

PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

opracowanie: Wojciech Solarski

Wprowadzenie

Prawo podziału sformułowane przez Waltera H. Nernsta opisuje układ trójskładnikowy, z czego dwa składniki to rozpuszczalniki o ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej (nie mieszające się ze sobą), a trzecia to substancja stała, ciekła lub gazowa dobrze rozpuszczająca się w obydwóch poprzednich. W warunkach równowagi termodynamicznej, w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu, stosunek aktywności (stężeń) rozpuszczonej substancji w obydwóch rozpuszczalnikach jest wielkością stałą zwaną współczynnikiem podziału.

Zależność powyższą można wyprowadzić z warunku równowagi termodynamicznej, to jest z równości

potencjałów chemicznych $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$ substancji rozpuszczonej C w obydwóch fazach ciekłych. Jeśli

oznaczymy je literami α i β , to warunek równowagi można przedstawić w postaci zapisu:

$$(\mu_C)_{\alpha} = (\mu_C)_{\beta}$$

Rozwijając powyższe równanie o zależność potencjału chemicznego od aktywności substancji rozpuszczonej otrzymujemy:

$$(\mu_C^0)_{\alpha} + RT \ln(a_C)_{\alpha} = (\mu_C^0)_{\beta} + RT \ln(a_C)_{\beta}$$

gdzie:

$(\mu_C^0)_{\alpha}$ standardowy potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej C w fazie α ,

$(\mu_C^0)_{\beta}$ standardowy potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej C w fazie β ,

$(a_C)_{\alpha}$ aktywność substancji rozpuszczonej C w fazie α ,

$(a_C)_{\beta}$ aktywność substancji rozpuszczonej C w fazie β .

Stąd można wyliczyć stosunek aktywności substancji C w obydwóch fazach:

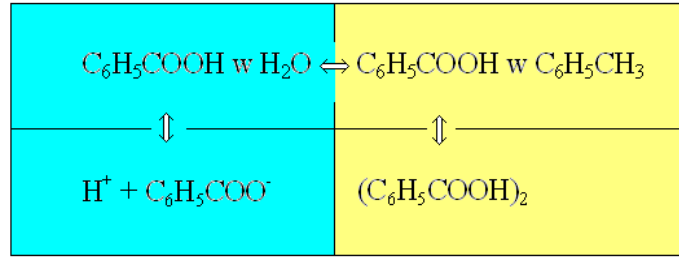
$$\frac{(a_C)_{\alpha}}{(a_C)_{\beta}} = e^{\frac{(\mu_C^0)_{\beta} - (\mu_C^0)_{\alpha}}{RT}} = K_N$$

Współczynnik podziału K_N jest wartością stałą w danej temperaturze pod warunkiem, gdy stan cząsteczkowy substancji rozpuszczonej jest w obydwóch fazach jednakowy.

Wartość współczynnika podziału nie zależy od aktywności substancji rozpuszczonej, jest natomiast cechą charakterystyczną dla danego układu trójskładnikowego zależną od temperatury i ciśnienia. Ten ostatni parametr odgrywa dużą rolę jedynie w przypadku, gdy substancją rozpuszczoną jest gaz.

Substancja rozpuszczona, w zależności od swych właściwości, w obu fazach może ulegać przemianom np. dysocjacji elektrolitycznej w rozpuszczalnikach polarnych lub asocjacji w rozpuszczalnikach organicznych. W

układzie woda – kwas benzoesowy – toluen C_6H_5COOH ulega podziałowi między dwie fazy i dysocjuje i asocjuje zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.1.



Rys.1. Schemat równowag kwasu benzoesowego w dwóch nie rozpuszczających się w sobie rozpuszczalnikach woda - toluen.

Zjawiska dysocjacji i asocjacji wpływają na wartość współczynnika podziału substancji rozpuszczonej i należy uwzględnić ich przebieg w układzie.

Dysocjację elektrolityczną charakteryzuje stopień dysocjacji α i stała dysocjacji K_a , które w przypadku słabych elektrolitów związane są prawem rozcieńczeń Oswalda. Prawo to brzmi:

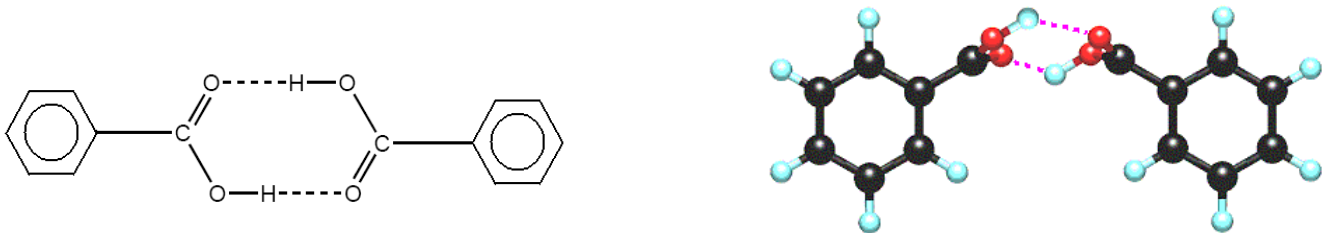
W miarę rozcieńczania roztworu słabego elektrolitu jego stopień dysocjacji wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego ze stężenia.

Treść prawa można wyprowadzić z zapisu na stałą dysocjacji:

$$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

przyjmując, że w przypadku słabych elektrolitów mianownik ułamka zmierza do 1.

Asocjacja ma miejsce w niepolarnych rozpuszczalnikach i określa ją stałą równowagi reakcji asocjacji zwana krótko stałą asocjacji. Asocjacja polega na tworzeniu cząstek zawierających dwie lub więcej cząsteczek związanych wiązaniami wodorowymi. Strukturę dimeru kwasu benzoesowego podają poniższe wzory:



Aby obliczyć współczynnik podziału należy analitycznie określić aktywność substancji rozpuszczonej w obydwóch fazach, co w przypadku roztworów rozcieńczonych sprowadza się do wyznaczenia stężenia. W przypadku układu woda – kwas benzoesowy – toluen stężenie kwasu benzoesowego można określić wieloma metodami analizy np. na drodze miareczkowania, kolorymetrycznie lub metodą chromatografii cieczowej.

Niech stężenie całkowite kwasu benzoesowego w wodzie wynosi $[BH_c]_w$. Dla słabego elektrolitu, jakim jest kwas benzoesowy można napisać wyrażenie na stałą dysocjacji

$$K_d = \frac{[H^+][B^-]_w}{[BH]_w} \quad (1)$$

w którym przez $[BH]_w$ oznaczono stężenie niezdisocjowanego kwasu, a $[B^-]_w$ stężenie części zdysocjowanej. Stężenia jonu wodorowego i benzoesowego są sobie równe i wynoszą $[H^+] = [B^-]_w = [BH_c]_w \cdot \alpha$, stężenie niezdisocjowanej części elektrolitu $[BH]_w = [BH_c]_w \cdot (1-\alpha)$. Podstawiając te wartości do równania (1), po przekształceniu, otrzymamy równanie kwadratowe ze względu na α :

$$[BH_c]_w \alpha^2 + K_d \alpha - K_d = 0$$

Po rozwiązaniu tego równania można wyliczyć stężenie niezdisocjowanego kwasu benzoesowego

$$[BH]_w = \frac{2[BH_c]_w + K_d - \sqrt{K_d^2 + 4K_d[BH_c]_w}}{2} \quad (2)$$

W fazie toluenowej ustala się równowaga:



Można napisać dla tej reakcji stałą równowagi zwana stałą asocjacji:

$$K_a = \frac{[(BH)_2]_t}{[BH]_t^2} \quad (3)$$

Ponieważ całkowite stężenie kwasu benzoesowego w fazie toluenowej jest równe sumie formy prostej i asocjowanej:

$$[BH_c]_t = [BH]_t + 2[(BH)_2]_t$$

to, po podstawieniu za $[(BH)_2]_t$ wyrażenia $0,5([BH_c]_t - [BH]_t)$ do równania (3) otrzymamy równanie kwadratowe:

$$2K_a([BH]_t)^2 + [BH]_t - (BH_c)_t = 0$$

którego pierwiastkiem spełniającym warunki fizyczne jest:

$$[BH]_t = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a[BH_c]_t}}{4K_a}$$

Na granicy faz ustala się równowaga związana z podziałem kwasu benzoesowego między wodę a toluen. Współczynnik podziału definiowany jest jako iloraz stężeń jednakowych form kwasu benzoesowego w obydwóch roztworach, czyli iloraz stężenia niezasocjowanych cząsteczek $[BH]_t$ w toluenie do stężenia niezdisocjowanych cząsteczek $[BH]_w$ w fazie wodnej:

$$K_N = \frac{[BH]_t}{[BH]_w}$$

Po podstawieniu wyliczonej wartości $[BH]_t$ otrzymamy wyrażenie:

$$K_N = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a[BH_c]_t}}{4K_a[BH]_w}$$

z którego można uzyskać zależność:

$$\frac{[BH_c]_t}{[BH]_w} = K_N + 2K_N^2 K_a [BH]_w \quad (4)$$

We wzorze (4) znane są wartości:

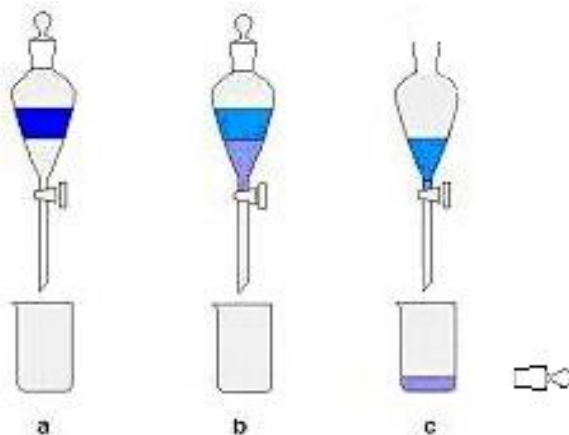
$[BH_c]_t$ - całkowite stężenie molowe kwasu benzoesowego w toluenie,

$[BH]_w$ - stężenie niezdysoncjowanego kwasu benzoesowego w fazie wodnej obliczone z równania (2).

Jest to, zatem równanie prostej i łatwo metodą graficzną można określić K_N jako wyraz wolny, a z współczynnika kierunkowego prostej obliczyć wartość K_a .

Wykonanie ćwiczenia.

1. Odważyć na wadze automatycznej cztery naważki kwasu benzoesowego o masach podanych przez prowadzącego ćwiczenia (z dokładnością do 0,001g).
2. Napełnić każdy z 4 rozdzielaczy 25 cm³ toluenu. Naważki kwasu benzoesowego przenieść ilościowo do rozdzielaczy. Ostrożnie mieszając zawartość rozpuścić kwas w toluenie.
3. Dodać do każdego rozdzielacza 100 cm³ wody destylowanej (rys.2a).
4. Energicznie wytrząsać zawartość rozdzielaczy przez około 10 min doprowadzając do rozdzielenia kwasu benzoesowego między wodę i toluen (rys.2b).
5. Odstawić rozdzielacze do statywu i po kilku minutach, gdy obydwie warstwy cieczy staną się klarowne, oddzielić ok. 3/4 fazy wodnej od toluenowej wypuszczając ją z rozdzielacza do zlewki (rys.2c).
6. Pobrać pipetą 25 cm³ fazy wodnej do kolby stożkowej i miareczkować 0.01 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny w celu oznaczenia stężenia kwasu benzoesowego w wodzie. Powtórzyć miareczkowanie, do obliczeń wziąć wartość średnią.



Rys. 2. Schemat rozdzielenia substancji między dwiema fazami.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć stężenie kwasu benzoowego $[\text{BH}_c]_w$ w fazie wodnej

$$[\text{BH}_c]_w = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{kwasu}}}$$

gdzie: c_{NaOH} - stężenie NaOH [mol/dm^3],
 V_{NaOH} - objętość NaOH zużytego do zmiareczkowania kwasu [cm^3],
 V_{kwasu} - objętość miareczkowanej próbki kwasu [cm^3].

2. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu benzoowego w roztworach oraz stężenie niezdisocjowanego kwasu $[\text{BH}]_w$.
3. Obliczyć masę i stężenie kwasu benzoowego $[\text{BH}_c]_t$ w roztworach toluenowych
4. Wyniki umieścić w tabeli 1.
5. Korzystając z uzyskanych wyników sporządzić wykres zależności $\frac{[\text{BH}_c]_t}{[\text{BH}]_w}$ od $[\text{BH}]_w$.
6. Z równania dopasowanej prostej (podać R^2) $y = ax + b$ wyznaczyć K_N i K_a wiedząc, że wg równania (4)
 $b = K_N$, $a = 2 K_N^2 \cdot K_a$.

Najważniejsze zagadnienia (pytania):

1. Definicja pojęć: potencjał chemiczny, aktywność, współczynnik aktywności,
2. Termodynamiczny warunek równowagi chemicznej w układach wielofazowych
3. Prawo podziału Nernsta
4. Definicja pojęć: asocjacji i dysocjacji elektrolitycznej, równania asocjacji i dysocjacji kwasu benzoowego.
5. Prawo rozcieńczeń Oswalda.
6. Interpretacja wartości współczynnika podziału i stałej asocjacji.
7. Proces ekstrakcji?

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,
Chemia fizyczna, praca zbiorowa. wyd. PWN, Warszawa 1965.

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru
(wykres można wydrukować na odwrocie sprawozdania)

PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

Nazwisko: Imię:	Wydział: Grupa: Zespół:	Data: <hr/> Podpis prowadzącego:
--------------------------------------	--	---

Tabela 1. Wyniki obliczeń

Nr	Masa naważki BH [g]	Wyniki miareczkowania			Stężenie [BH _c] _w		α	Stężenie [BH _c] _t		Stężenie [BH] _w [mol/dm ³]	$\frac{[BH_c]_t}{[BH]_w}$
		I	II	śred.	[g/dm ³]	[mol/dm ³]		[g/dm ³]	[mol/dm ³]		
1											
2											
3											
4											

Współczynnik podziału $K_N =$

Stała asocjacji $K_a =$