

## Wyznaczenie współczynnika podziału kwasu octowego pomiędzy fazą organiczną a wodną

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika podziału kwasu octowego pomiędzy fazą organiczną (butanolem) a wodną w oparciu o prawo podziału Nernsta.

### Wprowadzenie

Przedmiotem ćwiczenia jest trójskładnikowy układ – dwie niemieszające się ciecze: woda oraz substancja organiczna (np. 1-butanol) (stanowiące dwie fazy oddzielone wyraźną powierzchnią międzyfazową), trzeci składnik to kwas octowy - substancja dobrze rozpuszczalna w obu wspomnianych wcześniej cieczach. Wprowadzenie kwasu octowego do jednej z faz rozpoczyna proces jego przenoszenia przez granicę faz konsekwencją tego jest pojawienie się cząsteczek kwasu octowego w fazie drugiej. Proces wędrówki przez granicę faz zakończy się w momencie ustalenia się równowagi termodynamicznej, którą można przedstawić jako równość potencjałów chemicznych substancji rozpuszczonej w obu fazach. Matematycznie wyraża to zależność:

$$\mu_i^{\text{H}_2\text{O}} = \mu_i^{\text{org}} \quad (1)$$

gdzie:  $\mu_i^{\text{H}_2\text{O}}$  - potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej (np. kwasu octowego) w fazie wodnej

$\mu_i^{\text{org}}$  - potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej (np. kwasu octowego) w fazie organicznej

Potencjał chemiczny dla składnika roztworu można ogólnie przedstawić zależnością:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$a_i$  - aktywność substancji rozpuszczonej ( $a=c \cdot f$  gdzie  $c$  oznacza stężenie, a  $f$  współczynnik aktywności substancji)

$\mu_i^0$  - standardowy potencjał chemiczny dla  $a=1$  (jest funkcją temperatury)

$RT$  - odpowiednio stała gazowa ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ) oraz temperatura (K)

Dla roztworów rozcieńczonych aktywności można zastąpić stężeniami molowymi wówczas zależność (1) przyjmie postać:

$$\mu_i^{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln c_i^{\text{H}_2\text{O}} = \mu_i^{\text{org}} + RT \ln c_i^{\text{org}} \quad (2)$$

$\mu_i^{\text{H}_2\text{O}}$  i  $\mu_i^{\text{org}}$  - standardowy potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej odpowiednio w fazie wodnej i organicznej

$c_i^{\text{H}_2\text{O}}$  i  $c_i^{\text{org}}$  - stężenie molowe substancji rozpuszczonej odpowiednio w fazie wodnej i organicznej

Zależność (2) można przekształcić do postaci:

$$\frac{c_i^{\text{org}}}{c_i^{\text{H}_2\text{O}}} = e^{\frac{\mu_i^{\text{H}_2\text{O}} - \mu_i^{\text{org}}}{R \cdot T}} \quad (3)$$

Dla określonych warunków p i T :

$$e^{\frac{\mu_i^{\text{H}_2\text{O}} - \mu_i^{\text{org}}}{R \cdot T}} = \text{const} \Rightarrow \frac{c_i^{\text{org}}}{c_i^{\text{H}_2\text{O}}} = \text{const} \quad (4)$$

Ogólnie wyrażenie (4) można zapisać w formie znanej powszechnie pod nazwą prawo podziału Nernsta, gdzie  $K_N$  oznacza współczynnik podziału substancji rozpuszczonej pomiędzy fazy  $\alpha$  i  $\beta$  a  $c_i^\alpha$  i  $c_i^\beta$  - stężenia tej substancji w każdej z faz:

$$\frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta} = K_N \quad (5)$$

Współczynnik podziału zależy od temperatury, rodzaju cieczy oraz substancji rozpuszczonej, nie zależy natomiast od ilości (masy, stężenia, objętości) składników układu. Prawo podziału Nernsta przedstawione zależnością (5) jest spełnione, jeżeli ciecze nie mieszają się ze sobą, roztwory są rozcieńczone ( $c \approx a$ ), temperatura jest stała a w żadnej z faz nie zachodzą procesy dysocjacji i asocjacji.

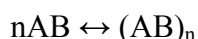
Prawo podziału mówi o substancji w takiej samej postaci występującej w obu fazach. Kwas octowy w roztworze wodnym ulega dysocjacji opisanej prawem rozcieńczeń Ostwalda:

$$K = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

K – stała dysocjacji,  $c_0$  – początkowe stężenie molowe substancji,  $\alpha$  – stopień dysocjacji.

Pod pojęciem stężenie substancji (kwasu octowego) w fazie wodnej kryje się stężenie niezdisocjowanego kwasu, które można wyznaczyć na podstawie prawa rozcieńczeń oraz znajomości stałej dysocjacji kwasu octowego ( $1.75 \cdot 10^{-5}$ ).

W fazie organicznej możliwa jest asocjacja cząsteczek substancji rozpuszczonej (np. kwasu octowego), którą schematycznie można przedstawić w postaci:



AB – substancja rozpuszczona, n – liczba asocjujących cząsteczek.

Oba te zjawiska znacząco wpływają na wartość współczynnika podziału a wyrażenie (5) przyjmuje wówczas postać (ogólne symbole w równaniu zastąpiono symbolami charakterystycznymi dla składników rozważanego układu):

$$K_N = \frac{\sqrt[n]{c_i^{\text{org}}}}{c_i^{\text{H}_2\text{O}^*}}$$

$c_i^{\text{org}}$  - stężenie molowe substancji rozpuszczonej (kwasu octowego) w fazie organicznej (1-butanolu)

$c_i^{\text{H}_2\text{O}^*}$  - stężenie molowe niezdysoncjowanej substancji rozpuszczonej (kwasu octowego)

$n$  – liczba asocjujących cząsteczek substancji rozpuszczonej (kwasu octowego) w fazie organicznej (1-butanolu)

$K_N$  – współczynnik podziału substancji rozpuszczonej (kwasu octowego) pomiędzy fazę organiczną i fazę wodną.

Obustronne zlogarytmowanie powyższego równania jest krokiem do uzyskania zależności umożliwiającej z prostych pomiarów opartych o miareczkowanie alkacymetryczne wyznaczenie współczynnika podziału kwasu octowego w układzie butanol-woda:

$$\log c_i^{\text{H}_2\text{O}^*} = \frac{1}{n} \cdot \log c_i^{\text{org}} - \log K_N$$

### Wykonanie ćwiczenia

1. W kolbach miarowych (50cm<sup>3</sup>) sporządzić roztworu kwasu octowego o stężeniach 1,0 mol/dm<sup>3</sup>, 0,75 mol/dm<sup>3</sup>, 0,5 mol/dm<sup>3</sup> oraz 0,25 mol/dm<sup>3</sup> zgodnie z przepisem podanym w Tabeli 1.

Tabela 1. Objętości 2,0M kwasu octowego potrzeba do sporządzenia 50cm<sup>3</sup> roztworu.

	Roztwór 1	Roztwór 2	Roztwór 3	Roztwór 4
Przybliżone stężenie roztworu [mol/dm <sup>3</sup> ]	1,0	0,75	0,5	0,25
Objętość 2,0M CH <sub>3</sub> COOH [cm <sup>3</sup> ]	25	18,8	12,5	6,3

2. Oznaczyć dokładne stężenie kwasu octowego w wyjściowych roztworach (przygotowanych zgodnie z Tabelą 1). W tym celu należy pobrać pipetą po 2cm<sup>3</sup> z każdego z wyjściowych roztworów i przenieść do kolbki stożkowej rozcieńczyć wodą do objętości ok. 10cm<sup>3</sup> i miareczkować 0,1 molowym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Dla każdego roztworu miareczkowanie wykonać trzy razy.

3. Do czterech rozdzielaczy przenieść po 25 cm<sup>3</sup> każdego z roztworów kwasu octowego dodać 25 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego zamknąć szczelnie korkiem i wstrząsać przez 30 minut. Po tym czasie pozostawić do całkowitego rozdzielenia warstw.
4. Oznaczyć stężenie kwasu octowego w wodnym roztworze po rozdzieleniu. W tym celu należy z rozdzielacza wypuścić ok. 10cm<sup>3</sup> wodnego roztworu kwasu octowego. Oznaczenie zawartości kwasu octowego w warstwie wodnej oznaczyć analogicznie jak w punkcie 2.

### Opracowanie wyników

1. Obliczyć rzeczywiste stężenie kwasu octowego w wyjściowych roztworach –  $c_0$ .
2. Obliczyć stężenie kwasu octowego w wodnym roztworze po wytrząsaniu z rozpuszczalnikiem organicznym –  $c_{H_2O}$ .
3. Obliczyć stężenie kwasu octowego w rozpuszczalniku organicznym –  $c_{org}$ .
4. Obliczyć logarytmy ze stężenia niezdisocjowanego kwasu octowego w warstwie wodnej –  $\log c_{H_2O}^*$  i warstwie organicznej –  $\log c_{org}$ .
5. Wyniki zestawić w tabeli:

Roztwór	$V_1$ [cm <sup>3</sup> ]	$V_2$ [cm <sup>3</sup> ]	$c_0$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$c_{H_2O}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$c_{org}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\log c_{H_2O}^*$	$\log c_{org}$
Roztwór 1							
Roztwór 2							
Roztwór 3							
Roztwór 4							

$V_1$  – objętość NaOH zużyta do miareczkowania wyjściowego roztworu kwasu octowego

$V_2$  – objętość NaOH zużyta do miareczkowania roztworu kwasu octowego po wytrząsaniu

6. Obliczyć współczynnik podziału dla poszczególnych roztworów –  $c_{H_2O}/c_{org}$ . Czy spełnione jest prawo podziału Nernsta? (odpowiedź uzasadnij).
7. Obliczyć jaki procent kwasu octowego uległ ekstrakcji do warstwy organicznej dla poszczególnych roztworów.
8. Sporządzić wykres zależności  $\log c_{H_2O}^* = f(\log c_{org})$

9. Korzystając z wykresu sporządzonego z punkcie 8 oraz informacji zawartych we wprowadzeniu teoretycznym do ćwiczenia wyznaczyć liczbę asocjujących cząsteczek kwasu octowego w warstwie organicznej ( $n$ ) oraz wartość współczynnika podziału ( $K_N$ ).
10. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników i wyciągnąć wnioski.

### **Zagadnienia do opracowania**

1. Pojęcia: potencjał chemiczny, aktywność, współczynnik aktywności,
2. Termodynamiczny warunek równowagi chemicznej w układach wielofazowych.
3. Układy trójskładnikowe, trójkąt Gibbsa.
4. Prawo podziału Nernsta, współczynnik podziału  $K$  – czynniki wpływające na wartość współczynnika podziału.
5. Prawo rozcieńczeń Oswalda, elektrolity
6. Asocjacja i dysocjacja elektrolityczna; równania asocjacji i dysocjacji alifatycznego kwasów karboksylowych.
7. Na czym polega proces ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz? Współczynnik ekstrakcji.
8. Praktyczne zastosowanie zjawiska podziału substancji pomiędzy dwie fazy