

## Ćwiczenie nr 22a

# PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ilościowe zbadanie procesu rozdziału kwasu benzooesowego między dwa nie mieszające się ze sobą rozpuszczalniki i podanie równania opisującego ten podział.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Prawo podziału Nernsta.
2. Proces ekstrakcji.

### Literatura obowiązuująca:

1. E. Hecker, *Metody podziału w laboratorium chemicznym*, PWN, 1958.
2. R. Brdička, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1970.
3. J. Kroh, M. Łażniewski, *Chemia fizyczna*, PZWL, 1967.
4. K. Pigoń, Z. Rudziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1980.

### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Układy trójskładnikowe-jednofazowe

Rozpatrzmy układ składający się z dwu nie mieszających się ze sobą cieczy i substancji stałej rozpuszczonej w obu cieczach.

W stałej temperaturze, równowaga pomiędzy fazami skondensowanymi będzie równowagą dwuzmienną. Temperatura i stężenie substancji rozpuszczonej w jednej fazie ciekłej wyznacza jednoznacznie stężenie tej substancji w drugiej fazie niezależnie od stanu skupienia substancji rozpuszczonej. Jednak substancja rozpuszczona nie może powiększać wzajemnej rozpuszczalności obu cieczy. Jeśli substancją rozpuszczoną jest gaz to jego stężenia  $c_1$  i  $c_2$ , zgodnie z prawem Henry'ego są proporcjonalne do ciśnienia  $p$ :

$$\begin{aligned}c_1 &= \alpha_1 \cdot p_1 \\c_2 &= \alpha_2 \cdot p_2\end{aligned}\quad (1)$$

W stanie równowagi:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = const \quad (2)$$

gdzie:  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  – współczynniki absorpcji Bunsena.

W stanie równowagi stosunek stężeń gazu  $c_1/c_2$  jest stały i niezależny od ciśnienia. Zależy jednak od temperatury.

#### III.2. Prawo podziału Nernsta

Gdy do układu dwu nie mieszających się ze sobą cieczy wprowadzimy trzeci składnik, rozpuszczający się w obu cieczach, wówczas w danej temperaturze stosunek aktywności tego składnika w obu fazach pozostaje stały.

Zgodnie z powyższym, mamy:

$$K = \frac{a_1}{a_2} \quad (3)$$

gdzie:  $K$  – jest stałą podziału,  $a_1$  i  $a_2$  – są aktywnościami substancji rozpuszczonej w poszczególnych fazach ciekłych

Prawo to jest słuszne tylko w tych przypadkach, gdy po doprowadzeniu układu do stanu równowagi, substancja rozpuszczona nie zmienia swojego stanu cząsteczkowego, tzn. gdy w obu rozpuszczalnikach nie dysocjuje ani też nie asocjuje, a temperatura pozostaje stała. Jeśli jednak substancja dysocjuje w jednej

z faz, wówczas tak prosta zależność nie sprawdza się. Jest to zrozumiałe ponieważ w jednej z faz zmieniła się liczba cząsteczek. W takim przypadku musimy uwzględnić stopień dysocjacji  $\alpha_2$ . Załóżmy, że substancja dysocjuje w warstwie dolnej (warstwa 2, rys.1), wtedy wartość stałej podziału  $K$  będzie określona równaniem:

$$\frac{a_1}{(1 - \alpha_2) \cdot a_2} = K \quad (4)$$

gdzie:  $\alpha_2$  – stopień dysocjacji substancji w warstwie wodnej (dolnej).

Możliwy jest również taki przypadek, gdy substancja rozpuszczona dysocjuje w fazie wodnej i asocjuje w fazie węglowodorowej. Wtedy należy dodatkowo uwzględnić występowanie zjawiska asocjacji molekuł.

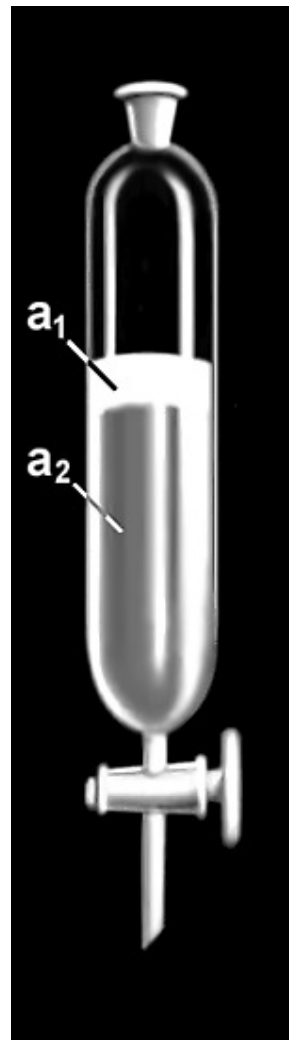
Zazwyczaj w pierwszym etapie tworzą się dimery. W warunkach eksperymentu ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy monomerami i dimerami. Wtedy wzór Nernsta przybiera bardziej ogólną postać:

$$K = \frac{\sqrt[n]{a_1}}{(1 - \alpha_2) \cdot a_2} \quad (5)$$

W przypadku roztworów rozcieńczonych aktywności można zastąpić stężeniami.

$$K = \frac{\sqrt[n]{c_1}}{(1 - \alpha_2) \cdot c_2} \quad (6)$$

gdzie:  $a_1$  – aktywność substancji rozpuszczonej w fazie węglowodorowej,  $a_2$  – aktywność substancji rozpuszczonej w fazie wodnej,  $c_1$  – stężenie substancji rozpuszczonej w fazie węglowodorowej,  $c_2$  – stężenie substancji rozpuszczonej w fazie wodnej



**Rys. 1.** Rozdzielacz cylindryczny.

Prawo podziału Nernsta znajduje zastosowanie przy rozwiązywaniu różnych problemów teoretycznych i praktycznych takich jak:

- wyznaczanie np. współczynników aktywności substancji rozpuszczonej,
- dobieranie odpowiednich rozpuszczalników dla procesu ekstrakcji (duża wartość stałej podziału rozpuszczalnika względem fazy z której prowadzi się ekstrakcję),
- pozyskiwanie, izolowanie i oczyszczanie substancji czynnych farmakologicznie dla przemysłu farmaceutycznego na drodze ekstrakcji.

Odnosi się to zarówno do produktów pochodzenia naturalnego, głównie ziół, jak również do syntetycznych komponentów leków, otrzymywanych na drodze syntezy przemysłowej. Przemysł farmaceutyczny wykorzystuje ekstrakcję do rozdzielania i oczyszczania enancjomerów, z których tylko jedna forma wywiera korzystny wpływ na organizm.

- pozyskiwanie składników ekstraktów i/lub same ekstrakty z surowców naturalnych dla przemysłu kosmetycznego;
- otrzymywanie poprzez ekstrakcję olejów roślinnych wykorzystywanych jako tłuszcze jadalne, składniki kosmetyków, biopaliwa;
- odzyskiwanie cennych substancji z odpadów np. woski z wytlóków, tłuszcze z materiałów ubogich w tłuszcz (np. kości, kielków kukurydzy i zbóż) lub z wytlóków. -/- dokonywanie identyfikacji i analizy ilościowej pozostałości ksenobiotyków w próbkach żywności na drodze ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym (np. do oznaczania pestycydów w ekstraktach z nasion owoców);
- ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym stosowana do dekofeinacji kawy, redukcji zawartości alkoholu, pozyskiwania naturalnych barwników, esencji olejowych (mięta, czosnek, oregano), aromatów i smaków (owoce tropikalne i cytrusowe), usuwania tłuszczu zwierzęcego (z mleka, z żółtka);
- otrzymywanie ekstraktów bituminy z węgla brunatnego i torfu znajdujących zastosowanie w wyrobie materiałów izolacyjnych, wosków, żywic, substancji asfaltowych;
- odzyskiwanie niektórych cennych metali z rud (uranu, niklu, miedzi, kobaltu, cynku, ołowiu, glinu, tytanu, złota i lantanowców).

### III.3. Ekstrakcja

**Ekstrakcja** (z łaciny: extrahō = wyciągam) jest to metoda wyodrębniania z mieszaniny ciał stałych lub cieczy jakiegoś składnika przy pomocy rozpuszczalnika tak dobranego, aby rozpuszczał przede wszystkim żądany związek. Najprostszy układ ekstrakcyjny składa się z dwóch nie mieszających się cieczy (rozpuszczalnika pierwotnego – rafinatu i rozpuszczalnika wtórnego – ekstrahenta) oraz substancji (ekstraktu) rozpuszczonej w obu cieczach. W ekstrakcji siłą napędową procesu jest różnica stężeń ekstrahowanego składnika w rozpuszczalniku pierwotnym i rozpuszczalniku wtórnym, zatem jest to proces dyfuzyjny. Zjawisko przebiega tak długo, aż układ osiągnie stan równowagi termodynamicznej.

Kluczowym zagadnieniem przy wykonywaniu ekstrakcji jest odpowiedni dobór ekstrahenta. Dobiera się takie rozpuszczalniki, które selektywnie absorbują

jeden związek chemiczny i nie absorbują (lub w znikomym stopniu) pozostałych. Trzeba pamiętać o zasadzie, że "podobne rozpuszcza podobne". Oznacza to, że substancje, których cząsteczki są zbudowane z wiązań kowalencyjnych niespolaryzowanych lub spolaryzowanych tylko w niewielkim stopniu, rozpuszczają się dobrze w rozpuszczalnikach niepolarnych, tzn. o cząsteczkach zbudowanych z podobnych wiązań (heksan, heptan, benzyna, eter naftowy, węglowodory aromatyczne, eter dietylowy). Efektywność procesu ekstrakcji zależy również od temperatury oraz od intensywności mieszania surowca i ekstrahenta. Najlepsze wyniki osiąga się jeśli ekstrakcję prowadzimy przy użyciu małych porcji rozpuszczalnika, ale za to większą liczbę razy. W przypadku ekstrahowania substancji organicznej z roztworu wodnego, efektywność procesu można zwiększyć przez dodatek elektrolitu, który zmniejsza rozpuszczalność tej substancji w wodzie.

### Rodzaje ekstrakcji

Ekstrakcję możemy podzielić ze względu *na sposób prowadzenia procesu* :

- a) periodyczna,
- b) ciągła,

oraz ze względu *na rodzaj układu ekstrakcyjnego*:

- a) ciecz-ciecz;
- b) ciało stałe-ciecz.

### Ekstrakcja periodyczna (nieciągła)

Ekstrakcja periodyczna polega na rozdzieleniu substancji pomiędzy dwa nie mieszające się rozpuszczalniki, przez wytrząsanie obu warstw ciekłych, aż do osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy stężeniami rozdzielanej substancji w obu rozpuszczalnikach

- a) **jednostopniowa** - polega na jednorazowym zadaniu fazy ekstrahowanej rozpuszczalnikiem i oddzieleniu go od ekstrahowanej fazy,
- b) **wielostopniowa** - polega na kilkakrotnym powtórzeniu procesu jednostopniowego.

### Ekstrakcja ciągła

Technikę ekstrakcji ciągłej stosuje się w przypadku układów o małych współczynnikach ekstrakcji. Zastosowanie w tym przypadku ekstrakcji nieciągłej wymagałoby użycia dużych ilości rozpuszczalnika. Istotną wadą tego sposobu ekstrakcji jest bardzo duże zużycie ekstrahenta i odpowiednio małe średnie stężenie ekstraktu, stanowiącego mieszaninę cieczy ze stopniowo zmniejszającym się stężeniem substancji ekstrahowanej. Utrudnia to regenerację ekstrahenta i wydzielenie usuwanej z surówki ekstrakcyjnej substancji.

### Ekstrakcja typu ciecz-ciecz

Warunkiem prawidłowego przebiegu ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz jest występowanie dwóch faz, które po zakończeniu procesu można łatwo mechanicznie rozdzielić.

### **Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz**

Przeprowadza się kiedy trzeba wyekstrahować z ciała stałego jego składnik rozpuszczalny w jakimś rozpuszczalniku. Ten typ ekstrakcji nazywa się ługowaniem. Ekstrakcja typu ciało stałe-ciecz jest podstawowym procesem do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych. Polega ona na wybiórczym rozpuszczaniu substancji znajdującej się w stałej próbce. W takiej sytuacji przenoszenie substancji do roztworu zależy głównie od rozpuszczalności substancji w danym rozpuszczalniku. W większości przypadków ekstrakcja z ciał stałych jest operacją wymagającą znacznych ilości czasu, dlatego najbardziej korzystny jest ciągły sposób jej realizacji. Najczęściej stosowanym aparatem do ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz jest aparat Soxhleta.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

#### 1. Aparatura:

- kolby miarowe o poj. 25 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- kolba miarowa o poj. 50 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- rozdzielacze o poj. 250 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- biureta cyfrowa – 1 szt.,
- kolby stożkowe o poj. 200 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- zlewki o poj. 100 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- pipety 10, 25, 50 cm<sup>3</sup> – 6 szt.,
- naczynko wagowe – 1 szt.,
- lejek – 1 szt.,
- wytrząsarka ręczna – 1 szt.,
- statyw na rozdzielacze – 1 szt.

#### 2. Odczynniki:

- toluen,
- kwas benzoesowy cz.d.a.,
- woda destylowana,
- roztwór NaOH 0,01 M,
- roztwór fenoloftaleiny.

### B. Wykonanie ćwiczenia

W kolbce miarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> sporządzić roztwór podstawowy zawierający ok. 2,50 g kwasu benzoesowego w toluenie; odważyć kwas zapisać z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku. Przygotować cztery roztwory robocze pobierając z roztworu podstawowego pipetą miarową odpowiednio 3,8; 7,5, 15 i 20 cm<sup>3</sup> do kolbek o pojemności 25 cm<sup>3</sup> dopełniając tolueniem do kreski. Otrzymane roztwory robocze wlać do rozdzielaczy zawierających po 50 cm<sup>3</sup> wody i przenieść je ze stojaka, do uchwytów wytrząsarki ręcznej, przy zablokowanej pozycji korby (zawleczka w otworze). Zacisnąć delikatnie szczęki mocujące dokręcając z wyczuciem śruby w poszczególnych uchwytach. Przed rozpoczęciem wytrząsania sprawdzić zabezpieczenia korków w rozdzielaczach.

Zawartość rozdzielaczy wytrząsać przez 15 min. wykonując rytmiczne obroty korwą po 180°. Po każdym półobrocie powinna nastąpić krótka przerwa około 0,5 s. Wtedy ciecz lżejsza, która po obrocie rozdzielacza znalazła się na dole – przeciska się do góry poprzez warstwę wodną zapewniając dobre mieszanie. Kolejny obrót należy wykonać dopiero wtedy, gdy ciecz lżejsza znajdzie się powyżej warstwy

wodnej. Płynne obroty korbą nie spełniają warunków dobrego mieszania i podziału substancji. Po upływie wyznaczonego czasu (15 min.) należy ponownie umieścić rozdzielacze w statywie i pozostawić w spokoju, aż do momentu rozdzielenia się warstw i sklarowania cieczy.

Gdy warstwa wodna (dolna warstwa) będzie już zupełnie klarowna należy wyjąć gumowe korki i ostrożnie spuścić dolną warstwę do zlewki lub kolby stożkowej. Spuszczając należy jedynie dobrze rozwarstwioną fazę wodną, warstwa toluenu pozostaje w rozdzielaczu.

Z każdego roztworu wodnego odmierzyć pipetą po dwie próbki po 10 cm<sup>3</sup> i miareczkować rozpuszczony w nich kwas benzoesowy 0,01 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny.

Średnia wartość wyników miareczkowań pozwala obliczyć stężenia kwasu benzoesowego w wodzie. Znając całkowitą ilość kwasu w rozdzielaczu oraz objętość wody i toluenu można obliczyć stężenie kwasu w fazie wodnej.

Wyniki pomiarów należy umieścić w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wyniki pomiarów.

Rozdzielacz	Ilość roztworu NaOH w próbkach [cm <sup>3</sup> ]			
	Nr	próbka 1	próbka 2	średnia
	1			
	2			
	3			
	4			

### **Uwaga!**

Po zakończeniu ćwiczenia wodne roztwory po miareczkowaniu wylać do zlewu, a fazę toluenu do butelki pod dygestorium z napisem Zlewki.

### **Tylko kolby stożkowe popłukać wodą.**

Do jednego z rozdzielaczy wlać kilka cm<sup>3</sup> acetonu, przepłukać go, a aceton przelewać do następnych rozdzielaczy i czynność powtórzyć.

Małą porcją acetonu przepłukać również kolby miarowe i pipety, którymi pobierano roztwór kwasu benzoesowego.

Aceton po płukaniu również wlać do butelki ze zlewkami.



### Obsługa biurety cyfrowej

- biuretę włączamy, gdy mamy przygotowane roztwory do miareczkowania,
- odkręcić czerwoną nasadkę na końcówce biurety,
- włączyć wyświetlacz biurety czarnym przyciskiem z lewej strony w pozycji **On/Off** (na ekranie pojawią się zera),
- czarny przycisk z prawej strony nacisnąć w położenie **Fill** (strzałka pod zerami na wyświetlaczu ustawiona pod dwoma pierwszymi zerami) i pokręteł z prawej strony kręcąc od siebie napełnić biuretę (biureta przesuwana się do góry). Pod plastikową częścią biurety widać metalowe ząbki, a za nimi przezroczysty zbiornik, w którym znajduje się ciecz do miareczkowania. Jeżeli u góry pojemnika widać duży pęcherzyk powietrza wtedy szybkim ruchem do siebie pokręteł z prawej strony usuwamy ciecz z pojemnika. Czynność powtarzamy, aż pozbędziemy się powietrza (małe bąbelki mogą zostać).
- nie wolno kręcić czarnym pokręteł od siebie jeżeli przycisk nie jest ustawiony na **Fill** !
- jeżeli w trakcie powyższych czynności na wyświetlaczu pojawią nam się cyfry to zerujemy biuretę naciskając przycisk z lewej strony w pozycję **Clear** (na wyświetlaczu pojawią się zera),
- nacisnąć czarny przycisk z prawej strony w pozycję **Titr.** (strzałka pod dwoma ostatnimi zerami) – biureta gotowa do miareczkowania,
- miareczkujemy kolejne próbki kręcąc czarnym pokręteł z prawej strony do siebie,
- w trakcie miareczkowania na wyświetlaczu otrzymujemy objętość cieczy w  $\text{cm}^3$ ,
- po zakończeniu miareczkowania próbki, przed kolejnym miareczkowaniem naciskamy przycisk **Clear** (biureta się zeruje) i ponownie miareczkujemy. Biureta całkowicie napełniona zawiera  $25 \text{ cm}^3$  cieczy – w trakcie miareczkowania górna część biurety obniża się (widać ile zostało czynnika miareczkującego),
- gdy w trakcie miareczkowania zabraknie w biurecie cieczy naciskamy przycisk z prawej strony w położenie **Fill** i ponownie napełniamy biuretę (kręcąc pokręteł od siebie),
- po wykonaniu wszystkich miareczkowań przycisk z prawej strony zostawiamy w pozycji **Fill** i wyłączamy biuretę naciskając czarny przycisk z lewej strony w pozycję **On/Off**,
- zakręcić czerwoną nasadkę na końcówce biurety,
- jeżeli w trakcie posługiwania się biuretą poczujemy zdecydowany opór nie wolno kręcić na siłę – należy zwrócić się do asystenta prowadzącego ćwiczenia.

### C. Opracowanie wyników

Celem ćwiczenia jest:

- obliczenie wartości stałej podziału  $K$  dla poszczególnych pomiarów.
- określenie stanu cząsteczkowego kwasu benzooesowego w fazach badanego układu.
- wyznaczenie metodą graficzną wartości stałych  $K$  i  $n$  oraz podanie matematycznej formuły opisującej podział kwasu benzooesowego pomiędzy toluen i wodę. Wszystkie dane potrzebne do obliczeń i sporządzenia wykresu umieścić w tabelach 1 i 2.

Kolejność obliczeń:

1. Obliczyć ilość kwasu benzooesowego w roztworach roboczych (ilość moli w  $25 \text{ cm}^3$ )
2. Obliczyć ilość moli kwasu benzooesowego w fazie wodnej po ekstrakcji uwzględniając objętość fazy wodnej ( $50 \text{ cm}^3$ ).
3. Obliczyć ilość moli kwasu benzooesowego w  $25 \text{ cm}^3$  fazy organicznej (w toluenie); różnica pomiędzy zawartością w roztworze roboczym a  $50 \text{ cm}^3$  fazy wodnej.
4. Obliczyć molowe stężenia kwasu benzooesowego w fazie organicznej ( $c_1$ ) i wodnej ( $c_2$ ).
5. Obliczyć wartości stałej podziału  $K = c_1 / c_2$  dla poszczególnych próbek.
6. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu benzooesowego w fazie wodnej ( $\alpha_2$ ).
7. Wykreślić zależność:  $\log [c_2(1-\alpha_2)] = f(\log c_1)$  i wyznaczyć parametry otrzymanej prostej ( $K$  i  $n$ ).

Otrzymane wyniki umieścić w tabeli 2.

**Tabela 2.**

masa kwasu benzooesowego w rozdzielniku [g]	Średnia objętość NaOH [ $\text{cm}^3$ ]	$c_2$ [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ]	$c_1$ [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ]	$\log [c_2(1-\alpha_2)]$	$\log (c_1)$
1					
2					
3					
4					

**Przykład obliczeń**

DANE: (fikcyjne)

Odważka 2,5g. Wyniki z miareczkowania kolejno: 6,1; 9,1; 13,6; 16 cm<sup>3</sup>.  
 Badając podział kwasu benzooesowego pomiędzy wodę i toluen w temperaturze  
 T = 298 K otrzymano następujące wyniki:

warstwa wodna:  $c_2 = 0,0061; 0,00910; 0,01360; 0,0160 \text{ mol/dm}^3$   
 warstwa toluenowa:  $c_1 = 0,0500; 0,10463; 0,21845; 0,2955 \text{ mol/dm}^3$

Zastępując aktywności stężeniami, obliczono ze wzoru (3), wartości stałej podziału  $K$  i otrzymano:  $K = 8,2020; 11,4975; 16,0628; 18,4716$ . Jak widać, stosunek stężeń  $c_1/c_2$  nie jest stały. Jest to dowód różnego stanu cząsteczkowego kwasu benzooesowego w obu fazach. W takim przypadku należy korzystać z ogólnego równania (6). Wiedząc, że kwas benzooesowy ulega w wodzie dysocjacji elektrolitycznej, należy spodziewać się jego asocjacji w warstwie toluenowej. Logarytmując wzór ogólny (6) otrzymujemy wyrażenia:

$$\log K = \frac{1}{n} \log(c_1) - \log[c_2(1 - \alpha_2)]$$

stąd

$$\log K - \frac{1}{n} \log(c_1) = -\log[c_2(1 - \alpha_2)] \quad (7)$$

Po zlogarytmowaniu zależności (6) otrzymano liniową zależność pomiędzy:

$$\log(c_1) \quad \text{i} \quad \log[c_2(1 - \alpha_2)] \quad (8)$$

Wartość  $\alpha_2$  obliczono korzystając ze wzoru:  $\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_{dys.}}{c_2}}$

Stała dysocjacji kwasu benzooesowego:  $K_{dys} = 6,46 \cdot 10^{-5}$ ,

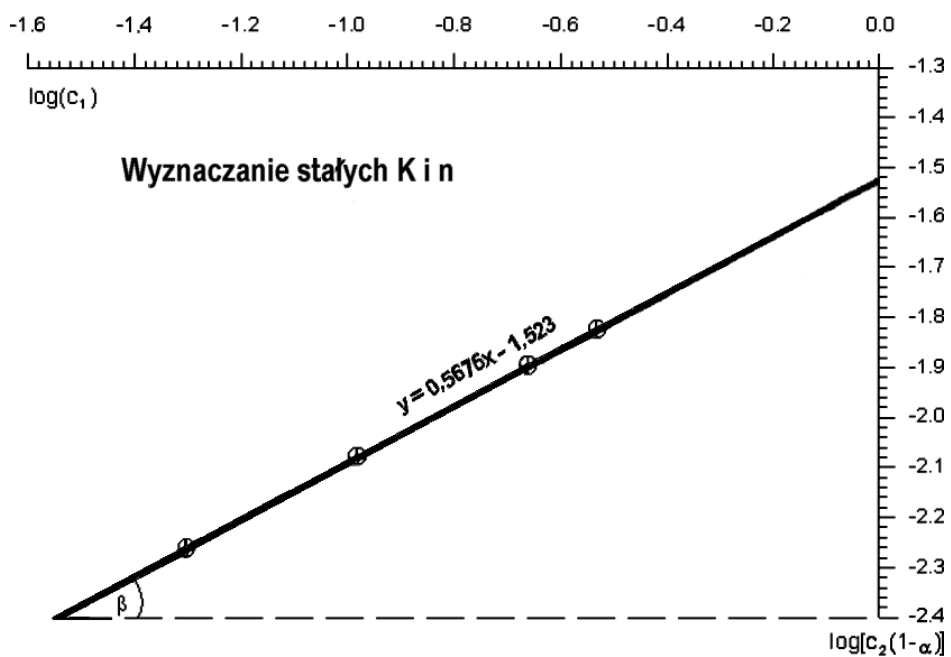
Masa molowa:  $M = 122,123 \text{ g}$

Wartość  $n$  obliczono z nachylenia prostej na wykresie:

$$n = 1/\text{tg}(\beta) = 1,74$$

Wartość  $\log(K)$  odczytano z przecięcia się prostej z osią:  $\log(K) = -1,523$

$$\text{stąd: } K = 10^{-1,523} = 0,028$$



Rys. 2. Wykres zależności  $\log[c_2(1-\alpha_2)] = f(\log c_1)$