

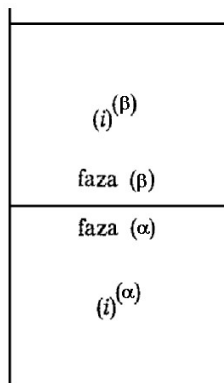
Maria Bełtowska-Brzezinska

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA PODZIAŁU W UKŁADZIE DWÓCH NIE MIESZAJĄCYCH SIĘ CIECZCY

Zagadnienia: Wielkości intensywne i ekstensywne. Roztwory doskonałe i rzeczywiste. Potencjał chemiczny. Systemy aktywności. Współczynnik aktywności. Równanie Gibbsa-Duhema. Prawo równowagi fazowej, prawo podziału Nernsta. Ekstrakcja jako proces wzbogacania i rozdzielania związków chemicznych.

Podstawowym warunkiem równowagi termodynamicznej w układach wielofazowych i wieloskładnikowych (przy p i $T = \text{const}$) jest równość potencjałów chemicznych wszystkich składników we wszystkich fazach. Jeżeli więc pewna substancja (i) ulega rozpuszczaniu w dwu graniczących ze sobą nie mieszających się cieczach (patrz rys. 1.), to do ustalenia się stanu równowagi dochodzi wtedy, kiedy potencjały chemiczne tej substancji w obu fazach są sobie równe:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (1)$$



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie podziału substancji (i) między fazę (α) i (β).

Ponieważ potencjał chemiczny substancji (i) w każdym roztworze jest funkcją odpowiedniej aktywności (a_i) to równość (1) można zapisać w postaci:

$$\mu_i^{\theta,(\alpha)} + RT \ln \frac{a_i^{(\alpha)}}{a^\theta} = \mu_i^{\theta,(\beta)} + RT \ln \frac{a_i^{(\beta)}}{a^\theta} \quad (2)$$

gdzie $\mu_i^{\theta,(\alpha)}$, $\mu_i^{\theta,(\beta)}$ – standardowe potencjały chemiczne substancji (i) w fazie (α) i (β), $a_i^{(\alpha)}$, $a_i^{(\beta)}$ – aktywności substancji (i) w fazie (α) i (β), odniesione do wybranej aktywności standardowej (a^θ). Można przy tym posługiwać się zarówno systemem aktywności molowej, jak i molalnej lub ułamkowej względnie ciśnieniowej.

Z przekształcenia równania (2) wynika, że warunek równowagi w układzie dwóch faz wymieniających jeden ze składników (i) sprowadza się do stałości stosunku aktywności tego składnika w obu fazach. Przy zastosowaniu aktywności molowych (a_{c_i}) warunek ten zapisujemy następująco:

$$k_a = \exp \frac{\mu_i^{\theta,(\beta)} - \mu_i^{\theta,(\alpha)}}{RT} = \frac{a_{c_i}^{(\alpha)}}{a_{c_i}^{(\beta)}} = \frac{c_i^{(\alpha)} \cdot \gamma_i^{(\alpha)}}{c_i^{(\beta)} \cdot \gamma_i^{(\beta)}} = k_c \frac{\gamma_i^{(\alpha)}}{\gamma_i^{(\beta)}} \quad (3)$$

gdzie c_i – stężenie molowe substancji (i) w fazie (α) i (β) w odniesieniu do stężenia standardowego $c^\theta = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, γ_i – odpowiednie współczynniki aktywności.

Stała k_a nazywana jest termodynamiczną stałą równowagi fazowej. O jej wartości, jak widać z równania (3), decyduje różnica standardowych potencjałów chemicznych składnika (i) w graniczących ze sobą fazach.

Odpowiednia stała (k_c) wyrażona za pomocą stężeń molowych w przypadku układów rzeczywistych (niedoskonałych) nosi nazwę przybliżonej stałej równowagi fazowej lub współczynnika podziału Nernsta:

$$k_c = \frac{c_i^{(\alpha)}}{c_i^{(\beta)}} \quad (4)$$

Warto pamiętać, że wartość stałej k_c dla układów rzeczywistych może się zmieniać wraz ze zmianą ilości substancji wprowadzonej do układu dwufazowego. Oczywiście, dla roztworów rozcieńczonych ($c_i \rightarrow 0$, $\gamma_i \rightarrow 1$), a wartość współczynnika podziału Nernsta (k_c) jest zbliżona do wartości termodynamicznej stałej równowagi fazowej (k_a):

$$k_c \cong k_a \quad (5)$$

Chcąc dokładnie przeanalizować proces podziału danej substancji między poszczególne fazy trzeba uwzględnić możliwość jej dysocjacji, tworzenia asocjatów lub związków kompleksowych w stosowanych rozpuszczalnikach. Prawo podziału stosuje się osobno do każdego rodzaju indywiduów chemicznych. Należy zatem wyznaczyć współczynniki podziału dla wszystkich rodzajów cząsteczek, jonów, asocjatów występujących w fazach (α) i (β).

Rozpatrzmy ten problem na przykładzie procesu podziału kwasu benzoowego pomiędzy fazę wodną i benzenową. W fazie wodnej kwas benzoowy występuje głównie w postaci pojedynczych cząsteczek (monomerów) oraz jonów powstałych w wyniku dysocjacji elektrolitycznej. Stężenie monomeru c_m^w zależy od stopnia dysocjacji (α) i wynosi:

$$c_m^w = c^w(1 - \alpha) \quad (6)$$

gdzie c^w – całkowite stężenie kwasu benzoowego w fazie wodnej.

Natomiast w fazie benzenowej kwas benzoowy w znacznym stopniu ulega asocjacji z utworzeniem dimerów:



Jest więc oczywiste, że na całkowite stężenie kwasu benzoowego w fazie benzenowej (c^b) składa się stężenie monomerów (c_m^b) i stężenie dimerów (c_d^b):

$$c^b = c_m^b + 2c_d^b \quad (8)$$

Ponieważ stężeniową stałą równowagi reakcji asocjacji (K_{as}) kwasu benzoowego w fazie benzenowej, opisuje wyrażenie:

$$K_{as} = \frac{c_d^b / c^e}{(c_m^b / c^e)^2} \quad (9)$$

to stąd:

$$c_d^b = K_{as} \cdot (c_m^b)^2 \cdot (1 / c^e) \quad (10)$$

Po podstawieniu prawej strony równania (10) do równania (8) otrzymujemy:

$$c^b = c_m^b + 2K_{as}(c_m^b)^2 \cdot (1 / c^e) \quad (11)$$

Składnikiem przechodzącym z fazy benzenowej do wodnej i w kierunku odwrotnym jest wyłącznie monomer, dla którego współczynnik podziału wynosi:

$$k_c = \frac{c_m^w}{c_m^b} \quad (12)$$

Z kombinacji równań (6), (11) i (12), po przekształceniach, wynika następujące wyrażenie typu liniowego ($y = ax + b$):

$$\frac{c_b}{c^w(1-\alpha)} = \frac{1}{k_c} + \frac{2K_{as}}{k_c^2} \frac{c^w}{c^\Theta} (1-\alpha) \quad (13)$$

Znając stopień dysocjacji kwasu benzoesowego w fazie wodnej można z analizy danych doświadczalnych we współrzędnych $y = \frac{c_b}{c^w(1-\alpha)}$ od $x = (c^w / c^\Theta)(1-\alpha)$ wyznaczyć zarówno stałą asocjacji K_{as} jak i współczynnik podziału k_c [wielkości bezwymiarowe]. Punkt przecięcia prostej z osią rzędnych wyznacza wartość wyrażenia $b = 1/k_c$, natomiast współczynnik kierunkowy prostej względem osi odciętych: $a = \frac{2K_{as}}{k_c^2}$. (W obliczeniach można zastosować metodę graficzną i/lub metodę najmniejszych kwadratów).

Prawo podziału Nernsta znajduje zastosowanie przy rozwiązywaniu różnych zagadnień zarówno teoretycznych, jak i praktycznych. Zjawisko podziału substancji między dwie fazy wykorzystywane jest m. innymi przy przeprowadzaniu ekstrakcji oraz w chromatografii gazowej i ciekowej.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika podziału kwasu octowego między fazę wodną i fazę butanolową ($k_c = c_{HA}^w / c_{HA}^b$) przy założeniu, że w obu tych fazach nie występuje zjawisko asocjacji a dysocjacja w roztworze wodnym może być zaniedbana ($K_{as} \approx 0$ i $\alpha \approx 0$).

Metodyka

Przystępując do wykonania ćwiczenia do pięciu suchych butelek wlewamy kolejno po 10 cm³ wyjściowych, wodnych roztworów kwasu octowego o przybliżonych stężeniach: 0,025, 0,035, 0,05, 0,075 i 0,1 mol dm⁻³.

Następnie do każdej butelki dodajemy po 10 cm³ butanolu. Szczelnie zamknięte butelki pozostawiamy na 60 minut, wstrząsając mocno co 5 minut.

W tym czasie oznaczamy dokładne wartości początkowego stężenia c_{HA}^{p} wyjściowych roztworów CH₃COOH, przez dwukrotne miareczkowanie prób o objętości $V_{\text{HA}}^{\text{p}} = 2 \text{ cm}^3$ za pomocą roztworu NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$, V_{NaOH}). Stężenie kwasu octowego przed ekstrakcją obliczamy ze wzoru: $c_{\text{HA}}^{\text{p}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{HA}}^{\text{p}}$.

Po ustaleniu się stanu równowagi podziału CH₃COOH między fazę wodną i fazę butanolową (około 60 minut) za pomocą rozdzielacza oddzielamy fazę wodną. Z każdego uzyskanego wodnego roztworu kwasu octowego pobieramy pipetą po 2 próbki o objętości $V_{\text{HA}}^{\text{w}} = 2 \text{ cm}^3$ i miareczkujemy je roztworem NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$). Przy uwzględnieniu objętości $V_{\text{NaOH}}^{\text{w}}$ roztworu NaOH zużytego podczas tego miareczkowania obliczamy stężenie kwasu octowego c_{HA}^{w} w warstwie wodnej po ekstrakcji: $c_{\text{HA}}^{\text{w}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^{\text{w}} / V_{\text{HA}}^{\text{w}}$.

Ponieważ do przeprowadzenia procesu ekstrakcji zostały użyte jednakowe objętości roztworu CH₃COOH w wodzie oraz butanolu, stężenie badanej substancji w warstwie alkoholowej (c_{HA}^{b}) jest wprost równe różnicy stężenia w warstwie wodnej przed i po ekstrakcji: $c_{\text{HA}}^{\text{b}} = c_{\text{HA}}^{\text{p}} - c_{\text{HA}}^{\text{w}}$.

Wyniki uzyskane dla kolejnych badanych układów zestawiamy w tabeli 1. Z otrzymanych wartości k_{c} obliczamy wartość średnią $\overline{k_{\text{c}}}$.

Tabela 1. Wyznaczanie współczynnika podziału kwasu octowego między wodę i butanol

roztwór wodny CH ₃ COOH stężenie przybliżone [mol dm ⁻³]	wyniki miareczkowania				stężenie CH ₃ COOH			współcz. podziału $k_{\text{c}} = \frac{\overline{c_{\text{HA}}^{\text{w}}}}{\overline{c_{\text{HA}}^{\text{b}}}}$
	V_{NaOH} [cm ³]		$V_{\text{NaOH}}^{\text{w}}$ [cm ³]		c_{HA}^{p} [mol dm ⁻³]	c_{HA}^{w} [mol dm ⁻³]	c_{HA}^{b} [mol dm ⁻³]	
c_1	V_1	V_{sr}		V_{sr}				
	V_2							