

# 物理化学实验报告

班级： ██████

姓名： ██████

学号： ██████

实验日期： 2019 年 3 月 14 日

实验名称： 分配系数和化学反应平衡常数的测定

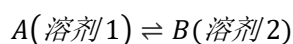
## 一、 实验目的

- (一) 测定碘在四氯化碳中和水中的分配系数
- (二) 测定水溶液中碘与碘离子之间的配合反应的标准平衡常数

## 二、 实验原理

### 1、 碘在水和四氯化碳中分配系数的测定

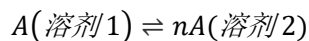
在一定温度下，将一种溶质 A 溶解在两种互不相溶的液体溶剂中，当系统达到平衡时此溶质在这两种溶剂中分配服从一定的规律。即如果溶质 A 在这两种溶剂中既无解离作用，也无缔合作用，则在一定温度下平衡时，该平衡可以表示如下：



根据相平衡规则，此时 A 在这两种溶剂中的化学势相等。进一步根据溶质型组分的化学势表达式，A 在这两种溶剂中的活度之比是一常数，可用  $K_d$  表示。若两种溶液都比较稀，则它们相对浓度之比近似于  $K_d$ ，称为分配系数。

$$k_d = \frac{c_2 / c^\theta}{c_1 / c^\theta} = \frac{c_2}{c_1}$$

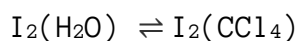
如果溶质 A 在溶剂 1 和溶剂 2 中的分子形态不同，则分配系数的表示式就不同。例如，如果 A 发生缔合作用并主要以  $A_n$  形式存在，则该平衡可以表示为：



其中 n 是缔合度，它表明缔合分子  $A_n$  是由单分子组成的。此时分配系数可表示为：

$$k_d = \frac{(c_2 / c^\theta)^n}{c_1 / c^\theta}$$

若将  $I_2$  加入  $CCl_4$  和  $H_2O$  这两种互不相溶的液体中，则会在这两相中建立如下平衡：



分别滴定  $CCl_4$  层和  $H_2O$  层中  $I_2$  的浓度，即可求出  $I_2$  在这两相中的分配系数  $K_d$ 。

## 2、在水溶液中碘与碘离子配合反应的标准平衡常数的测定

在水溶液中会发生配合反应并建立碘负离子与碘三负离子平衡，其平衡常数可表示为

$$k^\theta = \frac{a_{I_3^-}}{a_{I^-} \cdot a_{I_2}} = \frac{\gamma_{I_3^-}}{\gamma_{I^-} \cdot \gamma_{I_2}} \cdot \frac{(c_{I_3^-}/c^\theta)}{(c_{I^-}/c^\theta) \cdot (c_{I_2}/c^\theta)}$$

若溶液比较稀，则溶液中各组分活度系数都近似为 1，那么：

在一定温度和压力下，把浓度为  $c$  的 KI 水溶液与  $I_2$  的  $CCl_4$  溶液按一定比例混合后，经过充分振荡，通过滴定法测得  $CCl_4$  中碘的浓度  $a$  与水层中  $I_2$  的总浓度  $b+d$ ，水中配合碘的浓度为

$$k^\theta \approx \frac{c_{I_3^-}}{c_{I^-} \cdot c_{I_2}} \cdot c^\theta = k_c \cdot c^\theta$$

则配合反应的标准平衡常数为

$$k^\theta = k_c \cdot c^\theta = \frac{d \cdot c^\theta}{(c-d) \cdot b}$$

## 三、 仪器和药品

150mL 分液漏斗 3 个、250mL 磨口锥形瓶 3 个、100mL 量筒 1 个、5mL 微量滴定管一支、20mL 移液管（有刻度）2 个、5mL 移液管 3 支、25mL 移液管 3 支、 $CCl_4$ （分析纯）、 $0.1\text{mol/L}$  的 KI 溶液、 $0.1\text{mol/L}$  的  $Na_2SO_3$  溶液、 $I_2$  的  $CCl_4$  溶液（饱和）、淀粉指示剂。

## 四、 实验步骤

（一）先将三个洗净烘干的锥形瓶按实验表加入不同液体。

编号	$H_2O$ / mL	$CCl_4$ / mL	$I_2$ 的 $CCl_4$ 饱和溶液 / mL	KI 溶液 / mL
1	100	0	20	0
2	100	10	10	0
3	0	15	5	100

（二）将上述装好溶液的锥形瓶塞好塞子，并剧烈摇动 30min，使碘在  $CCl_4$  层与水层间充分达到分配平衡。摇动时勿用手抚握瓶壁，以免温度发生变化，然后倒

入分液漏斗中静置 10min。

(三) 待两层完全清晰后, 用移液管吸取各样品的  $\text{CCl}_4$  层 5mL 放入干净的锥形瓶中, 并用量筒加入 KI 溶液 10mL, 促使  $\text{I}_2$  被提取到水层中。摇动锥形瓶, 然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  滴定。待淡至淡黄色时, 加入淀粉指示剂继续滴定至紫红色刚消失, 记录所用的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  体积。每个样品滴定两次, 计算平均值。

(四) 吸取各样品的水层 25mL, 加入淀粉指示剂用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  滴定至无色, 每个样品滴定两侧, 计算平均值。

## 五、 实验数据记录

室温: 18.7°C

气压: 99.70KPa

编号	滴定 $\text{CCl}_4$ 层时 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 的用量 / mL		滴定 $\text{H}_2\text{O}$ 层时 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 的用量 / mL		
1	3.42	平均值	0.22	平均值	0.21
	3.50		0.20		
2	2.00	平均值	0.16	平均值	0.15
	1.98		0.14		
3	0.56	平均值	0.72	平均值	0.70
	0.52		0.68		

## 六、 实验数据处理

### (一) 分配系数 $K_d$ 的测定

$$K_{d1} = 3.46 / 0.21 * 5 = 82.38$$

$$K_{d2} = 1.99 / 0.15 * 5 = 66.33$$

$$K_d = (82.38 + 66.33) / 2 = 74.61$$

### (二) $\text{CCl}_4$ 中碘的浓度与水层中 $\text{I}_2$ 的浓度

$$a = 0.54 / 5 / 2 * 0.1 = 0.0054 \text{ mol/L}$$

$$b + d = 0.70 / 25 / 2 * 0.1 = 0.0014 \text{ mol/L}$$

### (三) b、d、c - d 的计算

$$b = a / K_d = 0.0054 / 74.61 = 7.23 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$d = b + d - b = 0.0014 - 7.23 \times 10^{-5} = 0.001328 \text{ mol/L}$$

$$c - d = 0.1 - 0.001328 = 0.098672 \text{ mol/L}$$

### (四) 标准平衡常数的计算

$$k^\theta = \frac{d \cdot c^\theta}{(c-d) \cdot b} = 18.62$$