

## Megoszlási egyensúly tanulmányozása

### 1. Bevezetés

Ha két, egymással nem elegyedő oldószerben egy anyag egyidejűleg oldódik, és a két oldószer érintkezésbe kerül egymással, az egyensúly beállása után az oldott anyagnak a két oldószerben érvényes aktivitásának (koncentrációjának) aránya állandó. Egy ilyen, két fázisból (A és B) és három komponensből álló rendszernek a Gibbs-féle fázisszabály szerint három szabadsági foka van: a nyomás és hőmérséklet mellett a megoszló anyag koncentrációja az egyik fázisban. A termodinamikai egyensúly adott hőmérsékleten és nyomáson -a megoszlást illetően- akkor áll be, mikor a megoszló anyag (x) kémiai potenciálja mindkét fázisban azonos lesz:

$$\begin{aligned}\mu_{x,A} &= \mu_{x,B} \\ \mu_{x,A}^* + RT \ln a_{x,A} &= \mu_{x,B}^* + RT \ln a_{x,B}\end{aligned}$$

ahol  $\mu_{x,i}^*$  - a megoszló anyag standard kémiai potenciálja az i-edik fázisban

$a_{x,i}$  - az x-anyag aktivitása az i-edik fázisban

Az egyenletet átrendezve

$$\frac{\mu_{x,A}^* - \mu_{x,B}^*}{RT} = \ln \frac{a_{x,B}}{a_{x,A}} \quad (8.1)$$

látható, hogy az egyenlet bal oldala (adott hőmérsékleten és nyomáson) konstans. Ezt megoszlási állandónak nevezzük. (A logaritmus függvény monotonitása miatt az  $a_{x,B}/a_{x,A}$  hányadost is szokás használni, ezt megoszlási hányadosnak nevezzük.) Az egyenlet értelmében a megoszlás nem függ a fázisokban mért abszolút koncentrációtól, csak ezek arányától. Ez azonban csak egy fontos feltétel teljesülésekor igaz: nevezetesen abban az esetben, ha az oldott anyag egyik oldószerben sem szenved disszociációt ill. nem alkot asszociátumokat sem. Amennyiben e feltétel nem teljesül, a megoszlás igaz marad az oldott anyagra nézve, ha olyan analitikai technikával követjük koncentrációjának megváltozását, mely nem érzékeny az oldott anyagból valamely -vagy mindkét- oldószerben keletkező további -esetleg egyensúlyi- formákra. Az elterjedt -és a gyakorlaton alkalmazott- mérési eljárások azonban olyanok, hogy csak az adott fázisban található összes oldott anyag meghatározására nyújtanak lehetőséget. Így a fenti egyenlettől látszólagos eltérések

tapaszthatók. Ezen eltérések azonban igen fontosak lehetnek számunkra: felvilágosítást adhatnak az oldott anyagnak az adott oldószerben kialakuló esetleges szerkezeti / disszociációs / asszociációs tulajdonságairól. Tekintsünk egy egyszerű példát: a  $c_{A,0}$  koncentrációjú A anyag a poláris fázisban legyen protonálható, így a poláris fázisbeli (v) összkoncentrációja  $c_{A,v} = [A]_v + [AH^+]_v$ . Amennyiben az apoláris fázisba (o) csak az A forma extrahálható, a megoszlási állandóra nem a  $K = c_{A,o}/c_{A,v}$ , hanem a  $K = c_{A,o}/[A]_v$  kifejezést találjuk állandónak. Ehhez hasonlóan a szerves fázisban is eltérő formában lehet jelen a megoszló komponens: pl. közismert, hogy organikus gyengésavak apoláris oldószerben gyakran dimereket, vagy magasabb rendű aggregátumokat képeznek. Ilyen esetben szintén korrekciót kell alkalmaznunk, nevezetesen mindig meg kell keresnünk azt a komponens, melyre a megoszlási egyensúly felírható, továbbá a lehetséges egyensúlyi formáinak figyelembevételével a tömeghatás törvény értelmében korrigálnunk kell az aktivitására/koncentrációjára vonatkozó összefüggéseket.

A fentiek alapján egy gyengésav vizes és szerves oldószeres fázisok között történő megoszlásakor mindkét hatással -tehát a vizes közegben bekövetkező disszociációval és a szerves fázisban történő asszociációval- is számolnunk kell. Legyen  $c_{AH,v}$  az AH gyengésav vizes közegben mért analitikai koncentrációja, és  $c_{AH,o}$  a szerves fázisban mért összes koncentráció. Minthogy vizes közegben a sav protonokra és savmaradéokra disszociál, a vizes közegben lévő AH forma koncentrációja  $[AH] = c_{AH,v}(1-\alpha)$  alakban írható fel, ahol  $\alpha$  a disszociáció foka. Ez az AH forma tart egyensúlyt a szerves fázisban lévő AH molekulákkal, mivel feltételezhetjük, hogy a vízzel nem elegyedő szerves oldószer kis permittivitása miatt abban a töltött részecskék kialakulása energetikailag nem kedvezményezett folyamat. A megoszlási hányadosra tehát

$$K = \frac{c_{AH,v}(1-\alpha)}{c_{AH,o}} \quad (8.2)$$

összefüggést nyerjük. Az (8.1) egyenlettől való eltérés abban nyilvánul meg, hogy a disszociáció foka függ a gyengésav koncentrációjától és ennek mindenkor értéke a savi disszociációs állandó ( $K_s$ ) ismeretében számítható (a gyengésav igen híg vizes oldatában jó közelítéssel  $\alpha = (K_s/c_{AH,v})^{1/2}$  adható meg).

A szerves fázisban ugyanakkor a gyengésav dimereket, vagy más, n részecskéből álló asszociátumokat hozhat létre  $(AH)_n$ . A tömeghatás törvénye értelmében -feltételezve hogy a szerves fázisban az [AH] kicsi- a

$$K_{\text{ass}} = \frac{[\text{AH}]^n}{c_{\text{AH},0}}$$

egyenlet lesz érvényes. Ekkor a megoszlási hányados -a vizes közegben történt disszociációt is figyelembe véve-

$$K = \frac{c_{\text{AH},v}(1-\alpha)}{\sqrt[n]{c_{\text{AH},0}}} \quad (8.3)$$

alakban írható fel. Ebből az összefüggésből a szerves fázisban képződő asszociátumok összetétele egyszerűen grafikusán meghatározható átrendezés és logaritálás után:

$$\ln(c_{\text{AH},v}(1-\alpha)) = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_{\text{AH},0} \quad (8.4)$$

Egy anyag megoszlását adott oldószer-párban tehát számos körülmény befolyásolja. Amennyiben a megoszló anyag nem semleges molekula (pl. kvaterner ammónium-, foszfónium sók, egyéb ionos tenzidek, stb), megoszlását az ellenionok tulajdonságai is befolyásolják. A tapasztalat szerint egy kiválasztott kvaterner ammónium vegyület esetében változtatva az anion minőségét, a szerves oldószerben történő oldhatóság  $\text{ClO}_4^- \approx \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- \gg \text{CH}_3\text{COO}^-$  sorrendben csökken egyértékű ionok esetében, melyet az anionok Hoffmeister sorának nevezünk. E jelenséget számos analitikai módszerben hasznosítják, gondoljunk csak a nitrát ion spektrofotometriás, vagy az anionos tenzidek kétfázisú titrálással történő mennyiségi meghatározására.

## 2. A gyakorlat leírása

### A. Jód megoszlása víz - szerves oldószer rendszerben

Analitikai mérlegben mérjük le mintegy 0.1 g jódot. A gyakorlatvezető által kijelölt szerves oldószer 20 cm<sup>3</sup>-jében oldjuk fel és vigyük csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba az oldatot. 150 cm<sup>3</sup> desztillált víz hozzáadása után zárjuk le az edényt és helyezzük a rázógéphe. 20 perc rázatás után töltjük a lombik tartalmát választótölcsérbe, és különítsük el a fázisokat. Pipetázunk egy-egy lombikba a szerves fázisból 5, a vizes fázisból 100 cm<sup>3</sup>-t a további analízis céljára. A maradék oldatokat egyesítjük és pótoljuk ki 5 cm<sup>3</sup> szerves oldószerrel és 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel, majd helyezzük ismét a rázógéphe 20 percre. Ismételjük meg a kísérletet háromszor.

Az analízis céljára elkülönített oldatok jódtartalmát ismert faktorú nátrium-tiosulfáttal történő titrálással határozzuk meg. A szerves oldószerben a végpontot a jód színének eltűnése jelzi, míg a vizes fázis titrálásakor indikátorként keményítő oldatot használunk.

A gyakorlat idejének jobb kihasználása végett az első rázatás alatt célszerű a tiosulfát mérőoldat faktorát meghatározni, majd a további rázatások alatt az analízis céljára elkülönített fázisokét.

Számítsuk ki az egyes fázisokban a jód koncentrációját mol dm<sup>-3</sup>-ben, majd ezek felhasználásával a megoszlási hányadost. Az eredményeket az alábbi táblázat szerint adjuk meg:

tiosulfát oldat koncentrációja:

tiosulfát oldat faktora:

bemért jód mennyisége:            g,            mol

mérés sorszáma	c <sub>v</sub> mol dm <sup>-3</sup>	c <sub>o</sub> mol dm <sup>-3</sup>	K
1.			
2.			
3.			
4.			

Számítsuk ki a kapott megoszlási hányados értékek átlagát és azok szórását is!

### Nátrium-tiosulfát mérőoldat készítése és faktorozása:

A mérőoldatot kristályos nátrium tiosulfátból (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, M<sub>r</sub>=248.2) készítjük. Analitikai mérlegben bemérjük a 100 cm<sup>3</sup> 0.01 M oldatnak megfelelő mennyiségű sót (0.2482 g), mérőlombikba visszük, majd izobutanol 1 tf%-os vizes oldatával feltöltjük a lombikot mintegy 1 cm-re a jeltől. A jelre állítást bidesztillált vízzel végezzük.

A faktor meghatározását KIO<sub>3</sub> oldatra végezzük az alábbiak szerint: 100 cm<sup>3</sup>-es üvegdugós Erlenmeyer lombikban 10.00 cm<sup>3</sup> 0.0015 M KIO<sub>3</sub> oldatot pipetázunk. Mintegy 20 cm<sup>3</sup> bidesztillált vizet és 1 cm<sup>3</sup> 20% sósavat adunk hozzá, majd kb. 0.3 g KI-ot oldunk benne. Az elegyet mintegy 2 perc várakozási idő után tiosulfát mérőoldattal titráljuk. A titrálás vége előtt szemcseppentővel néhány csepp keményítő oldatot juttatunk a titráló lombikba. A végpontot a jódkeményítő színének eltűnése jelzi. A reakciók egyenletei a következők:

