WYZNACZANIE STAŁEJ RÓWNOWAGI REAKCJI METODĄ PODZIAŁU

WSTĘP

W środowisku wodnym przebiega następująca reakcja chemiczna, po czym ustala się stan równowagi chemicznej:

$$I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$$

lub w zapisie jonowym:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

Stałą równowagi tej reakcji (K_a) można zdefiniować następującym wzorem:

$$K_a = \frac{C_{I_3^-}}{C_{I_2} \cdot C_{I^-}} \cdot \frac{f_{I_3^-}}{f_{I_2} \cdot f_{I^-}} \tag{1}$$

gdzie: C_i - stężenia molowe poszczególnych reagentów w fazie wodnej,
f_i - odpowiednie współczynniki aktywności.

W warunkach doświadczenia, stężenie wolnego jodu w fazie wodnej w stanie równowagi reakcji jest bardzo małe i można przyjąć, że $f_{I_2} \approx 1$. Dla jonów $f_{I_3^-} \neq 1$ oraz $f_{I^-} \neq 1$. Średnie współczynniki aktywności jonów można obliczać z równania *Debye'a-Huckel'a*, które dla rozcieńczonych wodnych roztworów elektrolitów w temperaturze 298 K przyjmuje następującą postać:

$$\log f_i = 0.509\,|z_+ z_-|\sqrt{I} \tag{2}$$

gdzie: z_+ i z_- - wartościowości kationów i anionów obecnych w roztworze (w tym przypadku równe 1),
I – siła jonowa roztworu.

Siłę jonową roztworu (I) definiuje się wzorem:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 \frac{b_i}{b^\ominus} \approx \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 \frac{C_i}{C^\ominus} \tag{3}$$

gdzie: z_i - wartościowości poszczególnych jonów obecnych w roztworze (zarówno kationów, jak i anionów),
b_i - stężenia molalne jonów, które w rozcieńczonych roztworach wodnych są w przybliżeniu równe stężeniom molowym (C_i) tych jonów, przy czym jako stężenia odniesienia przyjmuje się odpowiednio: $b^\ominus$ = 1 mol/kg lub $C^\ominus$ = 1 mol/dm^3.

Ponieważ wzór (2) nie uwzględnia indywidualnych cech jonów, więc w tym samym roztworze współczynniki aktywności jonów I_3^- i I^- są jednakowe. Zatem ich stosunek jest równy 1:

$$\frac{f_{I_3^-}}{f_{I^-}} = 1 \tag{4}$$

W rezultacie również iloraz współczynników aktywności w równaniu (1) sprowadza się do jedności:

$$\frac{f_{I_3^-}}{f_{I_2} \cdot f_{I^-}} = 1 \tag{5}$$

Wynika stąd, że termodynamiczna stała równowagi rozpatrywanej reakcji (K_a) jest praktycznie równa stałej stężeniowej (K_c):

$$K_a \approx K_c \tag{6}$$

Reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym woda/rozpuszczalnik organiczny, różniącym się stężeniem jodu w poszczególnych fazach. Stan równowagi ustala się szybko. Stężenia jodu w poszczególnych fazach oznacza się za pomocą miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodowego. Jednak w przypadku miareczkowania fazy wodnej, w ten sposób oznacza się całkowitą zawartość jodu, zarówno w postaci niezwiązanej (jako I_2) jak i związanej (w postaci jonów I_3^-), ponieważ jony I_3^- są nietrwałe i rozpadają się w czasie miareczkowania:

$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$
$$2\ S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

Do obliczenia stałej równowagi należy znać oddzielnie stężenie wolnego I_2 i stężenie jonów trójjodkowych I_3^- w stanie równowagi. Należy więc jeszcze w inny sposób oznaczyć ilość jednego z tych reagentów. Otóż stężenie wolnego jodu w mieszaninie reakcyjnej wyznacza się na podstawie prawa podziału Nernsta - stąd wynika nazwa tej metody: "metoda podziału" . W tym celu wodny roztwór, w którym zachodzi reakcja chemiczna, wytrząsa się z cykloheksanem (lub innym rozpuszczalnikiem niemieszającym się z wodą, zdolnym do rozpuszczania jodu, np. CCl_4). Wówczas tylko I_2 rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i przechodzi do warstwy organicznej w takich ilościach, że stosunek jego stężeń w obu warstwach równy jest współczynnikowi podziału Nernsta. Ustala się równowaga dwóch procesów: równowaga reakcji chemicznej w roztworze wodnym oraz równowaga podziału I_2 pomiędzy wodę i cykloheksan. Stężenie I_2 w cykloheksanie w stanie równowagi obu procesów oznacza się również za pomocą miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodowego. Znając współczynnik podziału I_2 pomiędzy cykloheksan i wodę oraz stężenie I_2 w warstwie organicznej, oblicza się stężenie wolnego I_2 w fazie wodnej. Na tej podstawie można już obliczyć stężenia poszczególnych reagentów oraz stałą równowagi reakcji.

ZADANIA DO WYKONANIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika podziału jodu pomiędzy fazę wodną i fazę cykloheksanową w temperaturze pokojowej i następnie wyznaczenie stałej równowagi kompleksowania jodu z anionami jodkowymi w roztworze wodnym w tej samej temperaturze.

Aparatura:

- wytrząsarka ramieniowa,
- termometr

Szkło:

- biurety szklane na 25 lub 50 ml,
- 2 cylindry miarowe (na 20 ml i 100 m1),
- 4 kolbki stożkowe ze szlifem i korkami (na 100 ml),
- 4 kolbki stożkowe na 250 ml (lub z szeroką szyją na 100 ml) do miareczkowania,
- 4 rozdzielacze na 100 ml,
- 2 lejki (do biuret i rozdzielaczy),
- pipety szklane jednomiarowe na 2,0 ml i 10,0 ml,
- pipety wielomiarowe (te ze skalą) na 10 ml,
- pipeta Pasteura z gumką (do dozowania roztworu skrobi),
- kilka zlewek o pojemności 100 ml.

Odczynniki:

- nasycony roztwór jodu w cykloheksanie,
- 0,10 M roztwór wodny jodku potasu (sporządzony z fiksanalu),
- 0,01 M roztwór wodny jodku potasu.
- 0,1000 M roztwór $Na_2S_2O_3$ (sporządzony z fiksanalu),
- 0,0100 M roztwór $Na_2S_2O_3$ (do miareczkowania),
- ok. 1% roztwór wodny skrobi.

Uwagi:

- Jeśli nie ma na sali jakiegoś gotowego roztworu, należy go sporządzić,
- Kolby ze szlifem na mieszaninę reakcyjną , pipety, cylindry miarowe, lejki i rozdzielacze muszą być **czyste i suche**,
- Kolby do miareczkowania, mogą być mokre po wodzie destylowanej.

ZALECANE ILOŚCI ROZTWORÓW:

A – nasycony roztwór I_2 w cykloheksanie:	8 – 15 ml,
B – 0,0100 M wodny roztwór jodku potasu:	35 – 60 ml,
C – woda destylowana:	40 – 80 ml.

UWAGA: Dokładne ilości roztworów ustala prowadzący, indywidualnie dla każdego studenta.

SPOSÓB WYKONANIA ĆWICZENIA:

UWAGA: Każdy członek zespołu wykonuje pomiary dla jednego składu mieszaniny, podanego przez prowadzącego.

W czystej i suchej kolbie stożkowej ze szlifem (na 100 ml) umieszcza się badane roztwory w proporcji podanej przez prowadzącego. Kolbę natychmiast zamyka się korkiem (ponieważ cykloheksan jest lotny) i korek owija taśmą teflonową w celu uszczelnienia. Kolbę mocuje się na wytrząsarce i wytrząsa przez 15 min w celu ustalenia stanu równowagi fazowej.

W międzyczasie przygotowuje się czysty i szczelny rozdzielacz oraz stanowisko do miareczkowania. Szczelność rozdzielacza można sprawdzić przy użyciu kilku ml acetonu i następnie wysuszyć go przy pomocy pompki wodnej. Podobnie sprawdza się szczelność zaworów biuret i suszy. Biuretę należy napełnić 0,0100 M roztworem tiosiarczanu sodowego. Gdy roztworu 0,0100 M $Na_2S_2O_3$ nie ma na sali, należy go sporządzić poprzez pobranie <u>dokładnie</u> 100 ml roztworu 0,1000 M (tj. pipetą jednomiarową na 100 ml) do kolby miarowej na 1000 ml i dopełnienie wodą destylowaną do kreski.

Po zakończeniu wytrząsania, zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza i czeka chwilę na rozwarstwienie. Pęcherze na granicy faz można usunąć przez delikatne wytworzenie wiru wewnątrz rozdzielacza ruchem obrotowym. Następnie zdejmuje się korek z rozdzielacza i szybko drenuje warstwę dolną do kolby stożkowej z korkiem, po czym natychmiast ponownie zatyka się rozdzielacz korkiem, aby cykloheksan nie parował. Kolbę należy opisać np. swoimi inicjałami, aby nie pomylić jej z fazami wodnymi pozostałych studentów w zespole.

Do kolbki stożkowej (na 250 ml, może być mokra po wodzie destylowanej i nie musi mieć szlifu) odmierza się 10,0 ml fazy wodnej przy użyciu pipety jednomiarowej (tej z kreską), dodaje ok. 1 ml roztworu skrobi i miareczkuje 0,0100 M roztworem tiosiarczanu sodu do momentu odbarwienia roztworu. Notuje się ilość zużytego roztworu $Na_2S_2O_3$. Następnie miareczkowanie wykonuje się ponownie dla świeżej porcji 10,0 ml fazy wodnej, zwracając szczególną uwagę pod koniec miareczkowania, tak aby odbarwienie roztworu nastąpiło po dodaniu jednej ostatniej kropli. Jeśli objętość roztworu $Na_2S_2O_3$ zużyta w drugim miareczkowaniu nie różni się więcej niż ± 0,2 ml od objętości tego titranta z poprzedniego miareczkowania, jako wynik bierze się wartość średnią. W przeciwnym przypadku miareczkowanie powtarza się po raz trzeci, a jako wynik bierze się średnią z dwóch najbardziej zbliżonych wyników miareczkowania.

Zawartość jodu w fazie organicznej oznacza się również przez miareczkowanie 0,0100 M $Na_2S_2O_3$. W tym celu, najpierw poprzez zawór rozdzielacza usuwa się resztkę fazy wodnej (wraz z ewentualnym paprochami, które zgromadziły się w dolnej części rozdzielacza). Następnie przelewa się całą ilość fazy organicznej z rozdzielacza do małej kolbki stożkowej z korkiem i natychmiast zatyka, aby cykloheksan nie parował. W czystej kolbce do miareczkowania umieszcza się 10 ml 0,10 M roztworu KI i pobiera do niej 2,0 ml fazy organicznej przy użyciu pipety jednomiarowej (lub pipety automatycznej nastawionej na wymaganą objętość). Tak sporządzoną mieszaninę miareczkuje się 0,0100 M $Na_2S_2O_3$, najpierw do zmiany barwy roztworu na jasnożółtą (czyli nie do końca). Następnie dodaje się ok. 1 ml roztworu skrobi i kontynuuje miareczkowanie do momentu odbarwienia roztworu od jednej kropli. Miareczkowanie należy wykonać co najmniej dwukrotnie. W trakcie miareczkowania, zawartość kolby należy intensywnie mieszać ruchem obrotowym ze względu na obecność dwóch niemieszających się faz. **Alternatywnie, próbkę 2,0 ml fazy organicznej można pobierać bezpośrednio z rozdzielacza (tj. bez przelewania zawartości do kolbki), w celu zminimalizowania parowania cykloheksanu i ograniczenia ilości szkła do późniejszego mycia, ale wymaga to większej ostrożności i wprawy.**

OPRACOWANIE WYNIKÓW:

Na podstawie wyników miareczkowania oblicza się bezpośrednio:

- $C_{I_2}^{org}$ - stężenie molowe jodu w fazie organicznej,
- $C_{I_2+I_3^-}^{w}$ - sumaryczne stężenie molowe jodu w postaci wolnej (I_2) i związanej (I_3^-) w fazie wodnej, w przypadku mieszaniny A+B, lub:
- $C_{I_2}^{ow}$ - stężenie wolnego jodu w fazie wodnej, w przypadku mieszaniny A+C.

Są to stężenia równowagowe. Na podstawie danych dla układu A+C wyznacza się współczynnik podziału Nernsta jodu pomiędzy fazę wodną i fazę organiczną, według następującego równania:

$$K_N = \frac{C_{I_2}^{org}}{C_{I_2}^{ow}} \tag{7}$$

W przypadku układów A+B, stężenia równowagowe poszczególnych reagentów oblicza się na podstawie następujących zależności:

$$C_{I_2}^{w} = \frac{C_{I_2}^{org}}{K_N} \tag{8}$$

$$C_{I_3^-} = C_{I_2+I_3^-}^{w} - C_{I_2}^{w} \tag{9}$$

$$C_{I^-} = C_{KI}^{o} - C_{I_3^-} \tag{10}$$

gdzie: $C_{I_3^-}$ - równowagowe stężenie molowe jonów I_3^- w roztworze wodnym,

C_{I^-} - równowagowe stężenie molowe jonów jodkowych w roztworze wodnym,

C_{KI}^{o} - początkowe stężenie jonów jodkowych, równe stężeniu KI (0.0100 M).

Wyniki pomiarów należy opracować w formie typowego sprawozdania o strukturze podanej na pierwszych zajęciach. Część doświadczalna sprawozdania powinna obejmować zestawienie wyników miareczkowań, obliczone wartości stężeń równowagowych poszczególnych reagentów, wartości stałej Nernsta (K_N) oraz stałej równowagi badanej reakcji (K_c) w postaci tabelarycznej, odpowiednie komentarze lub dyskusję wyników oraz wnioski. Należy zwracać uwagę na jednostki w jakich poszczególne wartości są wyrażane.