

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ФАЗАМИ»

I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. В равновесной трехкомпонентной системе, состоящей из двух жидких слоев и вещества, растворимого в обеих жидкостях, последнее распределяется между двумя слоями в определенном отношении.

Выясним характер функциональной зависимости между концентрацией третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях на конкретном примере системы, составленной из воды, четыреххлористого углерода и йода.

Вода и четыреххлористый углерод нерастворимы друг в друге и при смешивании образуют два слоя. Если к водному раствору йода прилить четыреххлористый углерод, то последний окрасится. Появление окраски обусловлено тем, что йод, растворимый в четыреххлористом углероде, частично переходит в него из водного слоя. Вследствие этого, с течением времени концентрация йода в водном слое уменьшится, а в слое четыреххлористого углерода- увеличится.

Процесс перехода йода из одного слоя в другой двусторонен: молекулы йода, находящиеся в слое четыреххлористого углерода, вследствие непрерывного хаотического движения, вновь переходят в водный слой. Число таких переходов в единицу времени тем больше, чем больше концентрация йода в растворе. Понятно, поэтому, что с течением времени число молекул йода, переходящих в слой четыреххлористого углерода, уменьшается, а число молекул, совершающих обратный переход, увеличивается. В конце концов наступает такой момент, когда число молекул йода, переходящих в единицу времени из водного слоя в слой четыреххлористого углерода, становится равным числу молекул йода, переходящих из слоя четыреххлористого углерода в водный слой. В системе устанавливается состояние равновесия.

После установления равновесия, при неизменных внешних условиях, концентрация йода в воде и четыреххлористом углероде строго определены и неизменны во времени.

Согласно правилу фаз, рассматривая система обладает двумя степенями свободы поскольку она трехкомпонентна (вода, четыреххлористый углерод, йод) и трехфазна (водный раствор йода, раствор йода в четыреххлористом углероде и пар над ними).

Наличие двух степеней свободы указывает на то, что две из переменных состояния системы можно произвольно изменить, а число и характер фаз останутся при этом неизменными. Изменение двух переменных состояния вызовет лишь соответствующее изменение остальных параметров.

Состояние рассматриваемой системы определяется четырьмя переменными: температурой, давлением пара, концентрацией йода в воде и концентрацией йода в четыреххлористом углероде.

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру (T) и концентрацию йода в водном слое ($C_{I(H_2O)}$), то концентрация йода в четыреххлористом углероде ($C_{I(CCl_4)}$) будет определяться этими величинами:

$$C_{I(CCl_4)} = \varphi(T, C_{I(H_2O)})$$

При постоянной температуре концентрация йода в четыреххлористом углероде будет определяться только концентрацией йода в воде:

$$T = \text{const} \quad C_{I(CCl_4)} = \psi(C_{I(H_2O)})$$

2. Для разбавленных растворов выяснить характер функциональной зависимости между концентрациями распределенного вещества несложно.

Для решения поставленной задачи сравним молярные изобарные потенциалы в воде ($G_{I(H_2O)}$) и йода в четыреххлористом углероде ($G_{I(CCl_4)}$). В условиях равновесия эти изобарные потенциалы должны быть равны; в противном случае возник бы самопроизвольный процесс перехода йода из состояния, характеризующегося большим изобарным потенциалом, к состоянию, характеризующимся меньшим изобарным потенциалом, что несовместимо с равновесием, которое установилось в системе.

Таким образом,

$$G_{I(H_2O)} = G_{I(CCl_4)} \quad (1)$$

Для разбавленного раствора зависимости G от концентрации передается соотношением

$$G = G^0 + RT \ln C, \quad (2)$$

Где: G^0 - изобарный потенциал растворенного вещества в состоянии выбранном в качестве стандартного, при котором $C=1$.

В зависимости от способа выражения концентрации стандартное состояние будет различным, будет различным и численное значение G^0 . В рассматриваемом случае концентрацию удобно выражать в молях на литр, тогда G^0 будет изобарным потенциалом йода в воде или четыреххлористом углероде при молярности йода, равной единице.

При этом предполагается, что при стандартной концентрации выполняется уравнение (2), т.е. законы разбавленных растворов справедливы и при стандартной концентрации. Обычно это не так, и поэтому G^0 приходится относить не к реальному, а к гипотетическому раствору, в котором при $C=1$ моль/л выполняются законы разбавленных растворов.

Применительно к раствору йода в воде и в четыреххлористом углероде соотношение (2) запишется следующим образом:

$$G_{I(H_2O)} = G_{I(H_2O)}^0 + RT \ln C_{I(H_2O)} \quad (3)$$

$$G_{I(CCl_4)} = G_{I(CCl_4)}^0 + RT \ln C_{I(CCl_4)} \quad (4)$$

На основании (1) правые части этих соотношений равны, откуда следует, что

$$RT(\ln C_{I(CCl_4)} - \ln C_{I(H_2O)}) = G_{I(H_2O)}^0 - G_{I(CCl_4)}^0$$

или

$$\ln \frac{C_{I(CCl_4)}}{C_{I(H_2O)}} = \frac{G_{I(H_2O)}^0 - G_{I(CCl_4)}^0}{RT} \quad (5)$$

Соотношению (5) можно придать также следующий вид:

$$\frac{C_{I(CCl_4)}}{C_{I(H_2O)}} = e^{\frac{G_{I(H_2O)}^0 - G_{I(CCl_4)}^0}{RT}} \quad (6)$$

При постоянной температуре $G_{I(H_2O)}^0, G_{I(CCl_4)}^0$ и сама температура имеют определенные численные значения и, таким образом, все выражение, стоящее в правой части (6) является константой. Эта константа всюду дальше обозначается буквой K_ϕ и названа коэффициентом распределения.

Итак,

$$\frac{C_{I(H_2O)}}{C_{I(CCl_4)}} = K_\phi \quad (7)$$

Коэффициент распределения показывает, в каком отношении распределяется растворенное вещество между двумя растворителями, находящимися в равновесии.

Числовое значение K_ϕ зависит от химической природы обоих растворителей и растворенного вещества, а также от температуры.

Из самого вывода следует, что пока выполняются законы разбавленных растворов, K_ϕ в уравнении (7) не зависит от концентрации.

3. Коэффициент распределения можно вычислить по формуле (7), определив концентрацию растворенного вещества в обоих слоях. Можно, кроме того, вычислить K_ϕ , зная исходную и равновесную концентрацию третьего компонента в одном из слоев.

Найдем соотношение, связывающее коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом с исходной и равновесной концентрацией йода в водном слое.

Пусть для опыта взято V_{H_2O} мл. водного раствора йода, исходная концентрация которого C миллимолей в миллилитре. Следовательно, во взятом объеме раствора содержится $V_{H_2O} * C$ миллимолей йода. После добавления четыреххлористого углерода часть йода перейдет из водного слоя в слой четыреххлористого углерода. Концентрация йода в водном слое уменьшится. Допустим, что по достижению равновесного состояния концентрация йода в водном слое станет равной $C_{I(H_2O)}$. Теперь в водном слое будет содержаться $V_{H_2O} * C_{I(H_2O)}$ миллимолей йода и, следовательно, в четыреххлористый углерод перейдет $V_{H_2O} * C - V_{H_2O} * C_{I(H_2O)}$ миллимолей йода. Если объем прилитого CCl_4 равен V_{CCl_4} мл., то концентрация йода в слое четыреххлористого углерода C_{CCl_4} выразится соотношением.

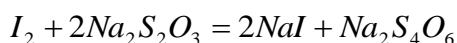
$$C_{I(CCl_4)} = \frac{V_{H_2O} * C_{I(H_2O)}}{V_{CCl_4}} = \frac{V_{H_2O}}{V_{CCl_4}} (C - C_{I(H_2O)}) \quad (8)$$

Подставив (8) и (7), получим уравнение, пригодное для подсчета коэффициента распределения.

$$K_{\phi} = \frac{V_{H_2O} * (C - C_{I(H_2O)})}{V_{CCl_4} * C_{I(H_2O)}} \quad (9)$$

При использовании данной формулы необходимо экспериментально определить начальную и равновесную концентрацию йода в водном слое. С этой целью можно использовать метод титрования.

Свободный йод определяют обычно титрованием его раствора раствором тиосульфата натрия. Последний восстанавливает I_2 до I^- согласно уравнению:



В качестве индикатора применяется раствор крахмала. Свободный йод вызывает в растворе крахмала синее окрашивание, тогда как в присутствии ионов йода раствор крахмала бесцветен. Это свойство крахмала используют для определения эквивалентной точки. Если к титруемому раствору йода прибавить немного раствора крахмала, жидкость окрасится в синий цвет. При титровании ее окраска исчезает тотчас же, как только весь йод восстановится в йодистый натрий согласно вышеприведенному уравнению.

Пусть для титрования взято V' мл. исходного и равновесного водных растворов йода и титрование ведется раствором концентрации которого равна C_H миллиграмм-эквивалентов на 1 мл; на титрование исходного раствора пошло V'' мл. раствора тиосульфата натрия, на титрование равновесного - V''' мл.

Очевидно, что число миллиграмм-эквивалентов тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, равно числу миллиграмм-эквивалентов йода в исследуемой пробе водного раствора йода, т.е.

$$V'' * C_H = V' * C$$

$$V''' * C_H = V' * C_{I(H_2O)}$$

откуда следует, что концентрация исходного раствора йода в воде

$$C = \frac{V'' * C_H}{V'} \quad (10)$$

а равновесная концентрация йода в воде

$$C_{I(H_2O)} = \frac{V''' * C_H}{V'} \quad (11)$$

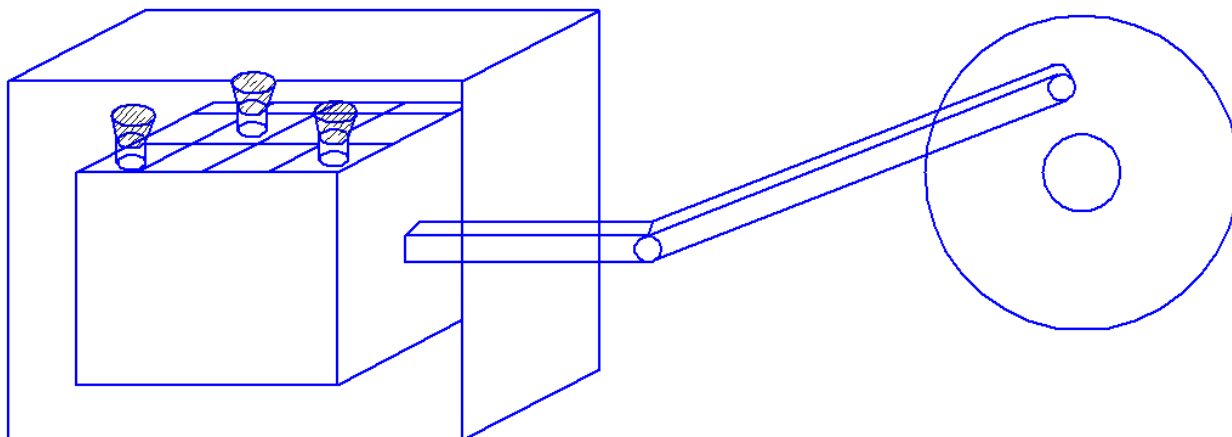
Последние уравнения служат для расчета концентрации исследуемого раствора по результатам титрования.

Для определения коэффициента распределения нет надобности вычислять концентрации растворов. Действительно, подставив значения C и $C_{I(H_2O)}$ из (10) и (11) в (9), после несложных преобразований получим:

$$K_{\phi} = \frac{V_{H_2O} * (V'' - V''')}{V_{CCl_4} * V'''} \quad (12)$$

Описание приборов

Склянки с притертыми пробками в которых проводится экстракция, бюретка для тиосульфата натрия, посуда для титрования, механический взбалтыватель.



II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящей работы является проверка закона распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом. Для этого находят ряд числовых значений K_{ϕ} при одной и той же температуре и различных равновесных концентрациях йода в воде и четыреххлористом углероде. Критерием справедливости закона распределения для данного конкретного случая будет служить постоянство коэффициента распределения (конечно в пределах ошибок опыта).

Для того, чтобы в результате распределения создать различные равновесные концентрации йода в растворах, поступаем следующим образом: в две склянки с притертыми пробками наливаю по 50 мл. водного раствора йода ($V_{H_2O} = 50$ мл.). Затем в первую склянку добавляю 1 мл. четыреххлористого углерода ($V_{CCl_4} = 1$ мл.), а во вторую- 1,5 мл ($V_{CCl_4} = 1,5$ мл.). После этого содержимое банок взбалтываю в течении часа. Встряхивание должно быть настолько интенсивным, чтобы четыреххлористый углерод разбивался на мелкие капельки. Благодаря этому поверхность соприкосновения воды и четыреххлористого углерода возрастает и переход молекул йода из одного растворителя в другой ускоряется, а вместе с тем ускоряется и достижение равновесного состояния.

По прошествии часа взбалтывание прекращают и склянки оставляют стоять в течение часа, чтобы содержимое их вполне отстоялось.

За это время анализируем исходный раствор йода в воде. С этой целью в колбочку для титрования наливаем 20 мл. исходного раствора и прибавляют 1 мл. раствора крахмала. Бюретку заполняю 0,01 N раствором тиосульфата натрия и титрую пробу до исчезновения окраски. Сделав отсчет по бюретке, записывают число мл. раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование. Затем опыт повторяют второй раз. Если результаты двух измерений расходятся не более чем на 0,1 мл., анализ исходного раствора можно считать законченным. При больших расхождениях результатов параллельных определений опыт следует повторить еще раз.

После отстаивания содержимого склянок в которых проводилось распределение йода, определяю равновесные концентрации йода в водных слоях. Из каждой склянки пипеткой осторожно отбирают две пробы по 20 мл. водного раствора йода и титруют 0,01N раствором тиосульфатом натрия в присутствии крахмала.

Определив число мл. 0,01N раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование 20 мл. водного раствора йода после распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом, по формуле (12) вычисляют коэффициент распределения.

По формуле вычисляю коэффициент распределения.

Результаты измерений и расчета записывают в виде следующей таблицы:

Определение коэффициента распределения йода
Между четыреххлористым углеродом и водой. Температура опыта °C

| Объем водного слоя V(мл.) | Объем 4- х Хлористо го углерода (мл.) | № измерен ий | Число мл. раствора тиосульфата натрия пошедшего на титрование 20 мл. водного раствора | | Коэффициент распределения K_{ϕ} |
|------------------------------|--|--------------------|---|----------------------------------|--|
| | | | до распределения V'' | После распределения V''' | |
| 50 | 1 | 1 | | | |
| | | 2 | | | |
| | | среднее | | | |
| 50 | 1.5 | 1 | | | |
| | | 2 | | | |
| | | среднее | | | |