

Praktikum z fyzikální chemie						
Název úlohy: Rozdělovací rovnováha						
Příjmení a jméno:	Mikulů Martina				Obor: Chemie	
Spolupracoval/a:	Kadlec Jan				Obor: Chemie	
Datum provedení úlohy:	7.12.2017					
Protokol:	Řádný		1. oprava		2. oprava	
Zadání úlohy:	V rovnovážném systému toluen - voda - kyselina benzoová stanovte rozdělovací poměr, P , a poměr $\frac{\sqrt{c_T}}{c_V}$. Ověřte nezávislost poměru $\frac{\sqrt{c_T}}{c_V}$ na celkovém množství kyseliny benzoové.					

Princip úlohy

Rozdělovací poměr, P , ve dvou nemísitelných rozpouštědlech je definován jako poměr analytických koncentrací rozpuštěné látky v jednotlivých rozpouštědlech. Pro systém toluen–voda–kyselina benzoová je rozdělovací poměr, P definován jako

$$P = \frac{c_t}{c_v}, \quad (1)$$

kde c_t je koncentrace kyseliny benzoové v toluenu, c_v je koncentrace kyseliny benzoové ve vodě. Koncentraci kyseliny benzoové ve vodě lze stanovit titrací kyseliny benzoové hydroxidem sodným. Hydroxid sodný reaguje s kyselinou benzoovou ve stechiometrickém poměru 1:1 podle rovnice



Ze zjištěné koncentrace kyseliny benzoové ve vodě můžeme přes látková množství spočítat koncentraci kyseliny benzoové v toluenu. Rozdělovací poměr, P , závisí na celkovém látkovém množství kyseliny benzoové v systému a není tak konstantní.

Rozdělovací rovnováha je charakterizovaná Nernstovým rozdělovacím koeficientem k_r jako poměr aktivit rozpuštěné látky v obou rozpouštědlech. V případě velmi zředěných roztoků lze tyto aktivity ztotožnit s molárními koncentracemi rozpuštěné látky v obou rozpouštědlech jako

$$k_r = \frac{a_{A,1}}{a_{A,2}} \approx \frac{c_{A,1}}{c_{A,2}}, \quad (3)$$

kde $a_{A,1}$ a $a_{A,2}$ jsou aktivity rozpuštěné látky A v rozpouštědlech 1 a 2, a $c_{A,1}$ a $c_{A,2}$ jsou koncentrace rozpuštěné látky A v rozpouštědlech 1 a 2. Tato rovnováha však platí pouze v případě, že se rozpuštěná látka nachází v systému pouze v jedné formě. Protože kyselina benzoová v toluenové fázi dimeruje, je rozdělovací koeficient definován jako poměr koncentrací monomeru

v toluenové a vodné fázi. Disociaci kyseliny benzoové ve vodné fázi můžeme zanedbat a pro Nernstův rozdělovací koeficient dostáváme vztah

$$k_r = \frac{c_{m,t}}{c_v}. \quad (4)$$

Koncentraci monomeru kyseliny benzoové v toluenu vyjádříme pomocí konstanty dimerizace jako

$$c_{m,t} = \sqrt{\frac{c_{d,t}}{K_D}}, \quad (5)$$

kde $c_{m,t}$ je koncentrace monomeru v toluenu, $c_{d,t}$ je koncentrace dimeru v toluenu a K_D je konstanta dimerizace kyseliny benzoové v toluenu. Analytická koncentrace kyseliny benzoové v toluenu je daná jako součet koncentrace monomeru a dvojnásobku koncentrace dimeru, protože jeden dimer je tvořen dvěma molekulami kyseliny benzoové. Pro analytickou koncentraci kyseliny benzoové v toluenu, c_t , tedy platí

$$c_t = c_{m,t} + 2c_{d,t}. \quad (6)$$

Vyjádřením $c_{d,t}$ z rovnice (6) a jeho dosazením do rovnice (5) získáme vztah

$$c_{m,t} = \sqrt{\frac{c_t - c_{m,t}}{2 \cdot K_D}}. \quad (7)$$

Protože v toluenu téměř všechna kyselina benzoová dimeruje, můžeme v rovnici (7) $c_{m,t}$ oproti c_t zanedbat a dosazením do rovnice (4) a získáme vztah

$$k_r = \frac{\sqrt{\frac{c_t}{2 \cdot K_D}}}{c_v}, \quad (8)$$

ze kterého vyjádříme vztah

$$k_r \sqrt{2 \cdot K_D} = \frac{\sqrt{c_t}}{c_v}. \quad (9)$$

Protože k_r a K_D jsou konstanty, je i poměr $\frac{\sqrt{c_t}}{c_v}$ konstantní pro všechny měřené vzorky.

Stupeň disociace α pro kyselinu benzoovou ve vodě spočítáme podle vztahu

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-pK_A}}{c_{v,rel}}}, \quad (10)$$

kde pK_A je logaritmický tvar disociační konstanty kyseliny benzoové, podle návodu k úloze roven 4,2. Veličina $c_{v,rel}$ je relativní koncentrace kyseliny benzoové ve vodě. Tuto relativní koncentraci získáme podělením koncentrace kyseliny benzoové ve vodě, c_v , standardní molární koncentrací $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Postup

Nejprve byla do 4 erlenmayerových baněk odvážena kyselina benzoová. Přesné navážky jsou uvedeny v tabulce č. 1. Do každé baňky bylo napipetováno 25,0 ml vody a 10,0 ml toluenu. Baňky byly uzavřeny a upevněny do automatické třepačky, na které byly třepány při frekvenci 500 min^{-1} po dobu 30 min. Poté byl obsah každé baňky přelit do dělicí nálevky a bylo počkáno cca 40 min, než se hladina mezi fázemi ustálila. Poté byla z každého vzorku odpuštěna do

uzavíratelné lahvičky vodná fáze. Poté bylo vždy 5 ml vodné fáze každého vzorku titrováno 0,0200M roztokem hydroxidu sodného v přítomnosti fenolftaleinu. Pro každý vzorek byla titrace provedena dvakrát. Získané spotřeby hydroxidu sodného $V_{\text{NaOH},1}$ a $V_{\text{NaOH},2}$ jsou uvedeny v tabulce č. 1. Pro každý vzorek pak byla vypočítána průměrná spotřeba hydroxidu sodného V_{NaOH} , která je taktéž pro každý vzorek uvedena v tabulce č. 1.

Tab. č. 1: Navážky kyseliny benzoové v jednotlivých vzorcích a spotřeby roztoku NaOH pro tyto vzorky

Vzorek č.	m_B/g	$V_{\text{NaOH},1}/\text{ml}$	$V_{\text{NaOH},2}/\text{ml}$	$V_{\text{NaOH}}/\text{ml}$
1	0,1008	2,08	2,08	2,08
2	0,1449	2,64	2,72	2,68
3	0,2002	3,20	3,14	3,17
4	0,2501	3,58	3,56	3,57

Vyhodnocení výsledků

Látkové množství kyseliny benzoové v systému n spočítáme podle vzorce

$$n = \frac{m}{M}, \quad (11)$$

kde m je navážka kyseliny benzoové a M je molární hmotnost kyseliny benzoové, která je podle [1] rovna $122,124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pro vzorek č. 1 získáme po dosazení za m výpočet

$$n = \frac{0,1008}{122,124} = 0,0008254 \text{ mol}.$$

Hodnoty n pro všechny vzorky jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Koncentraci kyseliny benzoové ve vodné fázi spočítáme jako

$$c_v \cdot V_v = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow c_v = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_v}, \quad (12)$$

kde c_v je koncentrace kyseliny benzoové ve vodné fázi, V_v je titrovaný objem vodné fáze, tedy 5,00 ml a c_{NaOH} je molární koncentrace odměrného roztoku hydroxidu sodného, tedy $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. V_{NaOH} je průměrná spotřeba hydroxidu sodného, která pro vzorek č. 1 činí 2,08 ml. Dosazením těchto hodnot získáme výpočet koncentrace kyseliny benzoové ve vodné fázi vzorku č. 1, tedy

$$c_v = \frac{0,0200 \cdot 2,08}{5,00} = 0,00832 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Hodnoty c_v pro všechny vzorky jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Z hodnot koncentrace kyseliny benzoové ve vodné fázi spočítáme látkové množství kyseliny benzoové ve vodné fázi, n_v , podle vzorce

$$n_v = c_v \cdot V_{\text{vf}}, \quad (13)$$

kde V_{vf} je objem vodné fáze, tedy $0,0250 \text{ dm}^3$. Koncentrace kyseliny benzoové v toluenu c_t je daná jako podíl látkového množství kyseliny benzoové v toluenu n_t a objemu toluenové fáze V_{tf} .

$$c_t = \frac{n_t}{V_{\text{tf}}} \quad (14)$$

Látkové množství kyseliny benzoové v toluenu získáme jako rozdíl celkového látkového množství kyseliny benzoové v systému, n_{benz} a látkového množství kyseliny benzoové ve vodě, n_v .

$$n_t = n_{\text{benz}} - n_v \quad (15)$$

Dosažením rovnice (12) do rovnice (14) a následně dosažením takto upravené rovnice (14) do rovnice (13) získáme pro výpočet koncentrace kyseliny benzoové v toluenové fázi rovnici

$$c_t = \frac{n_{\text{benz}} - c_v \cdot V_{\text{vf}}}{V_{\text{tf}}}. \quad (16)$$

Po dosažení získáme pro vzorek č. 1 výpočet

$$c_t = \frac{0,0008254 - 0,00832 \cdot 0,025}{0,010} = 0,0617 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Hodnoty c_t pro jednotlivé vzorky jsou v tabulce č. 2. Podle rovnic (1) a (10) byl pro každý vzorek spočítán rozdělovací poměr, P , a stupeň disociace kyseliny benzoové ve vodě, α . Taktéž byl pro každý vzorek spočítán poměr $\frac{\sqrt{c_t}}{c_v}$. Pro vzorek č. 1 získáváme po dosažení výpočty

$$P = \frac{0,0617}{0,00832} = 7,42,$$

$$\frac{\sqrt{c_t}}{c_v} = \frac{\sqrt{0,0617}}{0,00832} = 29,9 \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{\frac{3}{2}},$$

a

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-4,2}}{0,00832}} = 0,087.$$

Tab. č. 2: Vypočítané hodnoty pro jednotlivé vzorky

Vzorek č.	$n_{\text{benz}}/\text{mol}$	$c_v/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c_t/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	P	$\frac{\sqrt{c_t}}{c_v}/\text{mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{dm}^{\frac{3}{2}}$	$\alpha/\%$
1	0,0008254	0,00832	0,0617	7,42	29,9	8,7
2						
3						
4						

Diskuse

Závěr

Zdroje

[1] J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík: Chemické a analytické tabulky, Praha 1999