$V_i^\beta = \frac{n_i^\beta M_i}{d_i} \quad (8)$$

- Na podstawie zależności (6) i (8) można wyprowadzić równania (9) i (10) pozwalające obliczyć n_i^β oraz V_i^β (w powiązaniu z uzyskanymi na drodze doświadczalnej wartościami c_i^α):

$$n_i^\beta = \frac{d_i(1000n_i - 10c_i^\alpha)}{1000d_i - M_i c_i^\alpha} \quad (9)$$

$$V_i^\beta = \frac{M_i(1000n_i - 10c_i^\alpha)}{1000d_i - M_i c_i^\alpha} \quad (10)$$

2. W celu wyznaczenia stężenia acetonu w warstwie organicznej c_i^β (wzór 5) należy obliczyć kolejno: n_i , n_i^β oraz V_i^β z równań (7), (9) i (10).

3. Wyniki obliczeń zamieścić w poniższej tabeli.

Wyznaczanie stałych K_c i n

1. Obliczyć wartości $\lg c_i^\alpha$ oraz $\lg c_i^\beta$ i wykreślić zależność $\lg c_i^\alpha = f(\lg c_i^\beta)$.
2. Z wykresu odczytać $\lg K_c$ i $\frac{1}{n}$. Obliczyć stałe K_c i n .
3. Na podstawie wielkości stałej n w równaniu Nernsta należy wyciągnąć wnioski dotyczące asocjacji acetonu w chloroformie.

Tabela wyników obliczeń.

nr próbki	c_i [mol dm ⁻³]	c_i^α [mol dm ⁻³]	n_i [mole]	n_i^β [mole]	V_i^β [cm ³]	c_i^β [mol dm ⁻³]	$\lg c_i^\alpha$	$\lg c_i^\beta$
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
Stałe równania Nernsta			$1/n$	n	$\log K_c$	K_c		

Uwaga: Stosując ten sam układ pomiarowy oraz ten sam sposób obliczeń, współczynnik podziału Nernsta można wyznaczyć również w przypadku układu woda-izo-propanol-chloroform.

Zależność gęstości izo-propanolu od temperatury wyraża równanie:

$$d_i = 0,82570 - 0,00187t$$

Przeliczenie współczynnika załamania światła ze skali refraktometru zanurzeniowego na bezwzględny współczynnik załamania światła

Za pomocą odpowiednich tabel (Wagners Tabellen zum Eintachrefraktometer, IV Auflage VEB C. Zeiss, Jena 1955) można przeliczyć wartość współczynnika załamania wyrażoną w skali refraktometru zanurzeniowego r_z na bezwzględną wartość

współczynnika załamania n_D . Dla używanego w tym ćwiczeniu pryzmatu T1 przeliczenia te podane są w tabeli 1.

Tabela 1. Współczynnik załamania światła wyrażony w skali refraktometru zanurzeniowego r_z przy zastosowaniu termopryzmatu T1 i odpowiadające mu wartości współczynnika załamania światła n_D .

r_z	n_D	r_z	n_D	r_z	n_D	r_z	n_D	r_z	n_D
-5	1,36640	17	1,35859	39	1,35058	61	1,34236	83	1,33397
-4	1,36605	18	1,35823	40	1,35021	62	1,34198	84	1,33359
-3	1,36570	19	1,35787	41	1,34984	63	1,34161	85	1,33320
-2	1,36534	20	1,35751	42	1,34947	64	1,34123	86	1,33281
-1	1,36499	21	1,35715	43	1,34910	65	1,34085	87	1,33242
0	1,36464	22	1,35679	44	1,34873	66	1,34047	88	1,33204
1	1,36429	23	1,35642	45	1,34836	67	1,34009	89	1,33165
2	1,36393	24	1,35606	46	1,34799	68	1,33971	90	1,33126
3	1,36358	25	1,35570	47	1,34762	69	1,33933	91	1,33087
4	1,36322	26	1,35534	48	1,34724	70	1,33895	92	1,33048
5	1,36287	27	1,35497	49	1,34687	71	1,33857	93	1,33009
6	1,36252	28	1,35461	50	1,34650	72	1,33819	94	1,32970
7	1,36216	29	1,35424	51	1,34613	73	1,33781	95	1,32931
8	1,36181	30	1,35388	52	1,34575	74	1,33742	96	1,32892
9	1,36145	31	1,35351	53	1,34538	75	1,33704	97	1,32853
10	1,36110	32	1,35315	54	1,34500	76	1,33666	98	1,32814
11	1,36074	33	1,35278	55	1,34463	77	1,33628	99	1,32775
12	1,36038	34	1,35242	56	1,34425	78	1,33589	100	1,32736
13	1,36003	35	1,35205	57	1,34387	79	1,33551	101	1,32697
14	1,35967	36	1,35168	58	1,34350	80	1,33513	102	1,32657
15	1,35931	37	1,35131	59	1,34312	81	1,33474	103	1,32618
16	1,35895	38	1,35095	60	1,34274	82	1,33436	104	1,32578
								105	1,32539

Przeliczenia współczynnika załamania światła ze skali refraktometru zanurzeniowego na bezwzględny współczynnik załamania światła można dokonać stosując wzór:

$$n_D = a + [(b - a)/10]c$$

gdzie: a – wartość współczynnika załamania światła odpowiadająca liczbie r_z odczytanej na głównej skali refraktometru zanurzeniowego, b – wartość współczynnika załamania n_D dla następnej liczby całkowitej po liczbie r_z , c – wartość odczytana na dziesiętnej skali śruby drobnego przesuwu.

Jeżeli np. odczytana na refraktometrze zanurzeniowym wartość refrakcji r_z wynosi 11,7, to szukana wartość współczynnika załamania światła n_D będzie równa:

$$n_D = 1,36074 + [(1,36038 - 1,36074)/10] \cdot 7 = 1,36074 - 0,00025 = 1,36049$$

W tabeli 2 podano współczynnik załamania światła wody destylowanej wyrażony w skali refraktometru zanurzeniowego r_z i odpowiadające mu wartości współczynnika załamania światła n_D w różnych temperaturach. Dane te służą do dokładnego wykalibrowania aparatu (wykonuje to pracownik techniczny).

Tabela 2. Wartości współczynnika załamania światła wody destylowanej w zależności od temperatury.

temperatura [°C]	r_z	n_D	temperatura [°C]	r_z	n_D
17	84,90	1,33324	22	86,00	1,33281
18	85,10	1,33316	23	86,25	1,33272
19	85,30	1,33307	24	86,50	1,33263
20	85,50	1,33299	25	86,75	1,33252
21	85,75	1,33290	26	87,00	1,33242