

## 7. gyakorlat (∞)

## MEGOSZLÁSI EGYENSÚLY VIZSGÁLATA

A gyakorlat célja egy oldott anyag két, egymással nem elegyedő folyadék közötti megoszlásának vizsgálata és az ezt leíró egyensúlyi állandó meghatározása.

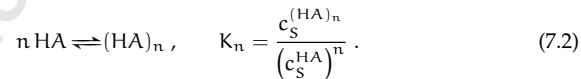
## 7.1. Bevezetés

Az extrakció egy laboratóriumi és ipari alpművelet, amelyet anyagok tisztítására, értékes alkotórészek (pl. illóolajok, gyógyszer alapanyagok) kinyerésére, valamint oldószercserére használnak. Egy folyadék-folyadék extrakció során a két, egymással nem elegyedő oldószerben az oldott anyag eltérő mértékben oldódik, vagyis megoszlik a két oldószer között.<sup>1</sup> Az extrakció annál hatásosabb, minél különbözőbb az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja a két fázisban. A megoszlás mértékét az ún. megoszlási állandó ( $K_M$ ) jellemzi adott hőmérsékleten, amely az egyszerűbb esetekben független a koncentrációktól, és csak a két oldószer, illetve az oldott vegyület anyagi minőségétől függ:

$$K_M = \frac{c_V}{c_S}, \quad (7.1)$$

ahol  $c_V$  és  $c_S$  a megoszló anyag koncentrációja a két fázisban.<sup>2</sup> A gyakorlatban az egyik oldószer általában víz, a másik pedig egy szerves oldószer, ezért a két fázist a továbbiakban vízes, illetve szerves fázisnak nevezzük, és a rájuk vonatkozó adatokban ezt egy alsóindexben megadott V, illetve S betűvel jelezzük.

A (7.1) 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 a feltétel azonban sokszor nem teljesül. Pl., egyértékű karbonsavak (HA) esetén a vízes fázisban részleges deprotonálódás játszódik le, ezenkívül a szerves fázisban asszociátumokat képezhetnek, hogy poláris funkciós csoportjuk ne érintkezzen az apoláris oldószerrel. Ez utóbbi folyamatot egy  $K_n$  asszociációs állandóval lehet jellemezni:



<sup>1</sup>Egy triviális példa a jód megoszlása a víz és szén-tetraklorid között, amit sok általános kémiai laboratóriumi gyakorlaton bemutatnak.

<sup>2</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 mellett: (1) a vízes fázisban kicsi a deprotonálódás mértéke a sav analitikai koncentrációjához viszonyítva, és (2) a szerves fázisban nagy az asszociáció mértéke, vagyis a (7.2)-ben megadott egyensúlyi folyamat a felső nyíl irányába van eltolódva. Ezek teljesülése esetén íphetünk a

$$c_V^{\text{HA}} \approx c_V^{\text{anal}} \quad \text{és} \quad n \cdot c_S^{(\text{HA})_n} \approx c_S^{\text{anal}} \quad (7.3)$$

közelítésekkel, ahol a  $c_V^{\text{anal}}$  és  $c_S^{\text{anal}}$  jelölések a valamilyen analitikai módszerrel, pl. titrálással meghatározható koncentrációkat jelentik. A (7.1)-et a  $c_V^{\text{HA}}$  és  $c_S^{\text{HA}}$  értékekre alkalmazva, majd ezt és (7.3)-at a (7.2) egyenletbe helyettesítve a

$$K_n = \frac{c_S^{\text{anal}}/n}{(c_V^{\text{anal}}/K_M)^n} \rightarrow n \cdot K_n / K_M^n = K_h = \frac{c_S^{\text{anal}}}{(c_V^{\text{anal}})^n}$$

egyenletekhez jutunk, ahol  $K_h$  az a megoszlási hányados, amely az asszociáció mértékét figyelembe véve, a megoszlás mértékét jellemzi és számolhatóvá teszi a koncentrációktól függetlenül. Ha a megoszlási hányadost megadó egyenletből kifejezzük  $c_S^{\text{anal}}$ -t, majd vesszük az így kapott egyenlet természetes alapú logaritmusát, akkor az

$$\ln c_S^{\text{anal}} = n \cdot \ln c_V^{\text{anal}} + \ln K_h \quad (7.4)$$

összefüggés adható meg. Eszerint, ha több koncentrációnál mintát veszünk mind a vízes, mind a szerves fázisból, majd azokban meghatározzuk az egyértékű gyenge sav analitikai koncentrációit, akkor a koncentrációk logaritmusait egymás függvényében ábrázolva egy egyenest kapunk, amelynek meredekségéből az átlagos asszociációs számot ( $n$ ), tengelymetszetéből pedig a megoszlási hányados értékét kapjuk.<sup>3</sup>

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.

## 7.2. 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 (általában propionsav vagy ecetsav), (2) a víz és a szerves oldószer kezdeti térfogatait (mindkettő 35–50 cm<sup>3</sup> között), valamint azt, hogy (3) milyen módon

<sup>3</sup>Megjegyezendő, hogy a (7.2) és a (7.4) összefüggések termodinamikai értelemben csak számértékek szempontjából korrektek teljesen, mértékegységek szempontjából nem. Minden helyen, ahol koncentráció ( $c$ ) szerepel, ott valójában  $c/c^\ominus$ -et kellene írni. A képletek egyszerűsége kedvéért a standard koncentráció jelét elhagytuk, de mindenhol odaértjük.

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 oldószert kezdeti térfogatú 40–40 cm<sup>3</sup>. (3) Az oldószerelegyhez kezdetben 0,5 cm<sup>3</sup> cc. karbonsavoldatot kell adni, majd az összerázások és a mintavételek után ezt további 0,15 cm<sup>3</sup>-es részletekkel kell növelni. Az első három összerázás után két mintát kell venni mind a vizes, mind a szerves fázisból, majd a további hat összerázás után elegendő 1–1 titrálendő minta.

A gyakorlat során a pár egyik tagja öntse össze a megadott térfogatú oldószereket egy 250 cm<sup>3</sup>-es csiszolatos Erlenmeyer lombikban, és adja hozzá a koncentrált karbonsav megadott kezdeti térfogatát (V<sub>0</sub>). Ezt az elegyet kb. 10 percig kell erőteljesen rázni, hogy a megoszlási egyensúly beálljon.

Eközben a másik hallgatónak két lúgoldatot kell készítenie. Először szilárd anyag bemérésével 500 cm<sup>3</sup> 0,04 M NaOH-oldatot készítenek, majd ennek 50,0 cm<sup>3</sup>-ét tovább hígítjuk a tízszeresére, hogy megkapjuk a másik, 500 cm<sup>3</sup>, 0,004 M NaOH-oldatot. A két bürettát kimossuk és jelre töltjük ezekkel az oldatokkal.

Amint a rázási idő letelt, hagyunk egy-két percet a fázisok szétválására. Ezután 2,00 cm<sup>3</sup>-es 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 mintavető pipetta gumilabdájával lassan, de folyamatosan nyomunk át levegőt a pipetta hegyén, amíg az a felső fázison halad át. A vizes fázis mintáit 100 cm<sup>3</sup>-es titráló vagy Erlenmeyer lombikokba vesszük ki, míg a szerves fázisait csiszolatos Erlenmeyer lombikokba mérjük.

A vizes fázisból vett mintákat 15–20 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel felhígítjuk, majd a töményebb NaOH-oldattal fenolftalein indikátor mellett a szokásos módon megtitráljuk. A szerves fázisból vett mintához kb. 20 cm<sup>3</sup> 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 ekvivalencia-pont 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.

Miközben a pár egyik tagja az előzőleg vett mintákban 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 2–2 cm<sup>3</sup> mintákat veszünk, meghatározzuk a koncentrációkat, majd a karbonsav újabb ΔV 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 mérésorozat végén összesen 9 pontban ismerjük a karbonsav koncentrációját mindkét fázisban, és az első három mérési pontban mindkét koncentrációértékre két adat van.

Bizonyos kezdeti feltételek esetén előfordulhat, hogy valamelyik lúgoldat túl töménynek, vagy túl hígnek bizonyul. Ilyen esetben az addig végzett titrálások ta-

pasztalatainak függvényében más koncentrációjú NaOH-oldatot készítenek és azzal titrálunk tovább. Híg lúgoldat esetében az is megoldás lehet, hogy a mintatérfogatot csökkentjük le, de ez ne legyen 0,5 cm<sup>3</sup> alatt, ha a mintavető egy 2 cm<sup>3</sup>-es osztott pipetta.

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

### 7.3. A mért adatok értékelése

1. A kísérleti és a továbbiakban számított adatainkat foglaljuk össze az alábbi táblázatba:

$$V(\text{víz}) = \dots \text{ cm}^3, V(\text{szerves}) = \dots \text{ cm}^3, V_0 = \dots \text{ cm}^3, \Delta V = \dots \text{ cm}^3$$

$$c_{\text{NaOH}}^{\text{tömény}} = \dots \text{ M}, c_{\text{NaOH}}^{\text{híg}} = \dots \text{ M}, \text{karbonsav: } \dots$$

| Sor-szám | Mintatérfogat/cm <sup>3</sup> |               | Lúgfogyás/cm <sup>3</sup>           |                                  | c <sub>V</sub> <sup>anal</sup> /M | c <sub>S</sub> <sup>anal</sup> /M | ln(c <sub>V</sub> <sup>anal</sup> /M) | ln(c <sub>S</sub> <sup>anal</sup> /M) |
|----------|-------------------------------|---------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|          | vizes fázis                   | szerves fázis | c <sub>NaOH</sub> <sup>tömény</sup> | c <sub>NaOH</sub> <sup>híg</sup> |                                   |                                   |                                       |                                       |
| 1.       |                               |               |                                     |                                  |                                   |                                   |                                       |                                       |
| ⋮        |                               |               |                                     |                                  |                                   |                                   |                                       |                                       |
| 12.      |                               |               |                                     |                                  |                                   |                                   |                                       |                                       |

Az ismételt kísérleteket *ne* átlagoljuk, kezeljük azokat végig külön!<sup>4</sup> A gyakorlati munkától függően lehet több titráló NaOH-oldatunk is, akkor 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.

2. A táblázat utolsó két oszlopának adataiból elkészítünk egy ábrát a (7.4) egyenletnek megfelelően, majd a pontokra történő egyenesillesztéssel meghatározzuk n és K<sub>n</sub> értékét. Az egyenes illesztése során a nagyon kiugró pontokat hagyjuk el (de az ábrán természetesen maradnak). Ha a görbe kissé hajlik, akkor a legkevésbé hajló szakaszára illesztünk egyenest, legalább a mért pontok felét használva.
3. Néhány mondatban elemezzük a számolt n értéket, elfogadhatónak tartjuk-e, milyen és mekkora mértékű folyamato(k)a)t rendelhetünk hozzá.

#### 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?

<sup>4</sup>Ilyen módon az értékelés végén rajzolendő ábrán szemléletes képet kaphatunk a méréseink bizonytalanságáról.

6. Milyen kémiai folyamatra és hogyan definiáljuk az asszociációs állandót?
7. Milyen feltétel(ek) mellett közelíthetjük az egyensúlyi koncentrációkat az analitikai koncentrációkkal a vizes fázisban?
8. Milyen feltétel(ek) mellett közelíthetjük az egyensúlyi koncentrációkat az analitikai koncentrációkkal a szerves fázisban?
9. Mi a megoszlási hányados definiáló egyenlete, jelentősége, és hogyan határozza meg a gyakorlaton az értékét?
10. Miért tanácsos a teljes gyakorlatot fülke alatt végrehajtani?
11. Hogyan készít szilárd anyagból  $500\text{ cm}^3$   $0,04\text{ M}$  koncentrációjú NaOH-oldatot?  $M_r(\text{NaOH})=40,00$
12. A 11. kérdésben szereplő oldatból hogyan készít  $250\text{ cm}^3$   $0,01\text{ M}$  NaOH-oldatot?
13. 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  $8,7\text{ cm}^3$   $0,008\text{ M}$  lúgolat. Mekkora a sav analitikai koncentrációja a két fázisban?
14. A titrálás során a  $c_{\text{v}}^{\text{anal}}=0,43\text{ M}$  és a  $c_{\text{s}}^{\text{anal}}=0,017\text{ M}$  értékeket határoztuk meg. Mekkora a megoszlási hányados, feltéve hogy  $n=2$ ?

*Megjegyzések:*

1. 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.
2. 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.
3. A leírásból kitűnhet, hogy ennél a gyakorlatnál kisebb mérési hibák nem rontják nagyban az értékelést, egyet kivéve: a titrálásoknak pontosnak kell lenniük.