

化学平衡常数及分配系数的测定



实验七十七 化学平衡常数及分配系数的测定

预习提问

- 1、实验中，所用的碘量瓶和锥形瓶哪些需要干燥？哪些不需要干燥？为什么？
- 2、实验中，配制1、2号溶液的目的何在？
- 3、实验中，需要直接测得哪些实验数据？如何测得？
- 4、实验中，如何求得反应达平衡时 I_2 、 I^- 、 I_3^- 的浓度？
- 5、实验中，滴定 CCl_4 层样品时，为什么要先加KI水溶液？



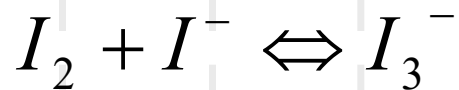
一、实验目的

- (1) 了解分配定律的应用范围。
- (2) 掌握从分配系数求平衡常数的方法。
- (3) 通过平衡常数计算 I_3^- 的解离焓。



二、实验原理

1.1、如何计算碘和碘离子形成配合物的平衡常数。



$$K_a = \frac{\alpha_{I_3^-}}{\alpha_{I^-} \alpha_{I_2}} = \frac{c^\theta c_{I_3^-}}{c_{I^-} c_{I_2}} \times \frac{\gamma_{I_3^-}}{\gamma_{I^-} \gamma_{I_2}}$$

在离子强度不大的稀溶液中

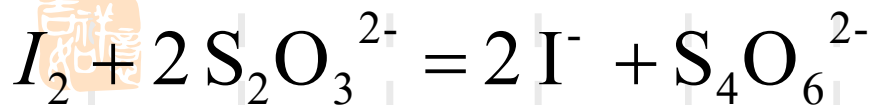
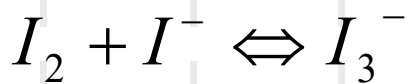
$$\lg \gamma_i = -0.509 Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \gamma_{I^-} = \gamma_{I_3^-} \quad \gamma_{I_2} \approx 1$$

$$K_a \approx \frac{c^\theta c_{I_3^-}}{c_{I^-} c_{I_2}} = K_c$$

二、实验原理

2、如何求得平衡时 I_2 、 I^- 、 I_3^- 浓度

$$K_a \approx \frac{c_{I_3^-}}{c_{I^-} c_{I_2}} = K_c \quad K_d = \frac{c_{I_2}(\text{CCl}_4)}{c_{I_2}(\text{H}_2\text{O})}$$



$$(c_{I_2} + c_{I_3^-})_{\text{水层}} - c_{I_2, \text{水层}} = c_{I_3^-, \text{平衡}}$$

$$c_{I^-, \text{初始}} - c_{I_3^-, \text{平衡}} = c_{I^-, \text{平衡}}$$

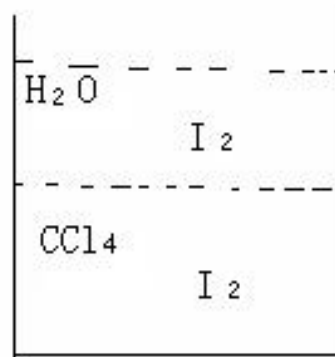


图2 分配平衡

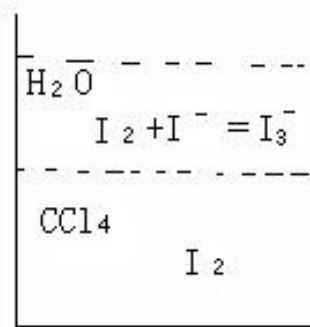
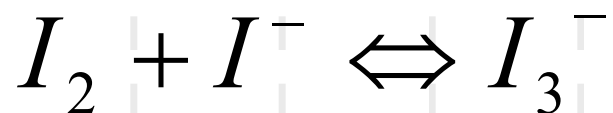


图1 同时存在化学平衡和分配平衡

二、实验原理



3、如何通过平衡常数计算 I_3^- 的解离焓。



$$\Delta_r H_m = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_c(T_1)}{K_c(T_2)}$$



三、实验仪器与试剂

1、仪器

恒温水浴	1套
250mL碘量瓶	2个
25mL移液管	2支
5mL移液管	2支
100mL量筒	2个
25mL量筒	1个
25mL碱式滴定管	1支
微量碱式滴定管	1支
250mL锥形瓶	4个

2、实验试剂

0.04mol·L ⁻¹ 的I ₂ 四氯化碳溶液
I ₂ 的饱和水溶液
0.100 mol·L ⁻¹ 的KI溶液
Na ₂ S ₂ O ₃ 标准液 (0.05 mol·L ⁻¹ 左右)
0.5%淀粉指示剂

四、实验步骤(参见微信公众号)

- 1、调节恒温水浴温度为 $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$ 。
- 2、配制平衡体系

表1 配制平衡体系的各溶液用量

编号	I ₂ 的饱和水溶液	0.100 mol · L ⁻¹ KI水溶液	0.04 mol · L ⁻¹ 的I ₂ (CCl ₄)
1号液	100mL	0	25mL
2号液	0	100mL	25mL

- 3、平衡后取样分析

表2 从平衡系统取样体积

编号	水层取样	CCl ₄ 层取样
1号液	25mL (用微量管滴定)	5mL (用25mL滴定管滴定)
2号液	25mL (用25mL滴定管滴定)	5mL (用微量管滴定)

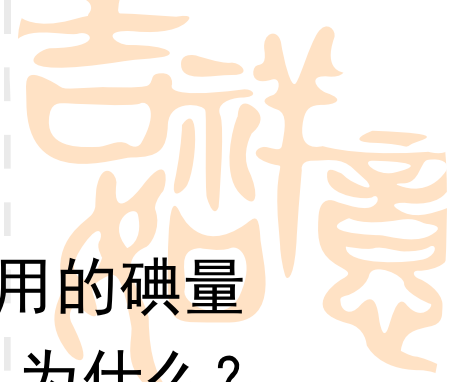
- 4、将恒温水浴温度升高10°C，再重复以上操作。(注意防止CCl₄的挥发)。

五、注意事项

- 1、用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定碘时，先要**滴定至淡黄色再加淀粉溶液**。
- 2、取 CCl_4 层样品时勿使水层进入移液管中，为此用洗耳球使移液管尖**鼓气情况下穿过水层**插入 CCl_4 层中取样。
- 3、在滴定 CCl_4 层样品的 I_2 时，应加入10ml 0.1mol/L的KI水溶液以加快 CCl_4 层中的 I_2 完全提取到水层中，这样有利于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定的顺利进行。**滴定时要充分摇荡，细心地滴至水层淀粉指示剂的蓝色消失，四氯化碳层不再现红色。**
- 4、滴定后的和未用完的 CCl_4 皆应倒入回收瓶中。
- 5、平衡常数和分配系数均与温度有关，因此本实验应**严格控制温度**。

六、实验数据记录与处理

- (1) 将实验结果填入表77-3。
- (2) 根据1号样品的滴定结果，由(1)式计算25°C时， I_2 在四氯化碳层和水层的分配系数 K_d 。
- (3) 由2号样品的滴定结果，根据(1)式、(7)式和(8)式计算25°C时，反应 $I_2 + I^- = I_3^-$ 平衡时各物质浓度及平衡常数 $K_c(T_1)$ 。
- (4) 同理，计算得到35°C的平衡常数 $K_c(T_2)$ 。
- (5) 由(9)式计算 I_3^- 解离焓。



七、思考题

- (1) 在 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 反应稳定常数测定实验中，所用的碘量瓶和锥形瓶哪些需要干燥？哪些不需要干燥？为什么？
- (2) 在 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 反应稳定常数测定实验中，配制1、2号溶液的目的何在？
- (3) 在 $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ 反应稳定常数测定实验中，滴定 CCl_4 层样品时，为什么要先加KI水溶液？

