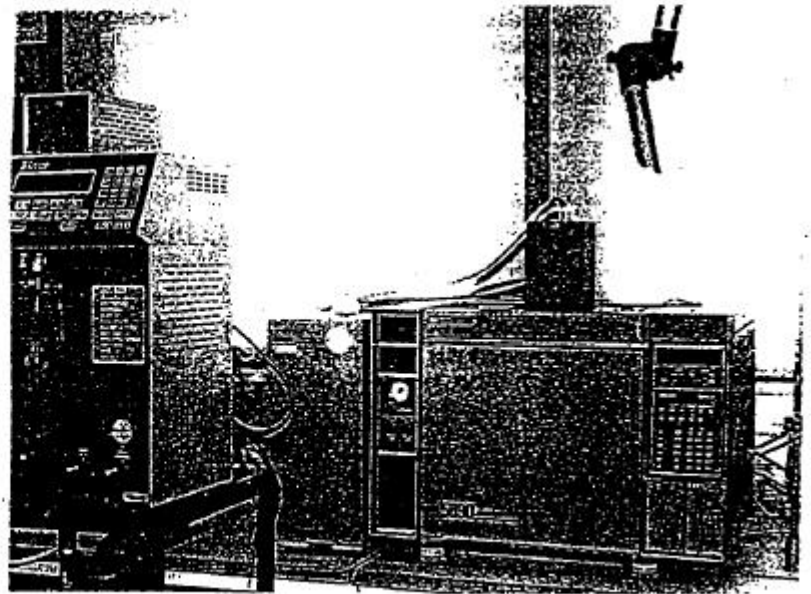
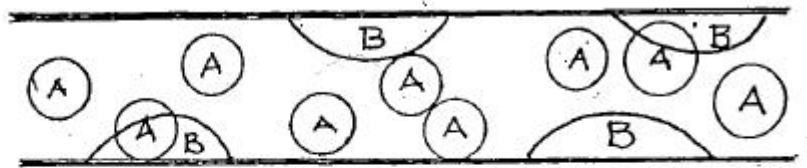
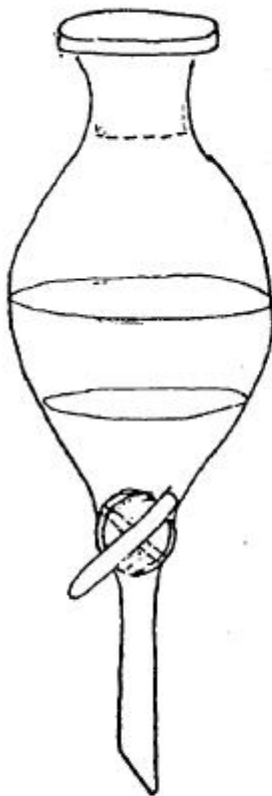


KEMS448 FYSIKAALISEN KEMIAN SYVENTÄVÄT HARJOITUSTYÖT



JAKAANTUMISLAKI

1 Teoriaa

1.1 Jakaantumiskerroin ja assosioituminen

Kaksi toisiinsa sekoittumatonta nestettä ovat rajapintansa välityksellä kosketuksessa toisiinsa ja toinen nestefaasi sisältää kolmatta ainetta A. Tällöin ainetta A siirtyy siihen faasiin, jossa sen kemiallinen potentiaali on alempi, niin kauan kunnes aineen A kemiallinen potentiaali on molemmissa faaseissa sama.

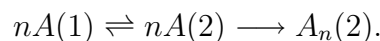
Käytännössä tämä merkitsee sitä, että esimerkiksi erotussuppiloon laitetaan toisiinsa sekoittumattomia nesteitä kuten vettä ja dietyylieetteriä. Vedessä on lisäksi etikkahappoa, jolloin meillä on itseasiassa etikkahapon vesiliuos vesifaasina.

Tasapainossa aineen A kemialliset potentiaalit eri faaseissa 1 (vesi) ja 2 (eetteri) ovat samat, mistä seuraa, että tasapainovakio on

$$K = \frac{a_A(2)}{A_A(1)} \approx \frac{c_A(2)}{c_A(1)}.$$

Aineen A aktiivisuuksien (tehollinen konsentraatio) a_A sijasta voidaan hyvin käyttää konsentraatioita c_A

Kirjoitamme reaktioyhtälön, joka kuvaa jakaantumista eri faasien (1) ja (2) välille ja lisäksi mahdollista assosioitumista faasissa (2)



Kirjoitamme ensimmäisen vaiheen tasapainovakion uudelleen

$$K_1^n = \frac{c_A^n(2)}{c_A^n(1)}. \quad (1)$$

Toisen vaiheen eli assosioitumisen tasapainovakio on

$$K_2 = \frac{c_{A_n}(2)}{c_A^n(2)}. \quad (2)$$

Yhdistämällä edelliset määritellään uusi *jakaantumiskerroin* K

$$K = K_1^n K_2 = \frac{c_A^n(2) c_{A_n}(2)}{c_A^n(1) c_A^n(2)} = \frac{c_{A_n}(2)}{c_A^n(1)}. \quad (3)$$

Koska vain kokonaiskonsentraatio C_A saadaan helposti mitattua, tässä titraamalla, määrittelemme lisäksi kokonaiskonsentraatiosuhteen D eri faaseissa ei-assosioituneille molekyyleille

$$D = \frac{C_A(2)}{C_A^n(1)}. \quad (4)$$

Kun yhtälöstä 4 otetaan logaritmi, saadaan lineaarinen suoran yhtälö

$$\log C_A(2) = n \log C_A(1) + \log D, \quad (5)$$

jonka kulmakerroin on n ja y -akselin leikkauspiste on $\log D$.

Tulosten n ja D avulla saadaan laskettua jakaantumiskertoimen arvo, kun kokonaiskonsentraatiolle saadaan approksimaatio $C_A(1) \approx c_A(1)$ ja relaatio $C_A(2) = n c_A(2)$. Seuraa siis

$$D = \frac{C_A(2)}{c_A^n(1)} = \frac{n c_A(2)}{c_A^n(1)} = nK,$$

eli

$$K = \frac{D}{n}. \quad (6)$$

1.2 Uuttaminen jakaantumiskertoimen K ollessa vakio

Uuttaminen usealla pienemmällä ainemäärällä on tehokkaampaa kuin saman liuotinnäärän käyttäminen kerralla. Tämä voidaan todeta seuraavasti: V millilitraa liuosta, joka sisältää ainemäärän n ainetta, uutetaan usealla v millilitran erällä ensimmäiseen liuottimeen liukenematonta toista liuotinta. Tällöin N uuttokerran jälkeen uuttamatta jäänyt ainemäärä n_N lasketaan seuraavasti.

Yhden uuttokerran jälkeen uutettavan liuoksen konsentraatio on $\frac{n_1}{V}$ ja uutettavan liuoksen konsentraatio on $\frac{n_0 - n_1}{v}$. Jakaantumiskerroin tässä suhde on uutettavan konsentraation (eetteri) suhde uuttamattomaan konsentraatioon (vesi) eli juuri se sama K kuin yhtälössä 1 K_1 on

$$K = \frac{\frac{n_0 - n_1}{v}}{\frac{n_1}{V}}, \quad (7)$$

josta ratkaistaan ainemäärä uutettavassa liuoksessa

$$n_1 = n_0 \left(\frac{V}{Kv + V} \right). \quad (8)$$

Toisen uuttokerran jälkeen alkuperäisen liuoksen ainemäärä on n_2 . Siten

$$n_2 = n_1 \left(\frac{V}{Kv + V} \right) = n_0 \left(\frac{V}{Kv + V} \right)^2. \quad (9)$$

Alkuperäisessä liuoksessa (vesifaasissa) on siten N uuttokerran jälkeen uutettavan aineen ainemäärä

$$n_N = n_0 \left(\frac{V}{Kv + V} \right)^N. \quad (10)$$

Jatkuvan uuton, jossa liuotin tislataan käyttöön yhä uudestaan, paremmuus tulee vääjäämättömästi esille.

Joissain kirjoissa esiintyy uutosta seuraavan näköinen yhtälö

$$n_N = N_0 \left(\frac{K'V}{K'V + v} \right)^N. \quad (11)$$

Osoita, että tämä yhtälö saadaan, jos Nernst'in jakautumislain mukaisen tasapainovakion K tilalla on sen käänteisluku $K' = \frac{1}{K}$.

2 Työn suoritus

Käytetään n. 1,5 – 2,0 M etikkahappoliuosta (tai propionihappoa) 200 ml, jonka tarkka konsentraatio määritetään tarkistetulla NaOH-liuoksella. Tästä perusliuoksesta valmistetaan 5 eri väkevyyistä laimennosta (esimerkiksi 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ja 1,0 M).

Viiteen erotussuppiloon mitataan 25 ml kutakin etikkahappoliuosta ja 25 ml dietylieetteriä. Kutakin suppiloa ravistellaan vuoronperään yhteensä 30 minuutin ajan (HUOM! Ravistelutekniikka on hallittava.) ja jätetään liukset seisomaan noin tunniksi. Erotus tapahtuu siten, että korkin avaamisen jälkeen erotetaan faasit normaalisti. Lasketaan vesifaasi kokonaan hanan kautta ja faasiraja haetaan hanan keskelle. Eetterifaasi jätetään erotussuppiloon ja se suljetaan korkilla

niin pian kuin mahdollista (ettei eetterin haihtuminen väkevöitä orgaanista faasia). Erotetuista kerroksista pipetoidaan näytteet titrausta varten, vesikerroksesta esim 5 ml ja eetterikerroksesta 10 ml sen mukaan, että titerin kulutus on sopiva (kulutuksen pitää olla suurempi kuin 10 ml). Eetterikerrokseen voi lisätä vettä 10 ml , koska varsinainen titrausreaktio tapahtuu vesifaasissa. Titraukset tehdään magneettisekoitinta käyttäen fenoliftaleiini indikaattorina (värin pysyminen eetterifaasia titrattaessa vie hiukan aikaa, keksi keino saman värin intensiteetin ja siihen kuuluvan titerin kulutuslukeman löytämiseksi).

Titrauksissa käytetään perusliuoksissa $0,1\text{ M}$ NaOH-liuosta, jonka molaarisuus tarkistetaan konsentraatioiltaan tarkasti tunnetun HCl-liuoksen avulla. Tarkistusmenetelmä kuvataan sekä mittauspöytäkirjassa että työselostuksessa.

3 Tulosten käsittely

Tulokset ilmoitetaan taulukoituna:

Eetterifaasinäyte: tilavuus, titerin konsentraatio, titerin kulutus, konsentraatio $C_A(\text{eetteri})$

Vesifaasinäyte: tilavuus, titerin konsentraatio, titerin kulutus, konsentraatio $C_A(\text{vesi})$

Yhteenlaskettu kokonaiskonsentraatio: $C_A(\text{eetteri}) + C_A(\text{vesi})$, suhde $\frac{C_A(\text{eetteri})}{C_A(\text{vesi})}$

Tulokset: $y = \log C_A(\text{eetteri})$, $x = \log C_A(\text{vesi})$

Tuloksista (x, y) piirretään yhtälön 5 mukaisesti suora. Kulmakertoimesta määritetään vakio n ja kokonaiskonsentraatiosuhde D virherajoineen. Graafisessa virhesuorien piirtämisessä on pidettävä mielessä, että kulmakertoimen virhe saadaan kulmakerrointa muuttamalla ääriasennosta toiseen (siis muuttamalla kulmakerrointa) kun taas leikkauspisteen virhe yhdensuuntaisten äärimmäisten suorien avulla.

4 Lisätehtäviä ja kommentteja

Kommentoi saamiasi tuloksia. Mitä saatu n :n arvo kertoo hapon assosioitumisesta? Esitä syitä, miksi assosioitumista kuvaava vakio n saa kyseisen arvon.

Varmistuaksesi edellä esitetystä väitteestä jatkuvan uutun tehokkuudesta laske saamasi jakaantumiskertoimen avulla kuinka paljon etikkahappoa jää vesifaasiin,

kun 100 ml $1,0\text{ M}$ etikkahapon vesiliuosta uutetaan: *a*) yhdellä 100 ml erällä eetteriä tai *b*) kymmenellä 10 ml erällä eetteriä.

Tutki myös miten uuttokertoja kuvaava parametri N ja uuttoliuoksen tilavuus v tulisi valita, että happo saataisiin mahdollisimman tehokkaasti vedestä eetteriin.