

UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU  
WYDZIAŁ BIOLOGICZNO-CHEMICZNY  
Instytut Chemii  
r. ak. 2015/2016

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ  
Z CHEMII FIZYCZNEJ I

**II CHEMIA**

# ĆWICZENIE 1

## KALORYMETRIA

### WYMAGANIA:

1. Podstawowe pojęcia w termodynamice: układ, otoczenie, ciepło, praca, energia wewnętrzna, entalpia tworzenia, spalania, ciepło molowe, ciepło właściwe.
2. I zasada termodynamiki.
3. Funkcje termodynamiczne wynikające z I zasady termodynamiki i ich interpretacja.
4. Ciepło reakcji chemicznych. Prawo Hessa.
5. Zależność ciepła reakcji od temperatury. Prawo Kirchhoffa.
6. Pojemność cieplna kalorymetru i metody jej wyznaczania.
7. Efekty cieplne reakcji chemicznych.
8. Procesy odwracalne i nieodwracalne.

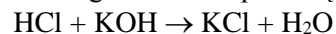
### LITERATURA:

1. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
2. Sobczyk L., Kisza A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
3. Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. PZWL, Warszawa 2007.
4. Sobczyk L., Kisza A., Gartner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1982.
5. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna t. 1, PWN, Warszawa 2005.
6. Atkins P.W., Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa, 1999.

### CZĘŚĆ TEORETYCZNA

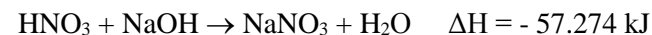
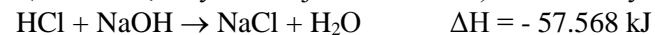
Niemal wszystkim przemianom fizycznym i chemicznym przebiegającym w dowolnym układzie towarzyszą efekty cieplne. Jednym z takich efektów cieplnych, dających się dokładnie zmierzyć jest ciepło zobojętniania.

Reakcja zobojętniania mocnego kwasu za pomocą mocnej zasady, np:



jest w istocie reakcją między jonami  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  z utworzeniem słabo zdysocjowanej cząsteczki wody:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + Q$

W roztworach rozcieńczonych efekt cieplny tej reakcji powinien mieć wartość stałą, praktycznie niezależną od rodzaju mocnej zasady i mocnego kwasu, określoną przez ciepło tworzenia cząsteczki wody. W warunkach standardowych ( $T = 298\text{K}$ , aktywności jonów równe 1) efekt ten wynosi :



Gdy w reakcji zobojętniania bierze udział słaby kwas lub słaba zasada, efekt cieplny reakcji różni się znacznie od podanej wartości.

Tworzenie wody nie jest jedyną reakcją w tym procesie. Towarzyszy jej reakcja dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady, która pochłania pewną ilość ciepła. Oprócz tego występuje jeszcze efekt hydratacji jonów powstających podczas dysocjacji.

Gdy stężenia reagujących ze sobą składników znacznie się różnią, w obliczeniach należy także uwzględnić udział ciepła rozcieńczania. Wartości liczbowe ciepła rozcieńczania dla wielu substancji podawane są w tablicach. Można je także wyznaczyć wykonując dodatkowy pomiar.

Molowe ciepło zobojętniania oblicza się na podstawie równania:

$$Q_{mol} = \frac{K \cdot (\Delta T_z - \Delta T_r)}{n} \quad \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

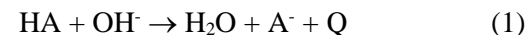
gdzie: K – pojemność cieplna kalorymetru

$\Delta T_z$  - przyrost temperatury w procesie zobojętniania

$\Delta T_r$  – przyrost temperatury w procesie rozcieńczania

n – liczba moli wody powstałej podczas reakcji

Przy reakcji zobojętniania słabego kwasu mocną zasadą występuje efekt cieplny Q



Na całkowity efekt cieplny Q składa się ciepło dysocjacji słabego kwasu  $Q_{dys}$  i ciepło tworzenia cząsteczki wody (ciepło zobojętniania mocnego kwasu)  $Q_{zob}$ .

$$Q = Q_{dys} + Q_{zob} \quad (2)$$

Na podstawie równania (2) można wyznaczyć doświadczalnie ciepło dysocjacji słabego kwasu  $Q_{dys}$ . Przy pomiarach ciepła zobojętniania mocnego kwasu i ciepła zobojętniania słabego kwasu występuje dodatkowy efekt cieplny w postaci ciepła rozcieńczania:

$$Q_{zob.H^+} = Q_{zob} + Q_{roz.H^+} \quad (3)$$

$$Q_{zob HA} = Q + Q_{roz HA} \quad (4)$$

Połączenie równań (2) – (4) daje wzór opisujący doświadczalne wyznaczanie ciepła dysocjacji słabego kwasu:

$$Q_{dys} = Q_{zob HA} - Q_{roz HA} - Q_{zob H^+} + Q_{roz H^+} \quad (5)$$

gdzie:  $Q_{dys}$  – ciepło dysocjacji słabego kwasu  
 $Q_{zob HA}$  – ciepło zobojętniania słabego kwasu  
 $Q_{roz HA}$  – ciepło rozcieńczenia słabego kwasu  
 $Q_{zob H^+}$  – ciepło zobojętniania mocnego kwasu  
 $Q_{roz H^+}$  – ciepło rozcieńczenia mocnego kwasu.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### WERSJA A: WYZNACZANIE MOŁOWEGO CIEPŁA ZOBOJĘTNIANIA MOCNEGO KWASU MOCNĄ ZASADĄ

#### WYZNACZANIE POJEMNOŚCI CIEPLNEJ KALORYMETRU

1. Do kalorymetru wlać 500 ml wody destylowanej, zamknąć pokrywę i podłączyć grzałkę do zasilacza.
2. Włączyć mieszadło i po ustaleniu się temperatury zanotować jej wartość ( $T_p$ ).
3. Na zasilaczu ustawić napięcie  $U = 10$  V. Włączyć jednocześnie zasilacz i stoper. Zmierzyć o ile wzrośnie temperatura w czasie 3 minut. Wyłączyć stoper i odczytać natężenie prądu płynącego przez grzałkę.
4. Pomiar pojemności cieplnej kalorymetru wykonać trzykrotnie, nie wylewając wody oraz przyjmując temperaturę końcową poprzedniego pomiaru jako  $T_p$  kolejnego.

#### WYZNACZANIE CIEPŁA ZOBOJĘTNIANIA MOCNEGO KWASU MOCNĄ ZASADĄ

1. Do kalorymetru wlać 500 ml roztworu mocnej zasady (rodzaj zasady i jej stężenie podaje prowadzący), zamknąć pokrywę i uruchomić mieszadło. Odczytać temperaturę roztworu.

2. Do rozdzielacza wlać mocny kwas (rodzaj i objętość kwasu podaje prowadzący). Doprowadzić temperaturę kwasu do takiej samej wartości temperatury jaką ma zasada.
3. Do kalorymetru wlać szybko kwas z rozdzielacza.
4. Po ustaleniu się temperatury odczytać jej wartość.

#### WYZNACZANIE CIEPŁA ROZCIEŃCZANIA KWASU

1. Do kalorymetru wlać 500 ml wody destylowanej, zamknąć pokrywę i uruchomić mieszadło.
2. W rozdzielaczu umieścić 20 ml mocnego kwasu. Doprowadzić temperaturę kwasu do takiej samej wartości temperatury jaką ma woda.
3. Do kalorymetru wlać szybko kwas z rozdzielacza.
4. Po ustaleniu się temperatury odczytać jej wartość.

#### OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Obliczyć pojemność cieplną kalorymetru:

$$K = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} \quad \left[ \frac{J}{K} \right]$$

gdzie:  $U$  – napięcie prądu przepływającego przez grzałkę [V]

$I$  – natężenie przepływającego prądu [A]

$t$  – czas ogrzewania [s]

$\Delta T$  – przyrost temperatury [K]

2. Wyznaczyć przyrosty temperatury w procesach zobojętniania ( $\Delta T_z$ ) i rozcieńczenia ( $\Delta T_r$ ).
3. Napisać reakcję zachodzącą podczas zobojętniania. Obliczyć liczby moli kwasu i zasady biorące udział w reakcji oraz liczbę moli powstałej wody.
4. Obliczyć molowe ciepło zobojętniania:

$$Q_{mol} = \frac{K \cdot (\Delta T_z - \Delta T_r)}{n} \quad \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

gdzie:  $n$  - liczba moli powstałej wody (obliczona na podstawie reakcji).

4. Porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi i omówić przyczyny powstawania błędów podczas wykonywania ćwiczenia.

## WERSJA B: WYZNACZANIE CIEPŁA DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU

### WYZNACZANIE POJEMNOŚCI CIEPLNEJ KALORYMETRU

1. Do kalorymetru wlać 500 ml wody destylowanej, zamknąć pokrywę i podłączyć grzałkę do zasilacza.
2. Włączyć mieszadło i po ustaleniu się temperatury zanotować jej wartość ( $T_p$ ).
3. Na zasilaczu ustawić napięcie  $U = 10$  V. Włączyć jednocześnie zasilacz i stoper. Zmierzyć o ile wzrośnie temperatura w czasie 3 minut. Wyłączyć stoper i odczytać natężenie prądu płynącego przez grzałkę.
4. Pomiary pojemności cieplnej kalorymetru wykonać trzykrotnie, nie wylewając wody oraz przyjmując temperaturę końcową poprzedniego pomiaru jako  $T_p$  kolejnego.

### WYZNACZANIE CIEPŁA ZOBOJĘTNIANIA SŁABEGO KWASU MOCNĄ ZASADĄ

1. Do kalorymetru wlać 500 ml mocnej zasady (rodzaj zasady i jej stężenie podaje prowadzący), zamknąć pokrywę i uruchomić mieszadło. Odczytać temperaturę roztworu.
2. Do rozdzielacza wlać słaby kwas (rodzaj i objętość kwasu podaje prowadzący). Doprowadzić temperaturę kwasu do takiej samej wartości temperatury jaką ma zasada.
3. Do kalorymetru wlać szybko kwas z rozdzielacza.
4. Po ustaleniu się temperatury odczytać jej wartość.

### WYZNACZANIE CIEPŁA ROZCIEŃCZANIA KWASU

1. Do kalorymetru wlać 500 ml wody destylowanej, zamknąć pokrywę i uruchomić mieszadło.
2. Do rozdzielacza wlać słaby kwas (rodzaj i objętość kwasu podaje prowadzący). Doprowadzić temperaturę kwasu do takiej samej wartości temperatury jaką ma woda.
3. Do kalorymetru wlać szybko kwas z rozdzielacza.

4. Po ustaleniu się temperatury odczytać jej wartość.

### OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Obliczyć pojemność cieplną kalorymetru:

$$K = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} \quad \left[ \frac{J}{K} \right]$$

gdzie:  $U$  – napięcie prądu przepływającego przez grzałkę [V]

$I$  – natężenie przepływającego prądu [A]

$t$  – czas ogrzewania [s]

$\Delta T$  – przyrost temperatury [K]

2. Wyznaczyć przyrosty temperatury w procesach zobojętniania ( $\Delta T_z$ ) i rozcieńczania ( $\Delta T_r$ ).
3. Napisać reakcję zachodzącą podczas zobojętniania. Obliczyć liczby moli kwasu i zasady biorące udział w reakcji oraz liczbę moli powstałej wody.
4. Obliczyć molowe ciepło zobojętniania:

$$Q_{mol} = \frac{K \cdot (\Delta T_z - \Delta T_r)}{n} \quad \left[ \frac{J}{mol} \right]$$

gdzie  $n$  -liczba moli powstałej wody (obliczona na podstawie reakcji).

5. Korzystając z wartości literaturowych ciepła zobojętniania mocnego kwasu (HCl) obliczyć ciepło dysocjacji słabego kwasu:

$$Q_{dys} = Q_{mol} - Q_{zob(HCl)}$$

6. Porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi i omówić przyczyny powstawania błędów podczas wykonywania ćwiczenia.





# ĆWICZENIE 3

## CHARAKTERYSTYKA STANU CIEKŁEGO.

### BADANIE LEPKOŚCI

#### WYMAGANIA:

1. Przyczyny lepkości w gazach i cieczach.
2. Wpływ ciśnienia, temperatury, stężenia, budowy i rozmiaru cząstek na wartość współczynnika lepkości.
3. Ciecze newtonowskie i nienewtonowskie. Prawo Arrheniusa-Guzmana.
4. Lepkość dynamiczna i kinematyczna - jednostki.
5. Metody pomiaru lepkości.
6. Energia aktywacji lepkości cieczy.
7. Jak można wyznaczyć masę cząsteczkową związku stosując metodę lepkościową?
8. Lepkość mieszanin ciekłych, lepkość właściwa roztworu, graniczne liczby lepkościowe.
9. Pomiar lepkości cieczy metodą opartą na prawie Stokesa. Wyznaczanie współczynnika lepkości ze wzoru Newtona.

#### LITERATURA:

1. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1981.
3. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami, PWN, Warszawa 1982.
4. Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji i analityki medycznej. PZWL, Warszawa 2007.
5. Sobczyk L., Kiszka A., Gartner K., Koll A., Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1982.
6. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna t. 1, PWN, Warszawa 2005.

#### CZEŚĆ TEORETYCZNA

Na kulkę znajdującą się w cieczy działa siła ciężkości

$$Q = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot d_k \cdot g, \text{ pomniejszona wg prawa Archimedesesa o siłę wyporu}$$

$$P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot d_c \cdot g :$$

$$Q - P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (d_k - d_c) \cdot g \quad (1)$$

gdzie: r - promień kulki  
d<sub>k</sub>- gęstość kulki  
d<sub>c</sub>- gęstość cieczy  
g - przyspieszenie ziemskie

Początkowo kulka opada ruchem przyspieszonym, jednak w miarę wzrostu prędkości jej opadania rośnie siła tarcia wewnętrznej (skierowana przeciwnie do kierunku ruchu kulki), która w końcu równoważy siłę Q-P. Gdy taka równowaga sił zostanie osiągnięta, kulka opada ze stałą prędkością. Według prawa Stokesa siła tarcia wewnętrznej R wyrażona jest wzorem:

$$R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad (2)$$

gdzie: r - promień kulki  
v - prędkość opadania kulki  
η - lepkość cieczy.

Gdy R = Q - P można napisać:

$$6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (d_k - d_c) \cdot g \quad (3)$$

skąd można obliczyć lepkość:

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_k - d_c)}{v} g \quad (4)$$

lub uwzględniając, że v = s/t

gdzie: s - droga opadania kulki  
t - czas potrzebny na przebycie tej drogi.

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 \cdot (d_k - d_c) \cdot g \cdot t}{s} \quad (5)$$

Wzór (5) jest ściśle spełniony tylko przy powolnym spadku kulki w nieskończonej objętości cieczy. Poprawka Landenbarga podaje w pierwszym przybliżeniu wpływ skończonej objętości rury:

$$\eta = 2 \cdot g \cdot (d_k - d_c) \frac{r^2}{g \cdot t \cdot \left(1 + 2.1 \frac{R}{g}\right)} \quad (6)$$

gdzie: R - promień rury.

Należy również uwzględnić inne, przeważnie doświadczalne poprawki uwzględniając wpływ skończonej długości opadania kulki. Metody oparte na pomiarze prędkości opadania kulki stosuje się głównie do badania zmian lepkości. Stosowane wówczas równanie ma postać:

$$\eta = k \cdot (d_k - d_c) \cdot t \quad (7)$$

gdzie:  $k = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g}{9 \cdot s}$  stała kulki;  $k = 0,07647 \frac{cP \cdot cm^3}{g}$ ;  $d_k = 2,404 \text{ g/cm}^3$

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem ćwiczenia jest zbadanie zależności lepkości cieczy od temperatury i wyznaczenie dla tej cieczy stałych A i  $\Delta E$  z równania Arrheniusa-Guzmana:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

### WYKONANIE POMIARÓW:

1. Zakręcić dolną nakrętkę wiskozymetru.
2. Wlać badaną ciecz do rury pomiarowej.
3. Wrzucić kulkę, włożyć uszczelkę i zakręcić górną nakrętkę rury pomiarowej. *Należy uważać, aby w rurze nie znalazło się powietrze.*
3. Ustawić za pomocą termometru kontaktowego żadaną temperaturę.
4. Po ustaleniu się temperatury (należy odczekać 5-10 min) wykonać pomiar. Odwrócić wiskozymetr o 180°, odczekać aż kulka znajdzie się przy górnej nakrętce, po czym obrócić do położenia pierwotnego i zmierzyć stoperem czas opadania kulki między 1 i 3 działką na rurze wiskozymetru. Każdy pomiar wykonać 3-5 razy i obliczyć wartość średnią. Pomiar należy wykonywać przy jednakowym ustawieniu wiskozymetru.

5. Po zakończeniu danej serii nastawić termometrem kontaktowym następną z kolei wartość temperatury i powtórzyć wszystkie czynności w celu zmierzenia czasu opadania kulki.
6. Pomiar wykonać dla 6 temperatur.
7. Po zakończeniu pomiarów odkręcić nakrętkę i opróżnić rurę wiskozymetru zlewając badaną ciecz do butelki. Rurę przepłukać wodą destylowaną.

### OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Odczytać w Poradniku fizykochemicznym gęstość badanej cieczy.
2. Jeżeli nie ma podanych wartości gęstości dla danej temperatury należy narysować wykres zależności  $d = f(T)$  z podanych danych. Następnie z równania danej krzywej wyznaczyć wartości gęstości przy zmierzonych temperaturach.
3. Obliczyć lepkość cieczy w danej temperaturze wg wzoru (7). Wyrazić ją w jednostkach SI.
4. Wyniki umieścić w tabeli:

Temp. T [K]	Średni czas opadania kulki [s]	Gęstość cieczy [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [cP]	Lepkość [ $\frac{N \cdot s}{m^2}$ ]

*Wyznaczanie wartości stałych A i  $\Delta E$  z równania Arrheniusa-Guzmana.*

5. Sporządzić tabelę:

1/T [1/K]	ln lepkości

6. Na podstawie wartości z tabeli narysować wykres zależności  $\ln \eta = f(1/T)$
7. Z postaci logarytmicznej równania wyznaczyć stałą A oraz energię aktywacji  $\Delta E$  (przeliczyć jednostki).
8. Porównać otrzymaną wartość energii aktywacji z wartością literaturową dla cieczy.



## ĆWICZENIE 4

### RÓWNOWAGA CIECZ – GAZ. WYZNACZANIE IZOBARY WRZENIA DWÓCH CIECZY WZAJEMNIE ROZPUSZCZALNYCH. AZEOTROPY.

#### WYMAGANIA

- równowagi między fazą ciekłą i gazową
- mieszaniny zeotropowe i azeotropowe
- prawo Raoult'a
- odchylenia od prawa Raoult'a, roztwory doskonałe i rzeczywiste
- reguła faz Gibbsa
- prawo Henry'ego
- destylacja zeotropowa i azeotropowa
- równanie Clausiusa – Clapeyrona

#### LITERATURA

1. Atkins P.W., Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa, 1999.
2. Bryłka J., Eksperymentalna chemia fizyczna, SGGW, Warszawa 1995.
3. Praca zbiorowa, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1965.
4. Penkala T., Podstawy chemii ogólnej, PWN, Warszawa
5. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna t. 1, PWN, Warszawa 2005.

#### CZEŚĆ TEORETYCZNA

***Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izobary wrzenia mieszaniny dwóch cieczy wzajemnie rozpuszczalnych.***

Jeżeli mamy układ złożony z dwóch składników A i B, przy czym substancja A jest rozpuszczalnikiem ciekłym, B – rozpuszczoną nielotną substancją, to możemy powiedzieć, że mamy do czynienia z roztworem substancji B w rozpuszczalniku A. Wówczas całkowita prężność pary składnika A nad roztworem równa jest iloczynowi prężności pary rozpuszczalnika A i jego ułamka molowego w roztworze:

$$p_A = x_A \cdot p_A^o$$

$x_A$  – ułamek molowy rozpuszczalnika  
 $p_A^o$  – prężność pary nad czystym rozpuszczalnikiem.

To wyrażenie jest matematycznym sformułowaniem prawa Raoult'a. Ponieważ:

$$x_A + x_B = 1$$

prawo Raoult'a możemy przedstawić wzorem:

$$p_A = (1 - x_B) \cdot p_A^o$$

lub, po przekształceniu:

$$x_B = \frac{p_A^o - p_A}{p_A^o}$$

Całkowita prężność pary nad mieszaniną cieczy o wzajemnej rozpuszczalności i różnych temperaturach wrzenia, w przypadku doskonałego zachowania się tych cieczy w roztworze (zgodnie z prawem Daltona), równa jest sumie prężności par poszczególnych składników mieszaniny, czyli:

$$p_{AB} = p_A + p_B$$

$p_{AB}$  – całkowita prężność par nad mieszaniną cieczy A i B  
 $p_A$  – cząstkowa prężność pary składnika A nad roztworem  
 $p_B$  – cząstkowa prężność pary składnika B nad roztworem  
a zatem:

$$p_{AB} = x_A \cdot p_A^o + x_B \cdot p_B^o$$

$p_A^o, p_B^o$  – prężność pary odpowiednio nad czystym składnikiem A i B  
 $x_A$  i  $x_B$  – ułamek molowy składnika A i B

Prostoliniową zależność prężności pary składnika od jego ułamka molowego, a więc stałą stosowność prawa Raoult'a, wykazują tylko tzw. roztwory doskonałe, tzn. takie, w których oddziaływania międzycząsteczkowe są w przybliżeniu równe, niezależnie od tego, czy są to oddziaływania między cząsteczkami tej samej substancji, czy też między cząsteczkami dwóch różnych substancji. W roztworach rzeczywistych oddziaływania międzycząsteczkowe nie są sobie równe; występują wówczas znaczne odchylenia od prostoliniowości, dodatnie lub ujemne.



## OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. W tabeli umieścić informacje charakteryzujące badane substancje (odpowiednie dane wyszukać w Poradniku Fizykochemicznym).

	Badane substancje	
	Nazwa I	Nazwa II
	I	II
Masa molowa [g/mol]		
Gęstość [g/dm <sup>3</sup> ]		
Temp. wrzenia [°C]		
Entalpia parowania [J/mol]		

2. Na podstawie danych otrzymanych w obu seriach pomiarów sporządzić w prostokątnym układzie współrzędnych wykres zależności temperatury wrzenia od składu mieszaniny odmierzając na osi odciętych zawartość (wyrażoną w cm<sup>3</sup> danego składnika na 100 cm<sup>3</sup> mieszaniny), na osi rzędnych temperaturę. Punkty uzyskane z pomiarów oznaczyć na wykresie kolejno przez P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> itd. Określić na podstawie wykresu współrzędne punktu P<sub>m</sub> określające minimum lub maksimum na krzywej.
3. Wyznaczyć współrzędne punktu P<sub>m</sub> odpowiadającego minimum lub maksimum na krzywej sporządzonej zgodnie z punktem 13.
4. Z Poradnika Fizykochemicznego odczytać wartości temperatury wrzenia oraz skład badanego azeotropu. Porównać je z wartościami otrzymanymi na wykresie. Jeżeli skład mieszaniny azeotropowej odczytany z poradnika wyrażony jest w procentach wagowych, przeliczyć tę wartość na procenty molowe (skorzystać z książki – „Chemia fizyczna roztworów niewodnych” J.J. Fiałkow s. 125).

	Azeotrop	Skład
T <sub>w</sub> (lit.)		
T <sub>w</sub> (dośw.)		

5. W oparciu o równanie Clausiusa-Clapeyrona (określające zależność temperatury wrzenia od prężności pary nasyconej nad roztworem) przeliczyć temperaturę wrzenia czystych składników na ciśnienie panujące podczas wykonywania pomiarów.
6. W oparciu o uzyskane wyniki opisać typ azeotropu jaki tworzą badane substancje.

	Składnik I	Składnik II	Azeotrop
T <sub>w</sub> (lit.) p =			
T <sub>w</sub> dośw. p =			
T <sub>w</sub> (równ.C-C)			X

## ĆWICZENIE 5

### WYZNACZANIE REFRAKcji MOLOWEJ I BADANIE JEJ WŁASNOŚCI ADDYTYWNYCH

#### WYMAGANIA:

1. Prawa Snelliusa.
2. Współczynnik załamania światła: metody pomiaru, wyznaczanie odpowiednich funkcji nadmiarowych.
3. Kąt graniczny.
4. Addytywność refrakcji.
5. Refrakcja właściwa i molowa.
6. Zastosowanie wartości współczynnika załamania światła.
7. Zasada działania refraktometru.

#### LITERATURA:

1. Sobczyk L, Kisza A., Eksperymentalna chemia fizyczna.
2. Analiza instrumentalna, praca zbiorowa pod red. A. Adamowicz
3. Praca zbiorowa (red. A. Basiński), Chemia fizyczna.
4. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Promień świetlny przechodząc przez granicę dwóch ośrodków różniących się prędkością rozchodzenia się światła, ulega częściowemu odbiciu i załamaniu. Zgodnie z prawem Sibiłusa, dla danej pary ośrodków stosunek sinusa kąta padania do sinusa kąta załamania jest wielkością stałą, zwaną współczynnikiem załamania światła lub współczynnikiem refrakcji i równą ilorazowi prędkości rozchodzenia się światła w tych ośrodkach. Prawo to opisuje następujące równanie:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n$$

$\alpha$  i  $\beta$  - odpowiednio kąt padania i załamania promienia świetlnego,  
 $c_1$  i  $c_2$  - prędkości rozchodzenia się światła w obu ośrodkach,  
 $n$  - współczynnik załamania światła.

Współczynnik załamania danego ośrodka względem próżni nazywa się bezwzględny współczynnikiem załamania światła ( $N$ ). Wartość tę wyznacza się z reguły jedynie dla gazów. Dla cieczy i ciał stałych wyznacza się współczynniki załamania względem powietrza. W warunkach laboratoryjnych dokonuje się tych pomiarów dla linii D widma sodowego.

Badanie współczynnika załamania jest wykorzystywane między innymi do określenia budowy związków chemicznych. Zgodnie z równaniem Lorenza-Lorentza daną substancję chemiczną charakteryzuje refrakcja właściwa  $r$  oraz molowa  $R$ :

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}; \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad [1]$$

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}; \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad [2]$$

Refrakcja molowa jest wielkością stałą i charakterystyczną dla danego związku chemicznego. Nie zależy od temperatury i od ciśnienia, zależy natomiast od długości fali świetlnej, dla której jest wyznaczana.

Refrakcja molowa substancji chemicznej jest wielkością addytywną, to znaczy jest sumą refrakcji molowych wiązań, atomów i grup atomów występujących w cząsteczce danego związku, czyli:  $R = \sum n_i R_i$  gdzie  $n_i$  jest liczbą określonych wiązań, atomów lub grup atomów w cząsteczce,

$R_i$  refrakcje molowe odpowiadające tym fragmentom cząsteczki

Korzystając z refrakcji molowej atomów i wiązań można obliczyć refrakcję molową związku chemicznego gdy znana jest jego budowa.

W tabeli 1 zebrano wartości refrakcji atomów i ich grup oraz wiązań pomiędzy wybranymi atomami dla linii D widma sodowego.

**Tabela 1.** Refrakcje atomów i grup atomów dla linii D widma sodowego.

Nazwa	Symbol	$R_D \times 10^6$ [m <sup>3</sup> /mol]
węgiel	C	2.418
wodór	-H	1.100
tlen w grupie karbonylowej	=O	2.211
tlen w grupie hydroksylowej	-O-	1.525
tlen w eterach	>O	1.643
azot w aminach I-rz. alifatycznych	-NH <sub>2</sub>	2.322
azot w aminach II-rz. alifatycznych	-NH-	2.502
azot w aminach III-rz. alifatycznych	≡N	2.840
siarka w merkaptanach	-SH	7.690
wiązanie podwójne		1.733
wiązanie potrójne		2.336
pierścień benzenowy		5.200

Refrakcję można wyznaczyć doświadczalnie, mierząc w danej temperaturze współczynnik załamania światła i gęstość danej substancji.

Porównując wyznaczoną doświadczalnie wartość refrakcji molowej z wartościami obliczonymi teoretycznie dla prawdopodobnych struktur badanego związku, można określić jego rzeczywistą strukturę.

Właściwości addytywne ma również refrakcja molowa roztworu, co oznacza, że jest ona sumą udziałów refrakcji molowych poszczególnych jego składników. Dla roztworu dwuskładnikowego właściwości addytywne refrakcji molowej opisuje następujące równanie:

$$R_{rozt} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \quad [3]$$

$x_1$  i  $x_2$  – ułamki molowe substancji 1 i 2

$R_1$  i  $R_2$  – refrakcje molowe

skoro  $x_2 = 1 - x_1$

możemy zapisać  $R_{rozt} = x_1 R_1 + (1 - x_1) R_2$

i po przekształceniu  $R_{rozt} = (R_1 - R_2) x_1 + R_2 \quad [4]$

Po wykreśleniu zależności  $R_{dosw.} = f(x_1)$

z regresji liniowej możemy wyznaczyć parametry tej funkcji, które są równe odpowiednio

$$a = R_1 - R_2 \quad i \quad b = R_2$$

Wartości refrakcji molowej roztworu dwuskładnikowego wyznaczyć można również doświadczalnie mierząc współczynnik załamania światła tego roztworu  $n_{rozt}$ . Korzystamy wówczas z następującej zależności:

$$R_{rozt} = \frac{n_{rozt}^2 - 1}{n_{rozt}^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_{rozt}} \quad [5]$$

$n_{rozt}$  - współczynnik załamania światła roztworu

$x_1$  i  $x_2$  – ułamki molowe składników

$M_1, M_2$  – masy molowe składników

$d_{rozt}$  – gęstość roztworu

*Celem ćwiczenia jest teoretyczne i doświadczalne wyznaczenie refrakcji molowej oraz sprawdzenie właściwości addytywnych refrakcji molowej.*

## WYKONANIE POMIARÓW

1. Sporządzić po 5 g mieszaniny wg załączonej tabeli.

Aby uniknąć ważenia roztworów przeliczyć masę na objętość uwzględniając gęstości czystych składników:

### WERSJA A

Nr r-ru	% wag. glicerolu w r-rze	masa glicerolu [g]	masa wody [g]	V glicerolu [cm <sup>3</sup> ]	V wody [cm <sup>3</sup> ]	d [g/cm <sup>3</sup> ]
1.	0	-	5			0.9982
2.	10	0.5	4.5			1.0245
3.	20	1	4			1.0508
4.	30	1.5	3.5			1.0771
5.	40	2	3			1.1034
6.	100	5	-			1.2613

**WERSJA B**

Nr r-ru	% wag. propanolu w r-rze	masa propanolu [g]	masa butanolu [g]	V propanolu [cm <sup>3</sup> ]	V butanolu [cm <sup>3</sup> ]	d [g/cm <sup>3</sup> ]
1.	0	-	5			0.8098
2.	20	1	4			0.8085
3.	40	2	3			0.8072
4.	60	3	2			0.8060
5.	80	4	1			0.8047
6.	100	5	-			0.8034

**WERSJA C**

N-r r-ru	% wag. dioksanu w r-rze	masa dioksanu [g]	masa wody [g]	V dioksanu [cm <sup>3</sup> ]	V wody [cm <sup>3</sup> ]	d [g/cm <sup>3</sup> ]
1.	0	-	5			0.9982
2.	10	0.5	4.5			1.0018
3.	20	1	4			1.0054
4.	30	1.5	3.5			1.0089
5.	40	2	3			1.0125
6.	100	5	-			1.034

**UWAGA!** Poszczególne roztwory sporządzamy bezpośrednio przed pomiarem.

2. W stałej temperaturze kolejno zmierzyć współczynniki załamania światła przygotowanych roztworów oraz czystych składników.

Przy pomocy refraktometru zmierzyć współczynniki załamania światła każdego z przygotowanych roztworów oraz czystych składników. W tym celu należy:

- rozchylić powierzchnie pryzmatów, oczyścić je watą zwilżoną metanolem i osuszyć
- 3-5 kropli cieczy nanieść na pryzmat refraktometru i zamknąć obie jego części,
- odsłonić okienko w ruchomej części pryzmatu,
- przy pomocy lusterka znajdującego się z lewej strony okularu oświetlić skalę przyrządu: w okularze powinny być wyraźnie widoczne dwie krzyżujące się linie oraz skala wartości  $n_D$ ,
- przy pomocy pokrętła znajdującego się z prawej strony okularu należy tak ustawić pryzmaty refraktometru aby w okularze otrzymać ostrą granicę światła i cienia,
- przy pomocy pokrętła znajdującego się z lewej strony okularu ustawić granicę światła i cienia dokładnie w punkcie krzyżowania się linii.
- odczytać wartość współczynnika załamania ( $n_D$ ) ze skali przyrządu znajdującej się poniżej skrzyżowanych linii,
- każdy pomiar powtarzamy trzykrotnie, a wyniki zapisujemy w tabeli,
- po każdym pomiarze należy przemyć i osuszyć pryzmaty refraktometru.

3. Narysować wykres zależności współczynnika załamania światła od procentowej zawartości badanej substancji w roztworze. (**wykres przedstawić prowadzącemu**).

**OPRACOWANIE WYNIKÓW**

1. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawić w tabeli:

Lp	% wagowy składnika 1 w roztworze	$x_1$	$n_D$	$R_{Ddośw.}$ [m <sup>3</sup> /mol]	$R_{Dteoret.}$ [m <sup>3</sup> /mol]
1.					
...					
6.					

2. Wyrazić stężenia przygotowanych roztworów w ułamkach molowych badanej substancji

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

gdzie:  $n_1, n_2$  - liczba moli odpowiednio pierwszego i drugiego składnika

3. Obliczyć doświadczalną wartość refrakcji molowej czystych składników ze wzoru [2]

4. Obliczyć doświadczalne wartości refrakcji roztworów ze wzoru [5]

5. Sporządzić wykres zależności współczynnika załamania światła od wartości ułamka molowego składnika pierwszego w badanych roztworach.

6. Na podstawie uzyskanych wyników wykonać wykres funkcji

$$R_{\text{dośw.}} = f(x_1)$$

Obliczyć metodą regresji liniowej parametry tej funkcji i wyznaczyć  $R_1$  i  $R_2$  korzystając z równania [4] w części teoretycznej.

7. Uzyskane wyniki porównać z refrakcją molową  $R_{D \text{ teoret.}}$  obliczoną teoretycznie wg wzoru:

$$R_{D \text{ teoret.}} = \sum_{i=1}^i n_i R_a + \sum_{i=1}^i n_i R_w$$

gdzie:  $R_a$  i  $R_w$  - refrakcje atomów i wiązań

$n_i$  - liczba określonych atomów lub wiązań w cząsteczce

8. Znając wzór sumaryczny badanej substancji wyznaczamy potencjalne wzory strukturalne, np. dla dioksanu  $R\text{-COOH}$ ,  $R_1\text{-COO-R}_2$  oraz związek o budowie pierścieniowej.

Porównując doświadczalną wartość refrakcji molowej z wartościami obliczonymi teoretycznie dla każdej z zaproponowanych struktur określamy faktyczną budowę strukturalną cząsteczki.

9. Zinterpretować otrzymane wyniki, porównując je z danymi literaturowymi.

## ĆWICZENIE 6

### POLARYMETRIA - IDENTYFIKACJA I OKREŚLENIE STĘŻENIA ZWIĄZKÓW OPTYCZNIE CZYNNYCH

#### WYMAGANIA:

1. Mechanizm polaryzacji promieniowania elektromagnetycznego.
2. Budowa, zasada działania i zastosowanie pryzmatu Nicola.
3. Zjawisko izomerii optycznej związków.
4. Czynność optyczna. Jakie warunki muszą być spełnione aby cząsteczka wykazywała czynność optyczną?
5. Wpływ substancji optycznie czynnych na światło spolaryzowane.
6. Skręcalność właściwa i molowa. Jakie parametry wpływają na kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji?
7. Budowa, zasada działania i rodzaje polarymetrów.
8. Zastosowanie pomiarów polarymetrycznych.

#### LITERATURA:

1. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami.
2. Analiza instrumentalna, praca zbiorowa pod red. A. Adamowicz
3. Sobczyk L. Kiswa A., Eksperymentalna chemia fizyczna.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### WYKONANIE POMIARÓW:

1. Przygotować roztwory wzorcowe:
  - a) kolbkę miarową o pojemności 100cm<sup>3</sup> napęlnić do kreski roztworem związku optycznie czynnego o stęzeniu 0.1g/cm<sup>3</sup>,
  - b) pobrać pipetą 25 cm<sup>3</sup> roztworu z kolbki i przenieść do zlewki,
  - c) roztwór w kolbce uzupełnić wodą destylowaną do 100cm<sup>3</sup>,
  - d) czynności z pkt. b) i c) powtarzać aż do uzyskania 6 roztworów wzorowych o stopniowo zmniejszającym się stęzeniu.
2. Do rurki polarymetrycznej wlać wodę destylowaną.
3. Rurkę umieścić w polarymetrze i odczytać kąt skręcenia.
4. Wylać wodę a rurkę napęlnić roztworem wzorcowym. Zmierzyć kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji. Pomiary należy rozpocząć od roztworu najbardziej rozcieńczonego. Odczyt kąta należy wykonać trzykrotnie.

5. Po skończonych pomiarach rurkę dokładnie przepłukać i napęlnić roztworem o nieznanym stęzeniu. Zmierzyć kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła dla tego roztworu.

#### OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Obliczyć stęzenia cukru w roztworach wzorcowych.
2. Obliczyć wartości średnie kąta skręcenia dla poszczególnych roztworów.
3. Od wartości kąta skręcenia dla poszczególnych roztworów odjąć wartość kąta skręcenia odczytaną dla wody.
4. Wykreślić krzywą wzorcową - zależność kąta od stęzenia cukru.
5. Odczytać z wykresu nieznaną stęzenie roztworu cukru.
6. Dla roztworów wzorcowych obliczyć skręcalność właściwą i wyliczyć wartość średnią.
7. Na podstawie wyliczonej wartości skręcalności właściwej, korzystając z danych literaturowych zidentyfikować badany cukier.
8. Wyniki pomiarów i obliczeń zamieścić w tabeli:

Nr roztworu	stęzenie cukru [g/100cm <sup>3</sup> ]	kąt skręcenia	popr. kąt skręcenia	skręcalność właściwa
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				
Wartość średnia skręcalności właściwej				

9. Zinterpretować otrzymane wyniki i ocenić przydatność metody do identyfikacji i określania stęzenia substancji optycznie czynnych.



## ĆWICZENIE 7

### WYZNACZANIE STAŁEJ DYSOCJACJI SŁABEGO KWASU METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

#### WYMAGANIA:

1. Podstawowe pojęcia w spektrofotometrii: absorbanca, absorpcja, ekstynkcja, transmisja, przepuszczalność, molowy współczynnik absorpcji. Zależności matematyczne pomiędzy tymi wielkościami.
2. Promieniowanie elektromagnetyczne, wielkości je charakteryzujące oraz widmo tego promieniowania.
3. Prawa absorpcji światła przez roztwory. Interpretacja prawa Lamberta i Lamberta-Beera.
4. Rodzaje odchyłeń od tego prawa i przyczyny ich występowania.
5. Teoria dysocjacji elektrolitów mocnych i słabych.
6. Prawo rozcieńczeń Ostwalda dla elektrolitów słabych typu: AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub>.
7. Zależność barwy substancji od promieniowania absorbowanego oraz między barwą substancji a jej budową.
8. Budowa i zasada działania spektrofotometrów.

#### LITERATURA:

1. Sobczyk L., Kisza A., Chemia fizyczna dla przyrodników.
2. Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, tom III
3. Ewing G.W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej,
4. Sobczyk L., Kisza A., Eksperymentalna chemia fizyczna,
5. Analiza instrumentalna, praca zbiorowa pod red. A. Adamowicz,.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### WYKONANIE POMIARÓW:

1. Sporządzić roztwory A, B i C:  
A - 1.5 ml roztworu oranżu metylowego uzupełnić w kolbce wodą do 100 ml.  
B - 10 ml 0.005 M kwasu solnego i 0.75 ml roztworu oranżu metylowego uzupełnić w kolbce wodą do 50 ml.

- C - 5 ml 0.01M kwasu octowego i 0.75 ml roztworu oranżu metylowego uzupełnić w kolbce wodą do 50 ml.
2. Dla roztworów A i B wykonać pomiary absorbancji w zakresie długości fali od 420 nm do 580 nm co 20 nm. Jako odnośnik należy stosować wodę destylowaną.
3. Wykreślić zależność absorbancji roztworów A i B od długości fali i wyznaczyć długość fali, przy której jest największa różnica w absorbancji roztworów A i B.
4. W probówkach przygotować roztwory o zmiennym stężeniu kwasu solnego poprzez zmieszanie roztworów A i B w ilościach podanych w tabeli 1 (odpowiednie ilości pobierać pipetą).

Lp.	objętość roztworu A[ml]	objętość roztworu B[ml]
1.	10	0
2.	9.5	0.5
3.	9	1
4.	8	2
5.	6	4

5. Zmierzyć absorbancję przygotowanych roztworów przy długości fali wyznaczonej w punkcie 3.
6. W probówkach przygotować roztwory o zmiennym stężeniu kwasu octowego przez zmieszanie roztworów A i C w ilościach podanych w tabeli:

Nr roztworu	objętość roztworu A [ml]	objętość roztworu C [ml]
1.	9	1
2.	8	2
3.	6	4
4.	4	6

7. Zmierzyć absorbancję przygotowanych roztworów przy długości fali wyznaczonej w punkcie 3.

OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Narysować wykres zależności absorbancji roztworów A i B od długości fali w zakresie 420-580 nm.
2. Obliczyć stężenie HCl w mieszaninie A+B (stężenie jonów H<sup>+</sup>).
3. W tabeli umieścić wyniki pomiarów absorbancji mieszanin roztworów A+B.

Lp.	V <sub>A</sub> [cm <sup>3</sup> ]	V <sub>B</sub> [cm <sup>3</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	A
1.	10	0		
2.	9.5	0.5		
3.	9	1		
4.	8	2		
5.	6	4		

4. Dla mieszanin roztworów A i B narysować wykres zależności absorbancji od stężenia jonów H<sup>+</sup> (krzywa wzorcowa).
5. Na podstawie wykresu z punktu 4 określić stężenie jonów H<sup>+</sup> w mieszaninach roztworów A i C.
6. Obliczyć stopień dysocjacji i stałą dysocjacji dla poszczególnych roztworów słabego kwasu korzystając z prawa rozcieńczeń Ostwalda.
7. W tabeli umieścić otrzymane wartości dla roztworów A+C:

Lp.	V <sub>A</sub> [cm <sup>3</sup> ]	V <sub>C</sub> [cm <sup>3</sup> ]	A	[H <sup>+</sup> ]	c <sub>o</sub>	α	K <sub>c</sub>
1.	9	1					
2.	8	2					
3.	6	4					
4.	4	6					

8. Porównać otrzymane wartości stałej dysocjacji z danymi literaturowymi i ocenić przydatność metody do wyznaczania stałych dysocjacji.

## ĆWICZENIE 8

### WARUNKI RÓWNOWAGI TERMODYNAMICZNEJ. PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

#### WYMAGANIA:

1. Termodynamiczny warunek równowagi fazowej
2. Prawo podziału, definicja współczynnika podziału
3. Wyprowadzenie prawa podziału na drodze termodynamicznej
4. Równowagi dysocjacji i asocjacji
5. Zastosowanie prawa podziału Nernsta
6. Zasada procesu ekstrakcji i rola współczynnika podziału w tym procesie
7. Praktyczne zastosowanie procesu ekstrakcji
8. Wyprowadzenie zależności na krotkość ekstrakcji
10. Roztwory doskonałe i niedoskonałe

#### LITERATURA:

1. Sobczyk L., Kiszka A., Chemia fizyczna dla przyrodników.
2. Danek A., Chemia fizyczna.
3. Drapała T., Chemia fizyczna z zadaniami.
4. Praca zbiorowa, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, Wydawnictwo UJ 2000.
5. Bryłka J., Eksperymentalna chemia fizyczna, SGGW, Warszawa 1995.

#### CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Jeżeli do układu dwóch niemieszających się cieczy (tworzących dwie oddzielne fazy) wprowadzimy substancję A, rozpuszczalną w obydwu cieczach, to po pewnym czasie, w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia, ustali się stan równowagi, przy którym stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w obu cieczach będzie wielkością stałą (*prawo podziału Nernsta*):

$$\frac{c_A^I}{c_A^{II}} = k \quad (1)$$

gdzie:  $c_A^I$  – stężenie substancji A w cieczy (fazie) I  
 $c_A^{II}$  – stężenie substancji A w cieczy (fazie) II  
 $k$  – stała zwana współczynnikiem podziału.

Współczynnik podziału  $k$  jest wielkością zależną od temperatury, rodzaju cieczy i substancji rozpuszczonej A, niezależną natomiast od bezwzględnych wartości stężeń substancji A w obu fazach.

Należy podkreślić, że prawo podziału Nernsta dotyczy **identycznych form** substancji A w obu fazach. Jeżeli cząsteczki podlegające podziałowi ulegają takim procesom jak asocjacja (zależy nieliniowo od stężenia) czy dysocjacja (zależy od pH, zależy nieliniowo od stężenia), prawo podziału będzie nadal słuszne dla identycznych form tej substancji w obu fazach, ale nie dla całkowitego jej stężenia.

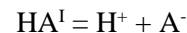
Należy również zwrócić uwagę na fakt, że nawet gdy substancja nie zmienia swojej formy cząsteczkowej przechodząc pomiędzy fazami, te proste równania dotyczą raczej niskich stężeń (ciśnień).

Oznaczając przez  $\alpha$  stopień dysocjacji (lub asocjacji) w danej fazie można prawo podziału Nernsta opisać następującym wzorem:

$$k = \frac{(1 - \alpha^I)c^I}{(1 - \alpha^{II})c^{II}} \quad (2)$$

w powyższym równaniu  $1 - \alpha^I$  określa ułamek substancji rozpuszczonej w fazie I, który nie uległ zmianie, zaś  $(1 - \alpha^I)c^I$  oznacza stężenie tych cząstek. Analogiczne dane dla fazy II podane są w mianowniku.

Dla przykładu rozważmy słaby kwas HA, ulegający podziałowi, pomiędzy fazą wodną (w) i fazą organiczną (o). Niech w fazie wodnej przebiega reakcja dysocjacji:



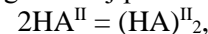
której stała dysocjacji wynosi:

$$K_1 = \frac{c_w \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3)$$

gdzie:  $c_w$  – stężenie kwasu w fazie wodnej

$\alpha$  – stopień dysocjacji

Załóżmy, że w fazie organicznej przebiega proces dimeryzacji:



którego stała równowagi wynosi:

$$K_2 = \frac{[(HA)_2]^{II}}{[HA]^{II}{}^2} = \frac{c_2}{c_1^2} \quad (4)$$

gdzie:  $c_2$  – stężenie dimerów kwasu,  
 $c_1$  – stężenie monomerów kwasu,  
 $K_2$  – stała dimeryzacji

Całkowite stężenie kwasu w poszczególnych fazach wynosi:

faza wodna: 
$$c_w = \frac{[HA]^{I}}{1 - \alpha} \quad (5)$$

faza organiczna: 
$$c_o = [HA]^{II} + 2[(HA)_2]^{II} = c_1 + 2c_2 \quad (6)$$

Składnikiem ulegającym podziałowi pomiędzy fazą wodną a organiczną jest monomer, dla którego współczynnik podziału można zapisać:

$$k = \frac{[HA]^{I}}{[HA]^{II}} \quad (7)$$

lub po podstawieniu:

$$k = \frac{c_w(1 - \alpha)}{c_1} \quad (8)$$

Z równań (4)-(8) otrzymuje się po prostych przekształceniach wyrażenie:

$$\frac{c_o}{c_w(1 - \alpha)} = \frac{1}{k} + 2K_2 \frac{c_w(1 - \alpha)}{k^2} \quad (9)$$

Znając stopień dysocjacji  $\alpha$  (równanie 3) można otrzymać z wykresu zależności  $\frac{c_o}{c_w(1 - \alpha)} = f[c_w(1 - \alpha)]$  zarówno wartość stałej równowagi dimeryzacji ( $K_2$ ) jak i współczynnika podziału ( $k$ ).

Przykładem układu, w którym prawo Nernsta nie będzie w prosty sposób zachowane, może być np. podział kwasu benzoowego czy salicylowego pomiędzy fazę wodną i fazę organiczną. W wodzie – rozpuszczalniku polarnym - kwasy ulegają dysocjacji, w roztworze obecne są obojętne cząsteczki i aniony. W słabo polarnym rozpuszczalniku organicznym (np. benzen lub toluen), w którym nie występuje dysocjacja elektrolityczna, budowa cząsteczek kwasów karboksylowych powoduje, że mają one tendencję do dimeryzacji na skutek oddziaływań typu wiązania wodorowego. Jeżeli jesteśmy w stanie obliczyć skład roztworu wodnego (musimy znać stałą dysocjacji) oraz skład roztworu organicznego (musimy określić stałą równowagi procesu aso-

cjacji), wówczas możemy wykorzystać prawo podziału Nernsta działające dla obojętnych cząsteczek, aby opisać równowagę podziałową w takim układzie.

Współczynniki podziału (stałe podziału) substancji pomiędzy dwie niemieszające się ciecze można często oszacować wykorzystując dane na temat rozpuszczalności tej substancji w obu cieczach.

Jeżeli substancja jest trudno rozpuszczalna w dwóch niemieszających się ze sobą cieczach, to:

$$k_1 = \frac{a_1}{a_2} = \frac{s_1}{s_2} \quad (10)$$

gdzie:  $s_1$  i  $s_2$  oznaczają rozpuszczalność substancji rozpuszczonej w obu cieczach. Jeżeli w jednej z warstw zostanie osiągnięty stan nasycenia, musi on być równocześnie osiągnięty i w drugiej fazie, inaczej prawo podziału zostałoby naruszone.

Często, nawet dla roztworów nienasyconych słuszną jest reguła, w myśl której substancja rozpuszczona dzieli się między dwie niemieszające się ciecze w taki sposób, że wyższe stężenie jest w cieczy, w której rozpuszczalność jest większa. Fakt ten znalazł szerokie zastosowanie w ekstrakcji oraz w kolumnowej chromatografii rozdzielczej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### WYKONANIE POMIARÓW

1. Odważyć na wadze analitycznej cztery naważki kwasu benzoowego o masach zawartych w przedziale 0.07 do 0.3 g.
2. Każdą naważkę przenieść ilościowo do kolby i dodać 25cm<sup>3</sup> toluenu (mieszając dokładnie rozpuścić kwas) a następnie wlać 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej.
3. Zawartość kolb wytrząsać na wytrząsarce przez około 45 minut.
4. Przenieść mieszaniny do rozdzielaczy i po kilku minutach oddzielić fazę wodną od toluenowej.
5. Oznaczyć zawartość kwasu benzoowego w fazach wodnych przez miareczkowanie 0.01M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Do miareczkowania pobierać po dwie próbki fazy wodnej w ilości 25 cm<sup>3</sup>.

## OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć stężenia kwasu benzoowego w fazach wodnych. Wykorzystując te wartości obliczyć masy kwasu benzoowego zawarte w 100 cm<sup>3</sup> każdej fazy wodnej (m<sub>w</sub>).
2. Odejmując od całkowitej naważki masę kwasu benzoowego w fazie wodnej, obliczyć masy kwasu benzoowego zawarte w 25 cm<sup>3</sup> każdej z faz toluenowych (m<sub>o</sub>). Na tej podstawie obliczyć stężenia kwasu benzoowego w fazach toluenowych.
3. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu benzoowego w roztworach wodnych, korzystając z wartości stałej dysocjacji K<sub>d</sub> = 6.46 · 10<sup>-5</sup>.
4. Wyniki obliczeń zebrać w tabeli:

Naważka kwasu [g]	V <sub>NaOH</sub> [cm <sup>3</sup> ]	c <sub>w</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	m <sub>w</sub> [g]	m <sub>o</sub> [g]	c <sub>o</sub> [mol/dm <sup>3</sup> ]	α	C <sub>w</sub> (1-α)	$\frac{c_o}{c_w(1-\alpha)}$

5. Narysować wykres  $\frac{c_o}{c_w(1-\alpha)} = f(c_w(1-\alpha))$ . Na podstawie parametrów otrzymanej prostej obliczyć wartość współczynnika podziału Nernsta k i stałej asocjacji K<sub>2</sub>.
6. Napisać jakim reakcjom ulega kwas benzoowy w obu fazach i przedyskutować jego rozpuszczalność w tych fazach.