

实验四 分配系数和平衡常数的测定

一、目的要求

1. 测定碘在 $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中的分配系数。
2. 利用分配系数测定 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 的平衡常数。

二、基本原理

1. 分配系数的测定

在恒定温度下，将溶质 **B** 溶解在两种互不相溶的溶剂中，溶解达到平衡且 **B** 在溶剂相中具有相同的分子存在形态（即不发生解离或缔合）时，则溶质 **B** 在两相溶液中的分配比为一常数，

即
$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

注意，严格地说，应为活度比。仅当溶液很稀时，可用浓度代替活度。

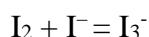
本实验中，碘溶解在四氯化碳和水中，一定温度下达平衡时， I_2 在 CCl_4 层和 H_2O 层中浓度比为一常数

$$K = \frac{C_{\text{CCl}_4}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

此关系式所表达的就是分配定律。

2. 平衡常数的测定

碘溶解在含有碘离子 (I^-) 的溶液中，将发生下列反应：



该反应的平衡常数为：

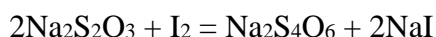
$$K = \frac{c_{\text{I}_3^-}}{c_{\text{I}_2} c_{\text{I}^-}} \quad (1)$$

如果在含碘的水溶液中加入 KI 溶液，水相反应 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 将很快达到平衡。平衡时，用硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 来滴定水溶液中碘的浓度，但滴定过程中 KI_3 又不断地分解为 I_2 和 I^- ，因此滴定的结果并非反应达到平衡时 I_2 的含量，而是溶液中所含 I_2 和 I_3^- 量的总和。为解决这个问题，可在上述溶液中加入饱和的碘的四氯化碳溶液，经充分振荡后静置分层，因为 KI 和 KI_3 都不溶于四氯化碳，所以先用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定下层四氯化碳中含 I_2 的量，再根据分配定律求得上层水溶液中含有 I_2 的量。

为此，设水溶液中 KI_3 和 I_2 的总浓度为 b ， KI 初始浓度为 c ， CCl_4 层中 I_2 的浓度为 a' ，由分配定律求得水溶液中 I_2 的浓度 a （即 $K = a'/a$ ）。再由已知的 c 和所求得的 b ，可计算出 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 的平衡常数 K_c ：

$$K_c = \frac{c_{\text{KI}_3}}{c_{\text{I}_2} c_{\text{KI}}} = \frac{b-a}{a[c-(b-a)]} \quad (2)$$

注：硫代硫酸钠与碘的反应方程式为：



三、仪器试剂

仪器

具塞三角瓶（磨口）3 个，普通三角瓶 6 个，50 ml 碱式滴定管一支，50、20、10 及 5ml 移液管各一支，振荡机一台，洗耳球

试剂

四氯化碳，淀粉指示剂， I_2 的四氯化碳饱和溶液， 0.05 mol/dm^3 的 KI ； 0.02 mol/dm^3 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。

四、实验步骤

1. 在三个具塞三角瓶（磨口）中，分别量取配制下列三种混合溶液：

编号	混合溶液的组成			
	H_2O (ml)	I_2 在 CCl_4 中的饱和溶液 (ml)	$0.05 \text{ mol/dm}^3 \text{ KI}$ (ml)	CCl_4 (ml)
I	150	20	0	0
II	0	20	150	0
III	0	10	150	10

注意：移取 I_2 在 CCl_4 中的饱和溶液时，移液管不要伸到瓶底，以免将未溶解的 I_2 取出。

2. 将以上配好的三种混合溶液在振荡机上水平振荡 15 min 后，取下手持上下振荡 1 min 后静置分层。

3. 用标准浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定以上三种试液中的上、下层溶液，方法如下：

（1）用移液管取 I 号瓶中上层液 50 ml，放入已准备好的干净三角瓶中，用 0.02 mol/dm^3 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定。加淀粉指示剂 4-6 滴，滴定至深蓝色刚好褪去即为滴定终点。此时记下所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积。再用移液管取 I 号瓶下层溶液 5 ml，用以上方法滴定，并

记录所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积。

(2) 用移液管分别从 II 号瓶及 III 号瓶的试液中取上层溶液各 20 ml，下层溶液各 5 ml 分别放入四个瓶中。用 (1) 的方法分别进行滴定，并记下所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积。

4. 做完实验后，含 CCl_4 的废液不准倒入水池，应倒入废液瓶中回收，以防污染环境。

五、数据处理

1. 由 I 号瓶上、下层溶液的滴定结果，计算 I_2 在水层和四氯化碳层的浓度 a_1 、 a_1' 以及分配系数 K 。
2. 由 II 号及 III 号瓶下层溶液的滴定结果，计算 I_2 在四氯化碳层的浓度 a_2' 、 a_3' 。
3. 由 II 号及 III 号瓶上层溶液的滴定结果，计算 I_2 和 KI_3 的总浓度 b_2 、 b_3 。
4. 利用已求出的分配系数 K ，计算 II 号及 III 号瓶上层溶液中 I_2 的浓度 a_2 、 a_3 。
5. 由 KI 溶液的初始浓度 C_{KI} 和以上的计算结果，根据 (2) 式计算出 II 号及 III 号瓶中反应 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 的平衡常数 $K_{c,2}$ 、 $K_{c,3}$ 以及它们的平均值 K_c 。

六、预习思考题

1. 分配系数 $K = \frac{C_1}{C_2}$ 为一常数，对温度、浓度和溶质在两个互不相溶的溶液中分存在形态有什么要求？
2. 吸取碘的四氯化碳饱和溶液时应该注意什么？
3. 如何吸取静置分层后下层碘的四氯化碳溶液，应该注意什么，如何操作？
4. 滴定下层四氯化碳层时应注意什么？
5. 在油基磁性液体/纳米阵列复合界面对水性液体的输运中，油基磁性液体中均匀分散的四氧化三铁纳米颗粒在长期接触与输运水过程中是否会有微量损失，请设计一个实验研究磁性颗粒在水和油中的分配情况，确定不同油基磁性液体的稳定性。

七、实验记录

实验温度_____ KI 浓度_____ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度_____

实验样品编号		I	II	III
取样体积 (ml)	H ₂ O 层	50	20	20
	CCl ₄ 层	5	5	5
滴定时消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量 (ml)	H ₂ O 层			
	CCl ₄ 层			
分配系数和平衡常数		K =	$K_{c,2} =$	$K_{c,3} =$
			$K_c =$	