

# Megoszlási egyensúly vizsgálata

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 26.1–3 (4. kiadás), vagy 25.1–3 (6. kiadás) fejezetek.

Gyakorlat típusa: Páros.

Gyakorlat célja: Egy oldott anyag két, egymással nem elegyedő folyadék közötti megoszlásának vizsgálata és az ezt leíró egyensúlyi állandó meghatározása.

## 1. Bevezetés

Az extrakció egy laboratóriumi és ipari alaplételem, amelyet anyagok tisztítására, értékes alkotórészek (pl. illóolajok, gyógyszer alapanyagok) kinyerésére használnak. Egy folyadék – folyadék extrakció során a két, egymással nem elegyedő oldószerben az oldott anyag eltérő mértékben oldódik, vagyis megoszlik a két oldószer között. Az extrakció annál hatásosabb, minél különbözőbb az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja a két fázisban.

A megoszlás mértékét a folyamat egyensúlyi állandója, az ún. megoszlási hányados ( $K_M$ ) jellemzi adott hőmérsékleten, amely az egyszerűbb esetekben független az abszolút koncentrációktól, és csak a két oldószer, illetve az oldott vegyület anyagi minőségétől függ:

$$K_M = \frac{[HA_V]}{[HA_S]} = \frac{c_V}{c_S}, \quad (1)$$

ahol HA a megoszló anyagot jelöli, és  $c_V$  és  $c_S$  a megoszló anyag analitikai koncentrációja a két fázisban<sup>1</sup>. A gyakorlatban az egyik oldószer általában víz, a másik pedig egy szerves oldószer, ezért a két fázist a továbbiakban vizes, illetve szerves fázisnak nevezzük, és a rájuk vonatkozó adatokban ezt egy alsó indexben megadott V, illetve S betűvel jelezzük.

Az (1) kifejezésben a koncentrációk egyensúlyi koncentrációkat jelentenek, amelyek csak akkor egyeznek meg a bemérésekből számolható koncentrációkkal, ha az oldott anyag az oldódás és a megoszlás során egyik fázisban sem szenved kémiai változást. Ez azonban sokszor nem teljesül. Pl., ha HA egyértékű karbonsavat jelöl, akkor a vizes fázisban részleges deprotonálódás játszódik le:



A fenti egyensúlyt a disszociációs egyensúlyi állandó ( $K_d$ ) ír le:

$$K_d = \frac{[H_V^+] \cdot [A_V^-]}{[HA_V] \cdot c^\ominus}, \quad (3)$$

ahol  $c^\ominus = 1 \text{ mol/dm}^3$  a standard koncentráció. A disszociáció fok ( $\alpha$ ) segítségével kifejezve

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c_V}{(1 - \alpha) \cdot c^\ominus}, \text{ ahol } \alpha = \frac{[H_V^+]}{c_V} = \frac{[A_V^-]}{c_V}, \quad (4)$$

melyből a disszociáció foka kiszámítható a disszociációs állandó és az analitikai koncentráció ismeretében.

A HA egyértékű karbonsav molekulák a szerves fázisban asszociátumokat képezhetnek, hogy poláris funkció csoportjuk ne érintkezzen az apoláris oldószerrel:



Ez utóbbi folyamatot egy  $K_n$  asszociációs állandóval lehet jellemezni:

$$K_n = \frac{[(HA)_{n,S}] \cdot (c^\ominus)^{n-1}}{[HA_S]^n} \quad (6)$$

<sup>1</sup>A megoszlási állandót széleskörűen használják a gyakorlatban, pl. a gyógyszerkutatásban is a lipofilitás jellemzésére.

Ilyen esetekben a megoszlás mértékének jellemzése nehezebbé válik. Viszonylag egyszerű módon kaphatunk a gyakorlatban is használható egyensúlyi állandókat a következő feltételek teljesülése mellett: (1) a vizes fázisban kicsi a deprotonálódás mértéke, azaz a sav analitikai koncentrációja viszonylag nagy, és (2) a szerves fázisban nagy az asszociáció mértéke, vagyis az (5) egyenletben megadott egyensúlyi folyamat az asszociáció irányába van eltolódva, ami szintén viszonylag magas analitikai koncentráció esetén igaz. Ekkor élhetünk a következő közelítésekkel:

$$[\text{HA}_V] \cong c_V \text{ és } n \cdot [(\text{HA})_{n,S}] \cong c_S, \quad (7)$$

ahol  $c_V$  és  $c_S$  valamilyen analitikai módszerrel, pl. titrálással meghatározható koncentrációkat jelentik.

Az (1) egyenletbe behelyettesítjük  $c_V$ -t és kifejezzük belőle  $[\text{HA}_S] = \frac{c_V}{K_M}$  törtet, amit a (6) egyenlet nevezőjébe, míg  $[(\text{HA})_{n,S}] = \frac{c_S}{n}$  törtet a számlálójába behelyettesítjük:

$$K_n = \frac{\frac{c_S}{n} \cdot (c^\ominus)^{n-1}}{\left(\frac{c_V}{K_M}\right)^n} = \frac{c_S \cdot (c^\ominus)^{n-1}}{n} \cdot \frac{(K_M)^n}{(c_V)^n}. \quad (8)$$

Az így kapott összefüggésben a konstansokat egy oldalra rendezve kapjuk a megoszlásra jellemző új állandót:

$$K_h = \frac{n \cdot K_n}{(K_M)^n} = \frac{c_S \cdot (c^\ominus)^{n-1}}{(c_V)^n} = \frac{\frac{c_S}{c^\ominus}}{\left(\frac{c_V}{c^\ominus}\right)^n}. \quad (9)$$

Logaritmizálás után:

$$\ln(K_h) = \ln\left(\frac{c_S}{c^\ominus}\right) - n \cdot \ln\left(\frac{c_V}{c^\ominus}\right), \quad (10)$$

melyet átrendezve egy egyenes egyenletét kapjuk:

$$\ln\left(\frac{c_S}{c^\ominus}\right) = n \cdot \ln\left(\frac{c_V}{c^\ominus}\right) + \ln(K_h). \quad (11)$$

Eszerint, ha több, a megoszló karbonsavat különböző koncentrációban tartalmazó rendszerből mintát veszünk mind a vizes, mind a szerves fázisból, majd azokban meghatározzuk az egyértékű gyenge sav analitikai koncentrációit, akkor a koncentrációk mérőszámainak a logaritmusait egymás függvényében ábrázolva a pontokra a legkisebb hibanégyzetek módszerével illesztett egyenes paramétereiből az asszociációs számot ( $n$ ) és az új megoszlási hányados ( $K_h$ ) meghatározhatjuk.

A gyakorlat során egy egyértékű karbonsav asszociációjának mértékét határozzuk meg egy szerves oldószerben, valamint a víz és a szerves oldószer közötti megoszlást jellemző megoszlási hányadost.

## 2. A mérések kivitelezése

A gyakorlaton a szerves fázist alkotó oldószer ismeretlenként van kiadva. Ennek megfelelően az összes műveletet megfelelő óvatossággal, lehetőleg bekapcsolt elszívófülke alatt kell végezni.

A gyakorlat kezdetekor a gyakorlatvezető megadja (1) a használandó egyértékű karbonsavat (propionsav vagy ecetsav), (2) a víz és a szerves oldószer kezdeti térfogatait (mindkettő 35 – 60 cm<sup>3</sup> között legyen), valamint azt, hogy (3) milyen módon kell a karbonsav részleteit az elegyhez adni és milyen módon kell titrálendő mintákat venni a különböző fázisokból. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor (1) propionsavat kell használni, valamint (2) a víz és a szerves oldószer kezdeti térfogatait  $V_{\text{vizes/szerves}} = 40 - 40 \text{ cm}^3$ . (3) Az oldószerkelet kezdetben propionsav esetén  $V_0 = 0,5 \text{ cm}^3$ , ecetsav esetén  $V_0 = 0,8 \text{ cm}^3$  tömény karbonsavat kell adni. Az összerázások és mintavételek után propionsav esetén további  $\Delta V = 0,15 \text{ cm}^3$ -es, ecetsav esetén

$\Delta V = 0,20 \text{ cm}^3$ -es részleteket kell adni. Az első három összerázás után két mintát kell venni mind a vizes, mind a szerves fázisból, majd a további legalább hat összerázás során elegendő 1 – 1 titrálendő minta.

A gyakorlat során a pár egyik tagja öntse össze a megadott térfogatú oldószereket egy  $250 \text{ cm}^3$  térfogatú csiszolatos Erlenmeyer lombikban, és adja hozzá a koncentrált karbonsav megadott kezdeti térfogatát ( $V_0$ ). Ezt az elegyet kb. 10 percig kell erőteljesen rázni, hogy a megoszlási egyensúly beálljon.

Eközben a másik hallgatónak két lúgoldatot kell készítenie. Ha az oktató másként nem rendelkezik, akkor először szilárd anyag bemérésével  $500 \text{ cm}^3$   $0,04 \text{ M}$  koncentrációjú NaOH-oldatot készítünk, majd ebből hígítással készítünk  $500 \text{ cm}^3$ ,  $0,004 \text{ M}$  koncentrációjú NaOH-oldatot. A rendelkezésre álló két bürettát kimossuk és a kisebb térfogatú, vagy pontosabban leolvashatót a hígabb, míg a nagyobb térfogatú, vagy pontatlanabban leolvashatót a töményebb lúgoldattal töltjük fel, és jelre állítjuk.

Amint a rázási idő letelt, hagyunk egy – két percet a fázisok szétválására. Ezután, ha az oktató másként nem rendelkezik, akkor  $2,00 \text{ cm}^3$  térfogatú mintákat veszünk mind a vizes, mind a szerves fázisból, vigyázva arra, hogy a mintákban csak az egyik fázis legyen jelen. A kisebb sűrűségű fázisnál ez nem gond, a nagyobb sűrűségűnél ezt úgy tudjuk elérni, hogy a mintavevő pipetta gumilabdájával lassan, de folyamatosan nyomunk át levegőt a pipetta hegyén, amíg az a felső fázison halad át. Ellenőrizze a kiadott szerves oldószer üvegén annak sűrűségét, hogy azonosítani tudja az egyes fázisokat! A vizes fázis mintáit  $100 \text{ cm}^3$ -es titráló vagy Erlenmeyer lombikokba vesszük ki, míg a szerves fázisait csiszolatos Erlenmeyer lombikokba mérjük. A szerves fázisból történő mintavétel a kritikusabb, mert ha abba nyomnyi mennyiségű vizes fázis kerül, akkor a fogyás irreálisan megnő, meghaladhatja a büretta térfogatát! Ne keverje a mintavevő pipettákat össze, és törölje le a pipetta alsó  $5 \text{ cm}$ -ét, mielőtt jelre állítja!

A vizes fázisból vett mintákat  $15 - 20 \text{ cm}^3$  desztillált vízzel felhígítjuk, majd a töményebb NaOH-oldattal fenolftalein indikátor mellett a szokásos módon megtitráljuk.

A szerves fázisból vett mintához kb.  $20 \text{ cm}^3$  desztillált vizet adunk, egy – két percig erőteljesen rázzuk, majd a hígabb NaOH-oldattal ezt is megtitráljuk fenolftalein indikátor mellett. A rázásra azért van szükség, mert az a karbonsavat visszaoldja a vizes fázisba, hiszen a titrálás valójában ebben a fázisban történik. Az ekvivalenciapont közelében a rázást szükség szerint többször megismételjük a teljes visszaoldás végett. A titrálásnak akkor van vége, ha rázásra kb. 20 másodpercen belül nem színtelenedik vissza az oldat. Ne feledje, hogy a levegőből berázott  $\text{CO}_2$  meghamisíthatja a mérést, ha túl sűrűn ismétli a rázást!

Miközben a pár egyik tagja az előzőleg vett mintákban titrálással meghatározza a pontos koncentrációkat, a másik tag a mintavétel utáni elegyhez további  $\Delta V$  térfogatú koncentrált karbonsavat ad, majd öt percig erőteljesen rázza az újabb megoszlási egyensúly beállásáig. Ezután újra mintákat veszünk, meghatározzuk a koncentrációkat, majd a karbonsav újabb  $\Delta V$  részleteinek hozzáadása után újra öt perces rázással érjük el az egyensúlyt. Ezt az eljárást addig folytatjuk, amíg összesen 24 titrálással meghatározott koncentrációnk nem lesz. Az alapbeállításnál ez azt jelenti, hogy a méréssorozat végén összesen 9 pontban ismerjük a karbonsav koncentrációját mindkét fázisban, és az első három mérési pontban mindkét koncentrációértékre két adat van.

A vizes fázisból vett első minta titrálása után ellenőrizzük, hogy a rendszerünk megfelelt-e a levezetésben említett feltevésnek, azaz az ismert  $K_d$  segítségével számítsuk ki a vizes oldatban a disszociáció fokot a (4) egyenlet segítségével. Ha ez több, mint 10%, akkor jelezzük az oktatónak! (Propionsav:  $pK_d = 4,88$ ; ecetsav  $pK_d = 4,756$ ).

Bizonyos kezdeti feltételek esetén előfordulhat, hogy a fogyások túl kicsik, vagy túl nagyok, azaz valamelyik lúgoldat túl töménynek, vagy túl hígnak bizonyul, illetve a minta térfogata túl kicsi vagy túl nagy. Ilyen esetben az addig végzett titrálások tapasztalatainak függvényében, az oktatóval való konzultáció után más koncentrációjú NaOH-oldatot készítünk és azzal titrálunk tovább, vagy változtassuk meg a mintatérfogatokat! Ha az emelkedő karbonsav koncentráció következtében valamelyik fázisnál a fogyás túl magas, azaz a büretta térfogatának a 3/4-e fölé értünk, akkor a következő mintatérfogatot, annál a fázisnál csökkentjük, de ez ne menjen  $0,5 \text{ cm}^3$  alá, ha a mintavevő egy  $2 \text{ cm}^3$  térfogatú osztott pipetta.

A gyakorlat végén a szerves oldószert tartalmazó edényeket mosóacetonnal kell átmosni, hogy szerves anyag biztosan ne maradjon bennük.

### 3. A mért adatok értékelése

- A kísérleti és az azokból számított adatainkat foglaljuk össze az 1. táblázatnak megfelelően.

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása

$$V_{\text{víz}} = \dots \text{ cm}^3; V_{\text{szerves}} = \dots \text{ cm}^3; V_0 = \dots \text{ cm}^3; \Delta V = \dots \text{ cm}^3; c_{\text{NaOH}}^{\text{tömény}} = \dots \text{ M}$$

$$c_{\text{NaOH}}^{\text{híg}} = \dots \text{ M}; \text{karbonsav: } \dots; K_d = \dots; \text{A disszociáció foka az első mintában, } \alpha = \dots \%$$

Sorszám	Mintatérfogat / cm <sup>3</sup>		Lúgfogyás / cm <sup>3</sup>		c <sub>V</sub> /M	c <sub>S</sub> /M	ln $\left(\frac{c_V}{M}\right)$	ln $\left(\frac{c_S}{M}\right)$
	vizes fázis	szerves fázis	c <sub>NaOH</sub> <sup>tömény</sup>	c <sub>NaOH</sub> <sup>híg</sup>				
1.								
2.								
⋮								
12.								

Az ismételt kísérleteket ne átlagoljuk, kezeljük azokat végig külön! A gyakorlati munkától függően lehet több, mint két titráló NaOH-oldatunk is. Ekkor a lúgfogyás oszlopainak számát értelemszerűen növeljük, hogy a számolások részeredményei egyértelműen feltüntethetőek legyenek és a számolás folyamata követhető legyen. A lúgfogyás oszlopainál figyeljünk arra, hogy a fogyások értékei a valóban használt lúgoldat oszlopába kerüljenek!

- A táblázat utolsó két oszlopának adataiból elkészítünk egy ábrát a (11) egyenletnek megfelelően, majd a pontokra történő egyenesillesztéssel meghatározzuk  $n$  és  $K_h$  értékét, és azok szórását. Az egyenes illesztése során a nagyon kiugró, nyilvánvalóan hibás pontokat elhagyhatjuk, de az ábrán természetesen tüntessük fel! Ha a görbe kissé hajlik, az azt jelenti, hogy a rendszerünk nem teljesen felelt meg vezetésnél alkalmazott feltevéseknek, és az átlagos asszociációs szám jelentősen változott. Várhatóan a magasabb koncentrációjú oldatokból kapott pontok a megbízhatóbbak. Erre a remélhetőleg legkevésbé hajló szakaszára illesszünk egyenest, legalább a mért pontok felét használva. Erősen hajló görbe esetén javítani tud a helyzeten, ha figyelembe veszi a vizes fázisban lezajló disszociáció hatását, azaz kiegészíti a táblázatát egy-egy oszloppal, amely tartalmazza a  $c_V$  alapján számolt disszociáció fokot, és az ez alapján számolt disszociálatlan karbonsav koncentrációt, ami  $[HA_V] = (1 - \alpha) \cdot c_V$ . Természetesen ekkor az  $\ln(c_V/M)$  oszlop helyett az  $\ln([HA_V]/M)$  oszlopot kell használnia az ábra elkészítéséhez! Az ábrán szerepeljen mindkét görbe! Ha szükséges használjon eltérő y-tengelybeosztást!
- Néhány mondatban elemezze a számolt  $n$  értéket, elfogadhatónak tartja-e? Nézzen utána, hogy apoláros közegben hogyan viselkednek a karbonsavak! Mekkora lehet ez alapján maximálisan az asszociáció foka és mi az oka, ha ettől eltérő értéket kapott?

#### Megjegyzések:

- A párban dolgozó hallgatók párhuzamos munkája nagyon fontos ennél a gyakorlatnál, különben nem lehet azt időben befejezni. Ha pl. a pár egyik tagja le van maradva a titrálásokkal, akkor a másik segítsen be, hogy gyorsabban tudjanak továbbmenni.
- Nem szükséges, hogy a pár egyik tagja végig titrál, a másik végig ráz és mintát vesz, a munka folyamán ezeket a feladatokat megcserélhetik a hallgatók.

- A leírásból kitűnhet, hogy ennél a gyakorlatnál kisebb mérési hibák nem rontják nagyban az értékelést, egyet kivéve, ha a szerves fázisból vett mintába kerül a vizes fázisból is! Persze a titrálásoknak pontosnak kell lenniük!

## Ellenőrző kérdések

1. Mi az extrakció és mi a célja?
2. Mit értünk folyadék – folyadék extrakción?
3. Mi a megoszlási állandó?
4. Milyen feltétel(ek) mellett jellemezhető a megoszlás mértéke a megoszlási állandóval?
5. Milyen folyamatok azok, amelyek befolyásolhatják/zavarhatják a megoszlást?
6. Milyen kémiai folyamatra és hogyan definiáljuk az asszociációs állandót?
7. Milyen feltétel(ek) mellett közelíthetjük az egyensúlyi koncentrációkat az analitikai koncentrációkkal a vizes, illetve szerves fázisokban?
8. Mi a megoszlási hányados definiáló egyenlete, jelentősége, és hogyan határozza meg a gyakorlaton az értékét?
9. Miért tanácsos a teljes gyakorlatot fülke alatt végrehajtani?
10. Hogyan készít szilárd anyagból  $500\text{ cm}^3$   $0,04\text{ M}$  koncentrációjú NaOH-oldatot?  $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$ .
11. A 10. kérdésben szereplő oldatból hogyan készít  $250\text{ cm}^3$   $0,01\text{ M}$  NaOH-oldatot?
12. Egy mintavétel után a vizes fázis  $2\text{ cm}^3$ -ére  $16,57\text{ cm}^3$   $0,04\text{ M}$  NaOH-oldat fogyott, a szerves fázis  $2\text{ cm}^3$ -ére pedig  $8,7\text{ cm}^3$   $0,008\text{ M}$  lúgoldat. Mekkora a sav analitikai koncentrációja a két fázisban?
13. A vizes fázisból vett első minta titrálása során  $0,39\text{ M}$  ecetsav koncentrációt határoztunk meg ( $pK_d = 4,756$ ). Mekkora az ecetsav disszociációjának foka?
14. A titrálás során a  $c_V = 0,43\text{ M}$  és a  $c_S = 0,017\text{ M}$  értékeket határoztuk meg. Mekkora a megoszlási hányados, feltéve hogy  $n = 2$ ?