

## Ćwiczenie nr 22a

# PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ilościowe zbadanie procesu rozdziału kwasu benzoowego między dwa nie mieszające się ze sobą rozpuszczalniki i podanie równania opisującego ten podział.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Rozpuszczalność gazów, cieczy i ciał stałych w cieczach w funkcji temperatury.
2. Zjawisko dysocjacji i asocjacji substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku.
3. Szybkość reakcji chemicznej.
4. Stała równowagi reakcji. Prawo działania mas.
5. Prawo rozcieńczeń Ostwalda.
6. Ciecze polarne i niepolarne.

### Literatura obowiązuja:

1. E. Hecker, *Metody podziału w laboratorium chemicznym*, PWN, 1958.
2. R. Brdička, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1970.
3. J. Kroh, M. Łaźniewski, *Chemia fizyczna*, PZWL, 1967.
4. K. Pigoń, Z. Rudziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, 1980.

### III. Część teoretyczna

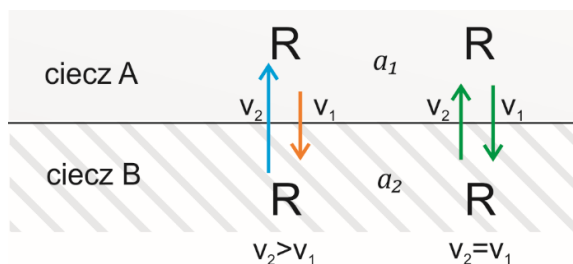
#### III. 1. Układy trójskładnikowe dwufazowe. Prawo podziału Nernsta

Gdy w stałej temperaturze do układu dwu nie mieszających się ze sobą cieczy wprowadzi się trzeci składnik, rozpuszczający się w obu cieczach, wówczas cząsteczki lub jony tego składnika ulegną podziałowi pomiędzy te dwie fazy. Jest to treść prawa podziału Nernsta. Oznaczmy nie mieszające się ciecze jako A i B, zaś rozpuszczaną substancję jako R (rys. 1). **W opisywanym układzie dodatek R nie może zwiększać wzajemnej mieszalności się A i B.** Po dodaniu substancji R do układu, może się ona preferencyjnie rozpuszczać tylko w jednej z cieczy, na przykład w B. W takim przypadku, cząsteczki substancji R zaczną się przemieszczać z cieczy B przez granicę faz do cieczy A. Proces ten będzie się odbywał z określoną szybkością ( $v_2$ ). Część cząsteczek R będzie pokonywać granicę faz w odwrotnym kierunku z prędkością ( $v_1$ ). Szybkość transportu substancji R przez granicę faz będzie wprost proporcjonalna do aktywności (lub dla roztworów rozcieńczonych – do stężenia molowego) R w A i R w B:

$$v_1 = k_1 a_1 \quad (1)$$

$$v_2 = k_2 a_2 \quad (2)$$

gdzie  $k_1$  i  $k_2$  są współczynnikami proporcjonalności,  $a_1$  – aktywność substancji R w cieczy A,  $a_2$  – aktywność substancji R w cieczy B (rys. 1).



**Rys. 1.** Schemat ustalania się równowagi w układzie, w którym substancja R ulega podziałowi pomiędzy dwie nie mieszające się ze sobą ciecze.

Po dostatecznie długim czasie kontaktu pomiędzy składnikami układu zostanie osiągnięty stan równowagi. Wówczas w układzie tym szybkość „przechodzenia” substancji R z A do B będzie taka sama jak z B do A:

$$v_1 = v_2 \quad (3a)$$

$$k_1 a_1 = k_2 a_2 \quad (3b)$$



stąd

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{a_1}{a_2} = \text{const.} = K \quad (4)$$

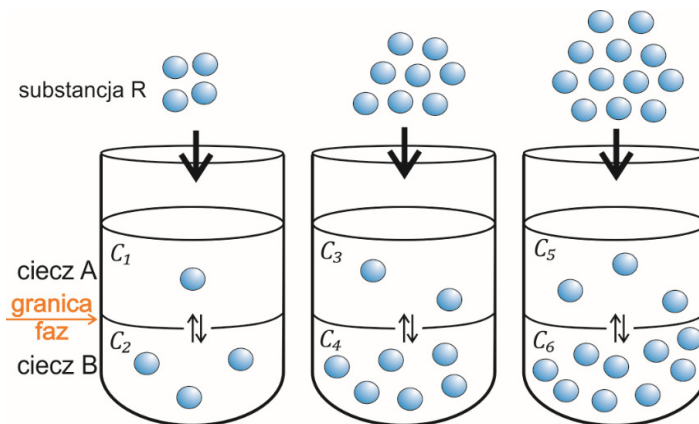
Zgodnie z powyższym wzór Nernsta przybierze postać:

$$K = \frac{a_1}{a_2} \quad (5)$$

gdzie:  $K$  – jest stałą podziału nazywaną również współczynnikiem podziału,  $a_1$  i  $a_2$  – są aktywnościami równowagowymi substancji rozpuszczonej w poszczególnych fazach ciekłych odnoszonymi się do tej samej formy R. W równaniu tym aktywności równowagowe substancji rozpuszczonej można zastąpić stężeniami równowagowymi dla roztworów rozcieńczonych:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (6)$$

Równanie to nie oznacza to, że substancja rozpuszczona będzie się dzieliła na równe części pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze. Podział będzie odbywał się zawsze proporcjonalnie do całkowitej ilości substancji rozpuszczonej oraz do jej rozpuszczalności w poszczególnych cieczach. Podział substancji rozpuszczonej pomiędzy ciecze nastąpi niezależnie od jej początkowej ilości.

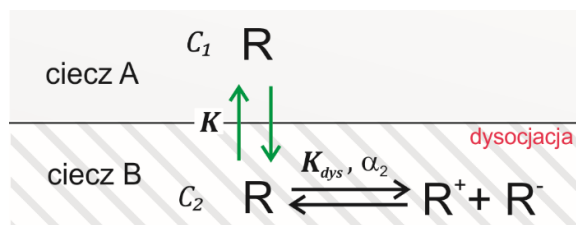


**Rys. 2.** Substancja R rozpuszczalna w dwufazowym układzie cieczy A i B. Podział substancji rozpuszczalnej pomiędzy obie ciecze odbywa się niezależnie od jej początkowej ilości.  $C$  – molowe stężenie równowagowe substancji R w danej fazie ( $C_1 \neq C_3 \neq C_5$ , oraz  $C_2 \neq C_4 \neq C_6$ , ale  $\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_3}{C_4} = \frac{C_5}{C_6} = \text{const.} = K$ ).

Prawo podziału opisane równaniem (5 i 6) jest słuszne tylko w tych przypadkach, gdy po osiągnięciu przez układ stanu równowagi, substancja rozpuszczona nie zmienia swojego stanu cząsteczkowego, tj. w obu fazach substancja rozpuszczona musi istnieć w takiej samej formie. Jeżeli w którejś z faz cząsteczki substancji rozpuszczonej ulegają dysocjacji, asocjacji lub gdy stopień dysocjacji w jednej z faz będzie inny niż w drugiej – równość (5) nie zachodzi.



Rozpatrzmy teraz sytuację, w której substancja rozpuszczona w układzie dwufazowym (faza nr 1 = roztwór R w A, faza nr 2 = roztwór R w B) ulega w jednej z faz dysocjacji elektrolitycznej. Procesowi takiemu mogą ulegać mocne i słabe elektrolity. Należy przy tym zwrócić uwagę, że mocne elektrolity najczęściej nie spełniają warunku rozpuszczalności w obu fazach. Podziałowi i dysocjacji będą ulegały słabe elektrolity będące solami substancji organicznych.



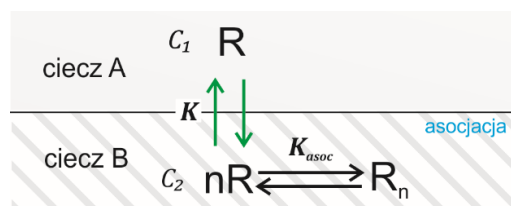
**Rys. 3.** Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze z jednoczesną dysocjacją w fazie nr 2.  $K$  – stała podziału substancji R pomiędzy dwie fazy,  $K_{dys}$  – stała dysocjacji R w B,  $\alpha_2$  – stopień dysocjacji R w B.

W takim przypadku, w układzie dwufazowym będzie jednocześnie istniało kilka form substancji rozpuszczonej, tj. R niezdysocjowane w fazie 1, R niezdysocjowane w fazie 2 oraz jony pochodzące z dysocjacji R w fazie 2. Ilości wszystkich form będą ze sobą powiązane. W takim przypadku w równaniu na stałą podziału należy uwzględnić stopień dysocjacji. Przy założeniu, że substancja R dysocjuje na  $R^+$  i  $R^-$  w fazie 2 (rys. 3) wtedy wartość stałej podziału  $K$  będzie określona równaniem:

$$K = \frac{C_1}{C_2(1-\alpha_2)} \quad (7)$$

gdzie:  $\alpha_2$  – stopień dysocjacji substancji R w fazie 2 (dolnej).

Również w wypadku, gdy w jednej z faz (np. w fazie 2) zachodzi zjawisko asocjacji cząsteczek substancji rozpuszczonej w układzie dwufazowym będą istniały jej trzy formy: monomery R w fazie 1, monomery R ( $nR$ ) w fazie 2 oraz asocjaty R (najczęściej dimery,  $R_n$ ) w fazie 2.



**Rys. 4.** Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze z jednoczesną asocjacją w fazie nr 2.  $K$  – stała podziału substancji R pomiędzy dwie fazy,  $K_{asoc}$  – stała asocjacji R.

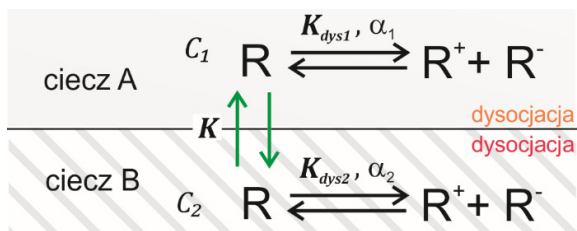
Ponieważ zjawisko asocjacji jest procesem obejmującym wszystkie



cząsteczki substancji rozpuszczonej w fazie 2, ilość monomerów w fazie 2 jest zaniedbywalnie mała. Równowaga podziału istnieje pomiędzy monomerami R w fazie 1, a asocjatami R w fazie 2 (rys. 4). Wówczas, wyrażenie na stałą podziału K przyjmuje następującą postać:

$$K = \frac{C_1}{n\sqrt{C_2}} \quad (8)$$

gdzie  $C_1$  – stężenie molowe monomerów R w fazie 1,  $C_2$  – stężenie molowe asocjatorów R w fazie 2,  $n$  – ilość moli monomerów R tworzących asocjaty (rys. 4) lub stosunek średniej masy cząsteczkowej substancji w obu fazach.

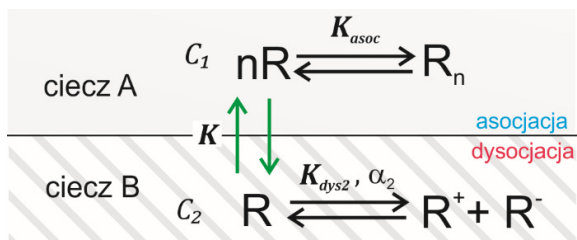


**Rys. 5.** Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się cieczy z jednoczesną dysocjacją w obu fazach.  $K$  – stała podziału substancji R pomiędzy dwie fazy,  $K_{dys1}$  – stała dysocjacji R w A,  $\alpha_1$  – stopień dysocjacji R w A,  $K_{dys2}$  – stała dysocjacji R w B,  $\alpha_2$  – stopień dysocjacji R w B ( $K_{dys1} \neq K_{dys2}$ ).

Różny stopień dysocjacji substancji rozpuszczonej w obu fazach (rys. 5) będzie również wymagał uwzględnienia w wyrażeniu na stałą podziału:

$$K = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)} \quad (9)$$

Obok wymienionych wyżej przykładów układów, możliwa jest również taka sytuacja, gdy substancja rozpuszczona dysocjuje w fazie 2 (np. wodnej) i asocjuje w fazie 1 (np. toluenowej) (rys. 6).



**Rys. 6.** Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się cieczy z asocjacją w fazie nr 1 i dysocjacją w fazie nr 2.  $K$  – stała podziału substancji R pomiędzy dwie fazy,  $K_{dys2}$  – stała dysocjacji R w B,  $\alpha_2$  – stopień dysocjacji R w B,  $K_{asoc}$  – stała asocjacji R.



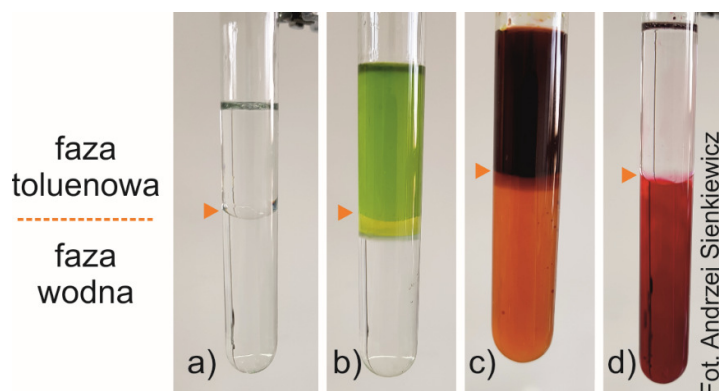
Zazwyczaj w pierwszym etapie asocjacji tworzą się dimery. W warunkach eksperymentu ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy monomerami, dimerami oraz jonami pochodzącymi z dysocjacji. Wtedy wzór Nernsta przybiera ogólną postać:

$$K = \frac{\sqrt[n]{c_1}}{(1 - \alpha_2) \cdot c_2} \quad (10)$$

### III. 2. Przykłady oddziaływania substancji hydrofilowych i hydrofobowych w układzie dwufazowym typu ciecz - ciecz.

Prawo podziału Nernsta zakłada, że substancja rozpuszczana w układzie dwufazowym będzie się dzielić pomiędzy dwie nie mieszające się ze sobą fazy. Jeżeli dwie ciecze nie mieszają się ze sobą oznacza to, że muszą być to substancje o diametralnie różnym charakterze chemicznym np. polarnym i niepolarnym. Fakt dzielenia się trzeciej substancji pomiędzy układ dwu nie mieszających się cieczy wskazuje, że cząsteczka tej substancji musi mieć w swojej budowie fragmenty o charakterze polarnym i niepolarnym. Jest to cecha charakterystyczna związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów). Jednakże wprowadzenie cząsteczek surfaktantu do układu dwufazowego powoduje zwiększenie się wzajemnej rozpuszczalności cieczy lub prowadzi do tworzenia się trwałych układów koloidalnych (omówienie tych układów, wykracza poza tematykę niniejszego ćwiczenia). Nie jest zatem łatwo, tak dobrać skład faz, by utworzyć idealny układ dwufazowy trójskładnikowy.

Prześledźmy teraz rozpuszczalność trzech różnych substancji (lub roztworów) w układzie dwóch nie mieszających się ze sobą cieczy, tj. wody i toluenu (rys. 7).



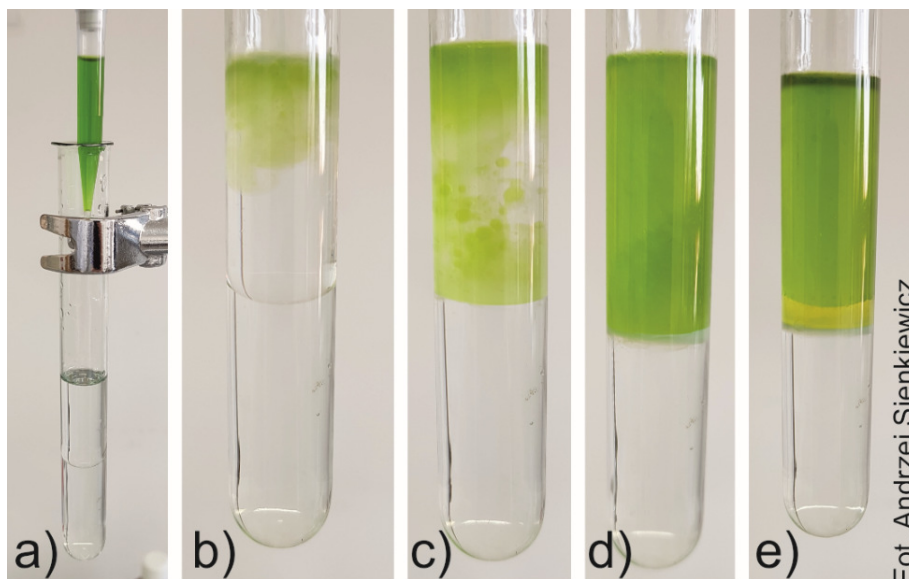
**Rys. 7.** Przykłady różnych układów wielofazowych wieloskładnikowych. Powstałych w wyniku dodania do układu woda – toluen (a), etanolowego ekstraktu z liści szpinaku (b), jodyny (c) i azorubiny (d). Pomarańczowymi trójkątami zaznaczono granicę faz.



Wiadomo, że gęstość toluenu jest mniejsza od gęstości wody stąd faza toluenowa będzie „zawsze na górze” (rys. 7a). Ponadto warto odnotować, że granica faz woda – toluen ma kształt paraboli o ramionach wzniesionych w pobliżu ścianek próbówki, czyli formuje się tzw. menisk wklęsły (rys. 7a). Formowanie się menisku wklęsłego jest bezpośrednio związane ze znacznie lepszą zwilżalnością ścianek szklanej próbówki przez wodę aniżeli przez toluen.

### Przykład 1

Do układu woda – toluen dodano etanolewy ekstrakt z liści szpinaku (rys. 4a).



**Rys. 8.** Dodawanie ekstraktu z liści szpinaku do układu woda – toluen (a). Wyraźnie widać, że składniki ekstraktu bardzo dobrze rozpuszczają się w fazie niepolarniej (b-d). W układzie niezmiśnionym, po kilku minutach formuje się obszar układu o barwie żółtej (e). Menisk wklęsły obecny w górnej części „żółtego obszaru” wskazuje na jego hydrofilowy charakter.

Początkowo cała faza toluenowa zabarwia się na jasnozielony kolor, żeby po około pięciu minutach od wkroplenia ekstraktu roślinnego w układzie wyraźnie wydzielił się żółto-zielony obszar pomiędzy bezbarwnym i wyraźnie zielonym obszarem w próbówce (rys. 8e). Ekstrakt roślinny jest układem jednofazowym wieloskładnikowym zawierającym w składzie zarówno substancje organiczne jak i nieorganiczne, które rozpuszczają się w etanolu (stąd etanol użyty do ekstrakcji). Zielone zabarwienie pochodzi głównie od substancji chemicznych z grupy chlorofili, które mają charakter lipofilowy. Są to substancje dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych. Obok chlorofili w liściach roślin obecne są również ksantofile – odpowiadające za żółtą barwę. Jest to grupa substancji chemicznych o charakterze głównie lipofilowym, słabo rozpuszczalnych w wodzie lub alkoholach niskocząsteczkowych. W momencie kontaktu ekstraktu roślinnego

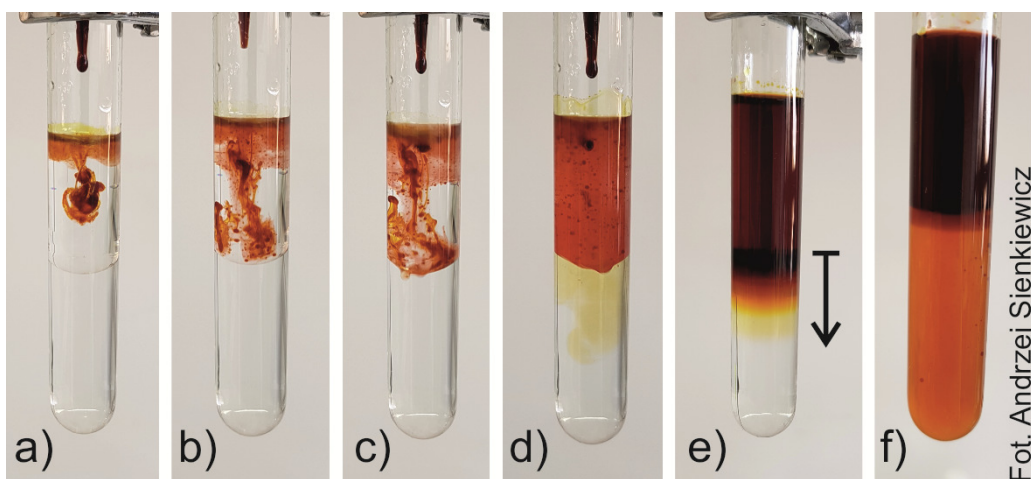




z układem woda – toluen, w fazie toluenowej rozpuszczają się substancje lipofilowe, zaś w fazie wodnej rozpuszczają się substancje hydrofilowe, tj. etanol i sole nieorganiczne. Nie można wykluczyć, że żółty obszar widoczny na rys. 8e jest odrębną fazą. Najprawdopodobniej, jest to wodno-etanolowy roztwór ksantofili powstały na drodze spontanicznego transferu (dyfuzji) substancji chemicznych z toluenu do fazy wodnej. Jednakże, bez analizy składu próbek pobranych z poszczególnych obszarów, nie można jednoznacznie określić czy są one dwu- czy trójfazowe.

### Przykład 2.

Do układu woda – toluen dodano jodynę.



**Rys. 9.** Dodawanie jodyny do układu woda – toluen (a). Wyraźnie można zaobserwować, że jodyna rozpuszcza się w fazie niepolarniej (b i c) jak również dyfunduje do warstwy wodnej (d). W układzie niezmiśzanym, w fazie wodnej ustala się gradient stężenia jodyny, oznaczony strzałką. Po zmieszaniu układu i odczekaniu kilku minut stężenie jodyny w obu fazach ulega homogenizacji (f).

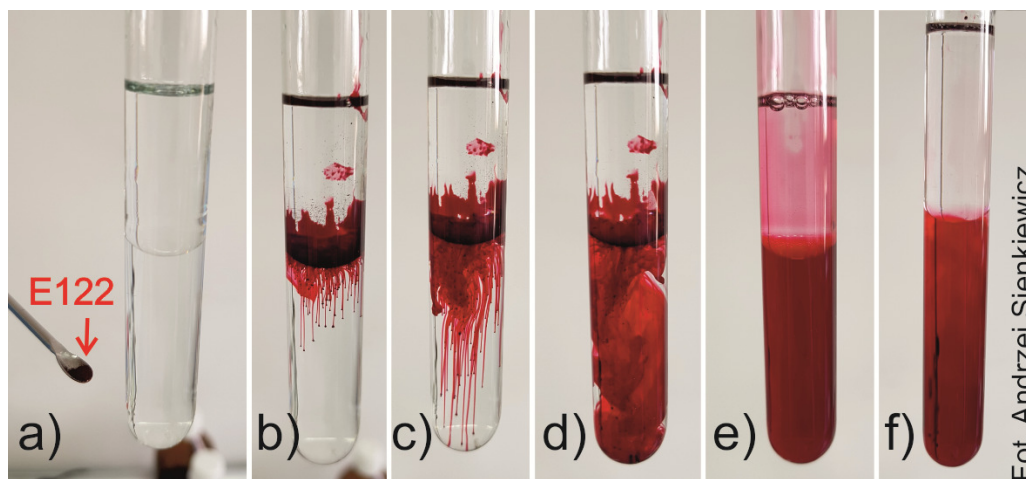
Jodyna jest etanolowym roztworem jodu rozpuszczonego w nadmiarze jodku potasu. Cząsteczki  $I_2$  są hydrofobowe, dlatego rozpuszczają się preferencyjnie w fazie toluenowej. Jednak obecność soli  $KI$  i etanolu zwiększa rozpuszczalności  $I_2$  w fazie wodnej, głównie z uwagi na formowanie się anionu  $I_3^-$ . Należy zauważyć, że bez mieszania obu faz ze sobą (bez wstrząśnięcia układu) od granicy faz w stronę warstwy wodnej ustala się doskonale widoczny gradient stężenia jodu w warstwie hydrofilowej. Dopiero przemieszanie faz (dwukrotne odwrócenie zamkniętej próbówki o  $180^\circ$ ) powoduje wyrównanie stężeń substancji rozpuszczonej w każdej z faz. Jodyna jest przykładem roztworu, który ulegnie podziałowi pomiędzy dwie nie mieszające się ze sobą ciecze.





**Przykład 3.**

Do układu woda – toluen dodano azorubinę.



**Rys. 10.** Dodawanie azorubiny (E122) do układu woda – toluen (a i b). Etapy samorzutnego rozpuszczania się E122 w układzie dwufazowym (b - d). Zaraz po zmieszaniu obu faz można zaobserwować, że faza wodna ma kolor wyraźnie czerwony (e). Różowe zabarwienie fazy toluenowej wynika z powstania cienkiego filmu fazy wodnej pomiędzy szkłem a fazą toluenową. Układ pozostawiony na co najmniej 5 min. rozdzieli się całkowicie pozostawiając „górną fazę” bezbarwną (f).

Azorubina to barwnik azowy o charakterze hydrofilowym, który występuje w postaci proszku o barwie ciemno-czerwonej. Używana jest w przemyśle spożywczym jako dodatek do żywności oznaczony numerem E122. Barwnik ten pomimo tego, iż ma w swojej strukturze pierścienie aromatyczne, ma również grupy sulfonowe i grupę hydroksylową nadające mu charakter hydrofilowy. Początkowo po wsypaniu porcji azorubiny do układu woda – toluen uzyskuje się układ trójfazowy trójskładnikowy. Jednak, w momencie gdy cząstki E122 w postaci ciała stałego dotrą do granicy faz – rozpoczyna się proces rozpuszczania i dyfuzji azorubiny w roztworze wodnym. Gęstość cząstek azorubiny jak również grawitacja sprawiają, że cząstki te przemieszczają się przez fazę wodną pozostawiając po sobie efektowne „ślady” (rys. 10 b i c). Po przemieszaniu faz wyraźnie widać, że zdecydowana większość barwnika spożywczego jest obecna w fazie polarnej.



### III. 3. Prawo podziału Nernsta – przykłady zastosowań.

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, kiełków 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.4. Ekstrakcja

**Ekstrakcja** (z łaciny: extraho = 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 miesających 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 miesające 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

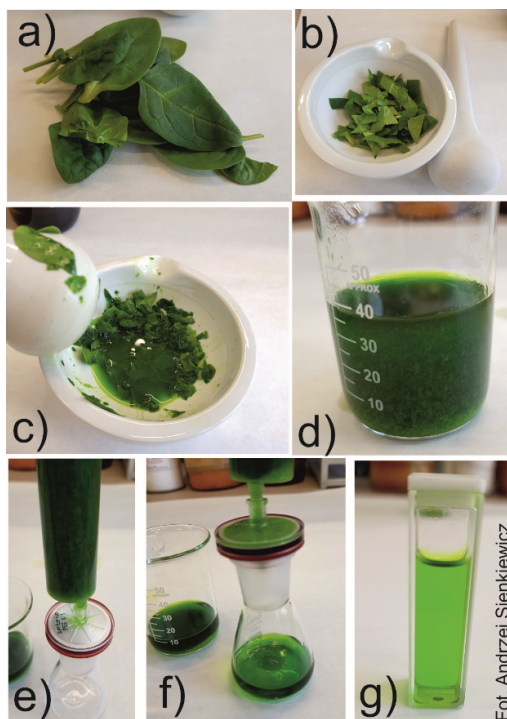
Technikę ekstrakcji ciągłej stosuje się w przypadku układów o małych współczynnikach ekstrakcji. Zastosowanie w tym przypadku ekstrakcji nieciągłej wymagałoby użycia dużych ilości rozpuszczalnika. Istotną wadą tego sposobu ekstrakcji jest bardzo duże zużycie ekstrahentu i odpowiednio małe średnie stężenie 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 np. z materii organicznej określony składnik. Ten typ ekstrakcji nazywa się ługowaniem. Ekstrakcja typu ciało stałe-ciecz jest podstawowym procesem do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych.

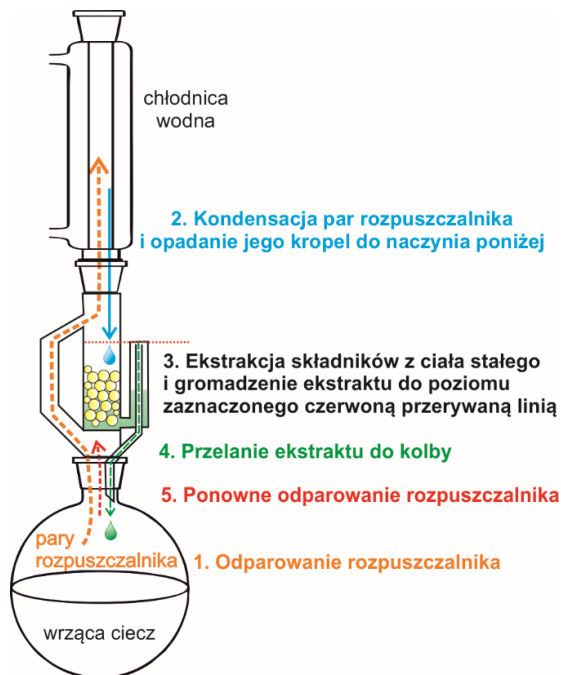


**Rys. 11.** Etapy pozyskania ekstraktu z materii organicznej - liści szpinaku (a). Najpierw liście szpinaku myje się wodą i osusza. Następnie tnie się liście na mniejsze kawałki (b) i uciera w moździerzu (c). Do moździerza w trakcie ucierania dodaje się bezwodnego etanolu. Podczas ucierania materia organiczna zostaje rozdrobniona, zaś składniki rozpuszczalne w etanolu „przechodzą” z kawałków liści do roztworu. Następnie oddziela się przez



wykorzystanie filtra strzykawkowego (e, f), ekstrakt od cząstek organicznych (d), uzyskując klarowny roztwór wyekstrahowanych składników (g) – w tym chlorofili nadających zieloną barwę ekstraktowi.

Proces ługowania można prowadzić w taki sposób, by wymywać rozpuszczalnikiem tylko określone składniki z materii organicznej. W takiej sytuacji przenoszenie substancji do roztworu zależy głównie od jej rozpuszczalności w danym rozpuszczalniku. W większości przypadków ekstrakcja z ciał stałych jest operacją długotrwałą, dlatego najbardziej korzystny jest ciągły sposób jej realizacji. Najczęściej stosowanym aparatem do ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz jest aparat Soxhleta (rys. 12). Ekstrakcję z wykorzystaniem aparatu Soxhleta można wykorzystać zarówno do pozyskiwania pożądanych składników ciała stałego (np. ekstrakcja kofeiny ze zmielonych ziaren kawy), jak również do usunięcia z ciała stałego nieporządnych substancji (np. usuwanie organicznej matrycy porotwórczej z posyntezyzowanych materiałów krzemionkowych, celem uzyskania wysokoporowatego  $\text{SiO}_2$ ).



**Rys. 12.** Schemat i zasada działania aparatu Soxhleta. Rozpuszczalnik umieszczony w kolbie okrągłodennej jest stale ogrzewany, aż do wrzenia. Wytworzone gorące pary unoszą się przez zakrzywioną szklaną rurkę w stronę chłodnicy wodnej. Następnie pary te są skraplane w chłodnicy. Opadając na ciało stałe (żółte kule) wymywiają z niego substancje chemiczne. Po osiągnięciu odpowiedniego poziomu cieczy w naczyniu poniżej chłodnicy następuje samoczynne opróżnienie tego naczynia, zaś ekstrakt przelewa się do kolby z rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalnik jako składnik o najwyższej prężności pary w układzie odparowuje z roztworu i ponownie jest skraplany w chłodnicy. Cykl się zamyka. Po przeprowadzeniu wielu cykli odparowania rozpuszczalnika, w kolbie znajduje się stężony ekstrakt, zaś cykliczna ekstrakcja jest wykonana za pomocą „jednej objętości rozpuszczalnika”.



## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

#### 1. Aparatura:

- kolby miarowe o poj. 25 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- kolba miarowa o poj. 50 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
- rozdzielacze cylindryczne o poj. 250 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- biureta cyfrowa – 1 szt.,
- kolby stożkowe o poj. 200 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- zlewki o poj. 100 cm<sup>3</sup> – 4 szt.,
- pipety 10, 25, 50 cm<sup>3</sup> – 6 szt.,
- naczynko wagowe – 1 szt.,
- lejek – 1 szt.,
- wytrząsarka ręczna – 1 szt.,
- statyw na rozdzielacze – 1 szt.



Rys. 13. Rozdzielacze cylindryczne do ćw. 22a w statywie.

#### 2. Odczynniki:

- toluen cz.d.a.,
- kwas benzoesowy cz.d.a.,
- woda destylowana,
- roztwór NaOH 0,01 M,
- roztwór fenolofaleiny.





## B. Wykonanie ćwiczenia

Wykonując poniższe doświadczenie **należy bezwzględnie stosować środki ochrony osobistej** (okulary i rękawice ochronne) nie dopuszczając do rozlewania się roztworów toluenu. Ponadto roztwory toluenowe należy wykonywać pod działającym wyciągiem. Toluen jest rozpuszczalnikiem organicznym o stosunkowo wysokiej prężności par, zaś długotrwałe wdychanie par toluenu może skutkować podrażnieniem górnych dróg oddechowych, zawrotami lub bólem głowy.

W kolbce miarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> sporządzić roztwór podstawowy zawierający (2,500 ± 0,200) g kwasu benzoowego w toluenie; masę odważki kwasu zapisać z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku. **Kwas benzoowy należy dodawać i odejmować do naczynka wagowego poza wagą.** W wypadku rozsypania kwasu na szalce wagowej należy poprosić o instrukcję prowadzącego zajęcia celem bezpiecznego usunięcia kwasu z szalki. Ilościowe przeniesienie odważki kwasu benzoowego z naczynka wagowego do kolbki miarowej najlepiej wykonać poprzez przesypanie przez suchy lejek kwasu, a następnie popłukanie naczynka wagowego i lejka toluenem (10 ml – 30 ml), przenosząc również ten roztwór toluenowy do kolby. Należy pamiętać, że uzupełnianie „do kreski” można wykonać dopiero po całkowitym rozpuszczeniu się kwasu benzoowego w toluenie.

Przygotować cztery roztwory robocze pobierając z roztworu podstawowego pipetą miarową odpowiednio 3,8 cm<sup>3</sup>, 7,5 cm<sup>3</sup>, 15,0 cm<sup>3</sup> i 20,0 cm<sup>3</sup> do kolbek o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, a następnie uzupełniając te roztwory toluenem do kreski.

Do każdego z czterech rozdzielaczy odmierzyć za pomocą cylindra miarowego 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej.

Roztwory robocze wlać do rozdzielaczy zawierających wodę. Następnie przenieść rozdzielacze ze statywu i zamontować w uchwytych wytrząsarki ręcznej, przy zablokowanej pozycji korby (zawleczka w otworze). Zaciśnąć szczęki mocujące dokręcając **z wycuciem** śruby w poszczególnych uchwytych. Szczęki mocujące nie mogą być zbyt mocno zaciśnięte (podczas zaciskania może pęknąć szklany rozdzielacz), ani zbyt słabo (podczas wirowania rozdzielacz może wypaść z uchwytu). Przed rozpoczęciem wytrząsania sprawdzić szczelność rozdzielaczy oraz czy korki rozdzielaczy są zabezpieczone przed wypadnięciem podczas wirowania.

Zawartość rozdzielaczy wytrząsać/wirować przez 15 min. wykonując energiczne obroty korbą o 180°. Po każdym półobrocie powinna nastąpić krótka przerwa około 2 s. Wtedy ciecz o mniejszej gęstości, która po półobrocie rozdzielacza znalazła się „na dole, przeciska się do góry” w postaci mikroskopijnych kropelek poprzez warstwę wodną (zmętnienie warstwy wodnej). Powierzchnia kontaktu wielu kropelek fazy toluenowej z fazą wodną jest zdecydowanie większa, niż powierzchnia kontaktu fazy toluenowej niepodzielonej na mniejsze kropelki. Kolejny obrót należy wykonać dopiero wtedy, gdy ciecz o mniejszej gęstości znajdzie się powyżej warstwy wodnej. Płynne obroty korbą nie spełniają warunków





dobrego mieszania i podziału substancji. Po upływie wyznaczonego czasu (15 min.) należy ponownie umieścić rozdzielacze w statywie i pozostawić w spokoju, do momentu rozdzielenia się warstw i sklarowania cieczy.

Gdy warstwa wodna (dolna warstwa) będzie już zupełnie przezroczysta należy zdjąć korki z rozdzielaczy i ostrożnie spuścić dolną warstwę do zlewki lub kolby stożkowej. Wystarczy, że 2/3 warstwy wodnej zostanie zebrana. Spuszczając należy jedynie dobrze rozwarstwioną, klarowną fazę wodną. Faza toluenowa pozostaje w rozdzielaczu.

Z każdego roztworu wodnego odmierzyć pipetą jednomiarową po dwie próbki o obj. 10 cm<sup>3</sup> i miareczkować rozpuszczony w nich kwas benzoesowy 0,01 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Przed miareczkowaniem do każdej z dwóch erlenmajerek wystarczy dodać od 3 do 5 kropli roztworu fenoloftaleiny. Miareczkowanie przeprowadzane jest przy pomocy biurety cyfrowej. Instrukcja obsługi biurety znajduje się na następnej stronie. Wyniki pomiarów należy umieścić w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wyniki miareczkowania wodnych roztworów kwasu benzoesowego.

$V_1$  - objętość titranta w pierwszej próbie dla danego roztworu,  $V_2$  - objętość titranta w drugiej próbie dla danego roztworu,  $\bar{V}$  – średnia arytmetyczna objętości titranta z dwóch miareczkowań.

Rozdzielacz	Ilość roztworu NaOH w próbkach [cm <sup>3</sup> ]			
	Nr	$V_1$	$V_2$	$\bar{V}$
1				
(...)				

Średnia wartość wyników miareczkowań pozwala obliczyć stężenia kwasu benzoesowego w wodzie. Znając całkowitą ilość kwasu w rozdzielaczu oraz objętość wody i toluenu można obliczyć stężenie kwasu w fazie wodnej.

**Uwaga!** Tylko wodne roztwory kwasu benzoesowego można wylać do zlewu. Roztwory toluenowe i pozostałe układy dwufazowe z rozdzielaczy należy wylać do kanistra na zlewki znajdującego się pod dygestorium.

Tylko kolby stożkowe oraz pipetę o poj. 10 cm<sup>3</sup>, w których były wodne roztwory kwasu benzoesowego można umyć wodą z detergentem. Pozostałe naczynia tj. kolby miarowe, pipety miarowe oraz rozdzielacze należy przemyć acetonem w następujący sposób: odmierzyć do małej zlewki ok. 10 ml – 20 ml acetonu i rozpocząć przemywanie kolb miarowych jedną objętością acetonu zaczynając od kolby, w której stężenie kwasu benzoesowego było najniższe. Analogicznie należy przepłukać rozdzielacze. Aceton po umyciu szkła laboratoryjnego należy wylać do „zlewek pod dygestorium”.



### Obsługa biurety cyfrowej

- biuretę włączamy, gdy mamy przygotowane roztwory do miareczkowania,
- odkręcić i zdjąć czerwoną nasadkę na końcówce biurety,
- włączyć wyświetlacz biurety czarnym przyciskiem z lewej strony w pozycji **On/Off** (na ekranie pojawią się zera),
- czarny przycisk z prawej strony nacisnąć w położenie **Fill** (strzałka pod zerami na wyświetlaczu ustawiona pod dwoma pierwszymi zerami) i pokręteł z prawej strony kręcąc od siebie napełnić biuretę (biureta przesuwana się do góry). Pod plastikową częścią biurety widać metalowe ząbki, a za nimi przezroczysty zbiornik, w którym znajduje się ciecz do miareczkowania. Jeżeli u góry pojemnika widać duży pęcherzyk powietrza wtedy szybkim ruchem do siebie pokręteł z prawej strony usuwamy ciecz z pojemnika. Czynność powtarzamy, aż pozbędziemy się powietrza (małe bąbelki mogą zostać).
- nie wolno kręcić czarnym pokręteł od siebie jeżeli przycisk nie jest ustawiony na **Fill** !
- jeżeli w trakcie powyższych czynności na wyświetlaczu pojawią nam się cyfry to zerujemy biuretę naciskając przycisk z lewej strony w pozycję **Clear** (na wyświetlaczu pojawią się zera),
- nacisnąć czarny przycisk z prawej strony w pozycję **Titr.** (strzałka pod dwoma ostatnimi zerami) – biureta gotowa do miareczkowania,
- miareczkujemy kolejne próbki kręcąc czarnym pokręteł z prawej strony do siebie,
- w trakcie miareczkowania na wyświetlaczu otrzymujemy objętość cieczy w  $\text{cm}^3$ ,
- po zakończeniu miareczkowania próbki, przed kolejnym miareczkowaniem naciskamy przycisk **Clear** (biureta się zeruje) i ponownie miareczkujemy. Biureta całkowicie napełniona zawiera  $25 \text{ cm}^3$  cieczy – w trakcie miareczkowania górna część biurety obniża się (widać ile zostało czynnika miareczkującego),
- gdy w trakcie miareczkowania zabraknie w biurecie cieczy naciskamy przycisk z prawej strony w położenie **Fill** i ponownie napełniamy biuretę (kręcąc pokręteł od siebie),
- po wykonaniu wszystkich miareczkowań przycisk z prawej strony zostawiamy w pozycji **Fill** i wyłączamy biuretę naciskając czarny przycisk z lewej strony w pozycję **On/Off**,
- zakręcić czerwoną nasadkę na końcówce biurety,
- jeżeli w trakcie posługiwania się biuretą poczujemy zdecydowany opór nie wolno kręcić na siłę – należy zwrócić się do asystenta prowadzącego ćwiczenia.



### C. Opracowanie wyników

Celem ćwiczenia jest:

- obliczenie wartości stałej podziału  $K$  dla poszczególnych pomiarów.
- określenie stanu cząsteczkowego kwasu benzooesowego w fazach badanego układu.
- wyznaczenie metodą graficzną wartości stałych  $K$  i  $n$  oraz podanie matematycznej formuły opisującej podział kwasu benzooesowego pomiędzy toluen i wodę. Wszystkie dane potrzebne do obliczeń i sporządzenia wykresu umieścić w tabelach 1 i 2.
- Określenie, w którym rozpuszczalniku w badanym układzie kwas benzooesowy ma większą rozpuszczalność.

Kolejność obliczeń:

1. Obliczyć ilość kwasu benzooesowego w roztworach roboczych (ilość moli w  $25 \text{ cm}^3$ )
2. Obliczyć ilość moli kwasu benzooesowego w fazie wodnej po ekstrakcji uwzględniając objętość fazy wodnej ( $50 \text{ cm}^3$ ).
3. Obliczyć ilość moli kwasu benzooesowego w  $25 \text{ cm}^3$  fazy organicznej (w toluenie); różnica pomiędzy zawartością w roztworze roboczym a  $50 \text{ cm}^3$  fazy wodnej.
4. Obliczyć molowe stężenia kwasu benzooesowego w fazie organicznej ( $c_1$ ) i wodnej ( $c_2$ ).
5. Obliczyć wartości stałej podziału  $K = c_1 / c_2$  dla poszczególnych próbek.
6. Obliczyć stopień dysocjacji kwasu benzooesowego w fazie wodnej ( $\alpha_2$ ).
7. Wykreślić zależność:  $\log[c_2(1-\alpha_2)] = f(\log c_1)$  i wyznaczyć parametry otrzymanej prostej ( $K$  i  $n$ ).

Otrzymane wyniki umieścić w tabeli 2.

**Tabela 2.** Dane do graficznego wyznaczenia stałej podziału.  $m_{\text{kw. benz.}}$  - masa kwasu benzooesowego wykorzystana do sporządzenia  $50 \text{ cm}^3$  roztworu podstawowego,  $\bar{V}$  - średnia objętość roztworu NaOH,  $c_1$  – stężenie molowe kwasu benzooesowego w fazie toluenowej,  $c_2$  - stężenie molowe kwasu benzooesowego w fazie wodnej.

$m_{\text{kw. benz.}}$ : ..... [g]					
Nr rozdzielacza	$\bar{V}$ [ $\text{cm}^3$ ]	$c_2$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	$c_1$ [ $\text{mol/dm}^3$ ]	$\log[c_2(1-\alpha_2)]$	$\log(c_1)$
1					
(...)					



**Przykład obliczeń**

DANE: (fikcyjne)

 Odważka 2,5 g. Wyniki z miareczkowania kolejno: 6,1 cm<sup>3</sup>; 9,1 cm<sup>3</sup>; 13,6 cm<sup>3</sup>; 16 cm<sup>3</sup>. Badając podział kwasu benzoesowego pomiędzy wodę i toluen w temperaturze T = 298 K otrzymano następujące wyniki:

 warstwa wodna:  $c_2 = 0,0061; 0,00910; 0,01360; 0,0160$  [mol/dm<sup>3</sup>]

 warstwa toluenowa:  $c_1 = 0,0500; 0,10463; 0,21845; 0,2955$  [mol/dm<sup>3</sup>]

 Zastępując aktywności stężeniami, obliczono ze wzoru (3), wartości stałej podziału  $K$  i otrzymano:  $K = 8,2020; 11,4975; 16,0628; 18,4716$ . Jak widać, stosunek stężeń  $c_1/c_2$  nie jest stały. Jest to dowód różnego stanu cząsteczkowego kwasu benzoesowego w obu fazach. W takim przypadku należy korzystać z ogólnego równania (6). Wiedząc, że kwas benzoesowy ulega w wodzie dysocjacji elektrolitycznej, należy spodziewać się jego asocjacji w warstwie toluenowej. Logarytmując wzór ogólny (6) otrzymujemy wyrażenia:

$$\log K = \frac{1}{n} \log(c_1) - \log[c_2(1 - \alpha_2)]$$

stąd

$$\log K - \frac{1}{n} \log(c_1) = -\log[c_2(1 - \alpha_2)] \quad (11)$$

Po zlogarytmowaniu zależności (6) otrzymano liniową zależność pomiędzy:

$$\log(c_1) \quad \text{i} \quad \log[c_2(1 - \alpha_2)] \quad (12)$$

 Wartość  $\alpha_2$  obliczono korzystając ze wzoru:  $\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_{dys.}}{c_2}}$ 

Stała dysocjacji kwasu benzoesowego:

$$K_{dys} = 6,46 \cdot 10^{-5},$$

Masa molowa kwasu:

$$M = 122,123 \text{ g/mol}$$

 Wartość  $n$  obliczono z nachylenia prostej na wykresie:

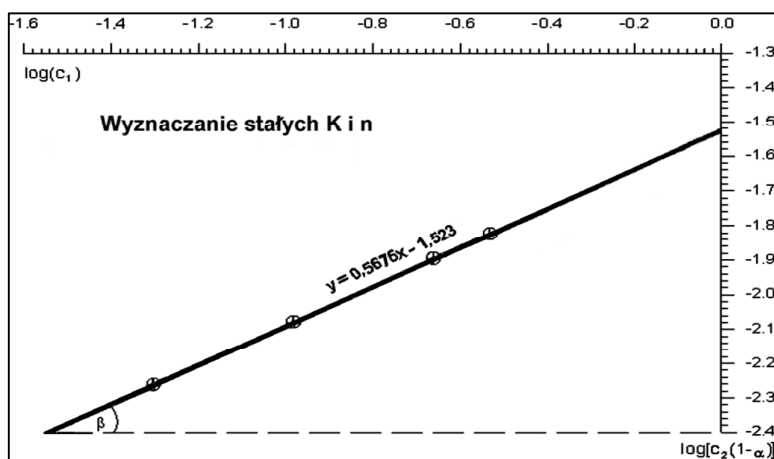
$$n = 1/\text{tg}(\beta) = 1/0,5676 = 1,74$$

 Wartość  $\log K$  odczytano z przecięcia się prostej z osią:

$$\log K = -1,523$$

stąd:

$$K = 10^{-1,523} = 0,028$$


 Wykres zależności  $\log[c_2(1 - \alpha_2)] = f(\log c_1)$ 
