

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 alapszempont, 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 fázisban¹. 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 (α) 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:

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

¹A 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 cm³ 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. Minden összerázás után mintát kell venni mind a vizes, mind a szerves fázisból. Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, összesen 9 összetételnél kell elvégezni a mintavételt.

A gyakorlat során a pár egyik tagja öntse össze a megadott térfogatú oldószereket egy 250 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 cm^3 $0,04 \text{ M}$ koncentrációjú NaOH-oldatot készítünk, majd ebből hígítással készítünk 500 cm^3 , $0,004 \text{ M}$ koncentrációjú NaOH-oldatot. A rendelkezésre álló két bürettát kimossuk és a kisebb térfogatút, vagy pontosabban leolvashatót a hígabb, míg a nagyobb térfogatút, 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 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 nyomni 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 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 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 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 ΔV 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 ΔV részleteinek hozzáadása után újra öt perces rázással érjük el az egyensúlyt.

A vizes fázisból vett első minta titrálása után ellenőrizzük, hogy a rendszerünk megfelelt-e a vezetésben 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 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	Mintatérfogó / cm ³		Lúgfogyás / cm ³		c _V /M	c _S /M	ln $\left(\frac{c_V}{M}\right)$	ln $\left(\frac{c_S}{M}\right)$
	vizes fázis	szerves fázis	c _{NaOH} ^{tömény}	c _{NaOH} ^{híg}				
1.								
2.								
⋮								

A gyakorlati munkától függően lehet több, mint két titráló NaOH-oldatunk is. Ekkor a lúgfogyás oszlopainak számát értelemszerűen növeljük, hogy a számolások részeredményei egyértelműen fel tüntethetőek 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 legkevesebbé 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 cm^3 $0,04 \text{ M}$ koncentrációjú NaOH-oldatot? $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$.
11. A 10. kérdésben szereplő oldatból hogyan készít 250 cm^3 $0,01 \text{ M}$ NaOH-oldatot?
12. Egy mintavétel után a vizes fázis 2 cm^3 -ére $16,57 \text{ cm}^3$ $0,04 \text{ M}$ NaOH-oldat fogyott, a szerves fázis 2 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 $n = 2$?