

## Ćwiczenie nr 22b

# PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika podziału jodu w układzie woda – tetrachlorek węgla i wykazanie niezależności tej wielkości od stężenia jodu w roztworze.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Prawo podziału Nernsta.
2. Proces ekstrakcji.

### Literatura obowiązująca:

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  $p$ :

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

W stanie równowagi:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = const\tag{2}$$

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:

$$K = \frac{a_1}{a_2}\tag{3}$$

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.

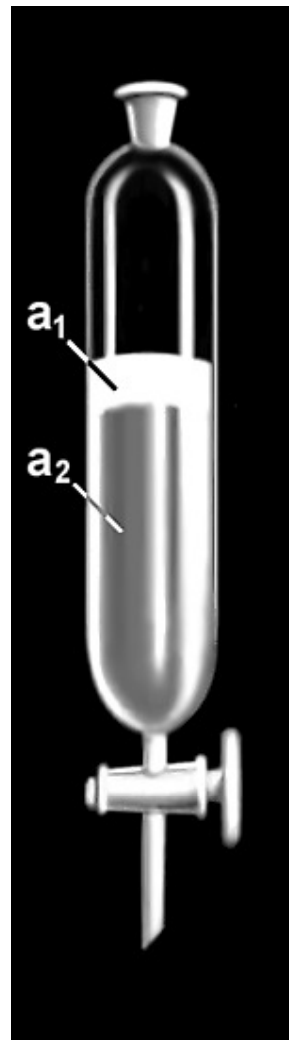
Zazwyczaj w pierwszym etapie tworzą się dimery. W warunkach eksperymentu ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy monomerami i dimerami. Wtedy wzór Nernsta przybiera bardziej ogólną postać:

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

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 – ekstrahentu) 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 ekstrahentu. 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 ekstrahentu. 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 ekstrahentu i odpowiednio małe średnie stężenie ekstraktu, stanowiącego mieszaninę cieczy ze stopniowo zmniejszającym się stężeniem substancji ekstrahowanej. Utrudnia to regenerację ekstrahentu i wydzielenie usuwanej z surowki 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:

- rozdzielacze cylindryczne o poj. 250 cm<sup>3</sup> – 3 szt.,
- kolby stożkowe o poj. 200 cm<sup>3</sup> – 6 szt.,
- zlewka o poj. 100 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- biureta 50 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- pipety 2, 5, 10, 25 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- cylinder miarowy 100 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- kolby stożkowe o poj. 100 cm<sup>3</sup> – 3 szt.,
- lejek – 1 szt.,
- wyrząsarka ręczna – 1 szt.,
- tryskawka – 1 szt.

#### 2. Odczynniki:

- CCl<sub>4</sub>,
- nasycony roztwór J<sub>2</sub> w CCl<sub>4</sub>,
- 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 0,1 M KJ,
- 1% wodny roztwór skrobi.

### B. Wykonanie ćwiczenia

Współczynnik podziału wyznacza się w trzech układach, różniących się zawartością jodu. Jod wprowadza się do badanego układu w postaci nasyconego roztworu J<sub>2</sub> w CCl<sub>4</sub>. Przed napełnieniem rozdzielaczy należy:

- sprawdzić czy korki w kranach pasują do danego egzemplarza rozdzielacza,
- umieścić rozdzielacze w uchwytach sprężystych stojaka w pozycji pionowej, kranem spustowym zwróconym do dołu,
- do każdego rozdzielacza wlać 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, odczekać kilka minut, po czym sprawdzić czy nie ma wycieków poprzez ewentualne nieszczelności. Jeśli rozdzielacze są szczelne to można przystąpić do wykonywania dalszych czynności.

Do poszczególnych rozdzielaczy wlać:

- Rozdzielacz 1 – 10 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu J<sub>2</sub> w CCl<sub>4</sub>,
- Rozdzielacz 2 – 7,5 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu J<sub>2</sub> w CCl<sub>4</sub> oraz 2,5 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>,
- Rozdzielacz 3 – 5 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu J<sub>2</sub> w CCl<sub>4</sub>, oraz 5 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>.

Po wykonaniu tej czynności należy przenieść rozdzielacze ze stojaka do uchwytów wytrząsarki ręcznej, przy zablokowanej pozycji korby (zawleczka w otworze), zacisnąć szczęki mocujące dokręcając z wycuciem śruby w poszczególnych łapach.

Zawartość rozdzielaczy wytrząsać intensywnie przez 15 min. wykonując rytmiczne obroty korbą po 180°. Po upływie wyznaczonego czasu (15 min.) należy ponownie umieścić rozdzielacze w stojaku i pozostawić w stałej temperaturze na 30 min. Po rozwarstwieniu się cieczy wyjąć korki z rozdzielaczy, podstawić pod rozdzielacze zlewki i wypuścić warstwy wodne.

Następnie kolejno analitycznie oznaczyć stężenie jodu w warstwach wodnych i w tetrachlorku węgla. W tym celu z warstw tetrachloru węgla pobierać po 2 cm<sup>3</sup>, a z warstw wodnych po 25 cm<sup>3</sup> roztworu. Każdą odmierzoną próbkę wlać natychmiast do kolbki stożkowej, zawierającej 10 cm<sup>3</sup> 0,1 M KJ. Jod miareczkować mianowanym 0,01 M roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pod koniec miareczkowania, gdy roztwór jodu jest lekko żółty, dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu skrobi i miareczkować dalej do całkowitego odbarwienia.

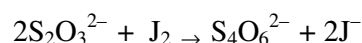
Miareczkowanie wykonać dla 2 próbek z każdej warstwy.

### C. Opracowanie wyników i wnioski

Jodometria należy do najważniejszych metod analizy miareczkowej ze względu na szerokie zastosowania praktyczne oraz możliwość dokładnego ustalania PK miareczkowania. Oznaczenia jodometryczne można podzielić na dwie grupy. Oznaczanie substancji które można miareczkować bezpośrednio mianowanym roztworem jodu (reduktory: siarczki, siarczyny, tiosiarczany, arsen(III), cynę(II)) lub oznaczanie substancji za pomocą tiosiarczynu (utleniacze: bromiany, jodany, dwuchromiany, nadmanganiany, chlor).

Lotność jodu może być przyczyną błędów podczas oznaczeń jodometrycznych. Dlatego też, przed rozpoczęciem miareczkowania dodajemy określoną ilość jodku potasu. Jego obecność w roztworze zmniejsza lotność jodu (tworzy się nielotny kompleks KJ<sub>3</sub> rozpadający się przy miareczkowaniu), co zapobiega jego stratom w czasie miareczkowania. W badanych roztworach, w tetrachlorku węgla i wodzie, jod występuje w postaci dwuatomowych cząsteczek. W warstwie tetrachloru węgla rozpuszczalność jodu jest znacznie większa niż w warstwie wodnej i dlatego tworzy się intensywnie zabarwiony fioletowy roztwór. W warstwie wodnej jod prawie się nie rozpuszcza, a roztwór zależnie od stężenia ma żółte lub brązowe zabarwienie. Znacznie intensywniejsze zabarwienie (koloru niebieskiego) uzyskuje się w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika.

Reakcja zachodząca podczas miareczkowania jodu mianowanym roztworem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przebiega w sposób następujący:





Na podstawie wyników miareczkowania oblicza się stężenie molowe jodu w warstwach tetrachlorku węgla  $c_1$  i wodnych  $c_2$ . Następnie, dla trzech badanych układów oblicza się współczynniki podziału jodu pomiędzy tetrachlorek węgla i wodę, według wzoru:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (7)$$

gdzie:  $c_1$  i  $c_2$  – stężenie molowe substancji w cieczach 1 i 2 w stanie równowagi podziału;  $K$  –współczynnik podziału .

Aby sprawdzić wpływ stężenia jodu w układzie na wartość współczynnika podziału, należy porównać trzy uzyskane doświadczalnie wartości  $K$  zawartości jodu w poszczególnych rozdzielaczach. Stosunki ilościowe jodu w trzech rozdzielaczach można wyrazić stosunkiem liczb 2 : 1,5 : 1.

Wyniki pomiarów i obliczeń zestawić w tabeli 1.

**Tabela 1.**

Numer rozdzielacza i rodzaj warstwy	Objętość próbki [cm <sup>3</sup> ]	Objętość 0,01 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Stężenie jodu $c$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	Współczynnik podziału $K$

Na podstawie otrzymanych wyników napisać wnioski dotyczące podziału jodu pomiędzy dwie nie mieszające się fazy: wodną i tetrachlorku węgla.