

RÓWNOWAGI FAZOWE

Zjawiska zachodzące w przyrodzie związane są zarówno z zmianami zawartości poszczególnych składników, stopnia ich zorganizowania i ułożenia względem siebie czy też przejścia z jednej formy w drugą. Procesy, w których nie zmienia się skład chemiczny, a zmiany dotyczą jedynie stanu skupienia określa się mianem przemiany fazowej. Przemianą fazową jest przykładowo zamiana fazy ciekłej na stałą (np. zamarzanie wody) lub gazową (parowanie wody), czy też przekształcenie jednej fazy stałej w inną (zamiana grafitu w diament zachodzącą pod wysokim ciśnieniem). To jaki stan skupienia przyjmie dana substancja zależy od warunków w jakich się ona znajduje (temperatura, ciśnienie, skład itd.). Zwykle substancja przyjmuje taki stan skupienia, w którym osiąga najniższą wartość potencjału fizykochemicznego w danych warunkach. Dokonując więc zmian w warunkach lub składzie rozpatrywanego układu możemy obserwować jakim przemianom ulegają badane układy.

1. Pojęcie fazy, składnika, granicy faz i warstwy powierzchniowej.

Fazą nazywamy każdą fizycznie i chemicznie jednolitą część układu oddzieloną od pozostałych wyraźnymi granicami. Na przykład, roztwór rzeczywisty składający się z dwóch lub większej liczby składników uważa się za jednofazowy, a dwie ciecze, chemicznie jednorodne wzajemnie nierozpuszczalne w stanie równowagi tworzą układ dwufazowy. Substancje stałe różne pod względem składu chemicznego lub mające identyczny skład, lecz różniące się strukturą krystaliczną (odmianą alotropową), stanowią różne fazy.

Przez **układ** rozumiemy ogół substancji biorących udział w badanym procesie, często wraz z przyrządami służącymi do przeprowadzenia tego procesu. Układ lub fazę złożone z jednego składnika nazywamy jednorodnymi, fazę lub układ złożone z wielu składników niejednorodnymi.

Pod pojęciem **składnika** rozumiemy zbiór jednakowego rodzaju inwidiów chemicznych. Na przykład czysta woda jest układem jednoskładnikowym czyli jednorodnym, a wodny roztwór cukru zawierający cząsteczki wody i cukru jest układem dwuskładnikowym czyli niejednorodnym.

Zgodnie z tym, chemicznie czysta woda jest układem jednorodnym i jednolitym, woda ciekła znajdująca się w równowadze z lodem jest układem jednorodnym lecz niejednolitym. Z kolei wodny roztwór cukru jest układem niejednorodnym, lecz jednolitym.

Każda faza oddzielona jest **powierzchnią graniczną** od innej, z którą się styka. Powierzchnię ograniczającą od siebie poszczególne fazy układu nazywamy powierzchnią granicy faz albo po prostu granicą faz. Granicy faz nie należy jednak rozumieć jedynie jako dwuwymiarowego pojęcia geometrycznego. Chociaż przejściu od jednej fazy do innej towarzyszy zwykle ostra zmiana właściwości, np. gęstości, współczynnika załamania światła itp. to na granicy faz istnieje przestrzeń obejmująca kilka do kilkudziesięciu warstw cząsteczek

o właściwościach pośrednich między właściwościami jednej i drugiej fazy. W warstwach powierzchniowych (na granicy faz) substancja posiada specyficzne właściwości odmienne od jej właściwości we wnętrzu poszczególnych faz. Z tego względu takie odgraniczające poszczególne fazy warstwy pośrednie traktowane bywają jako odrębna faza powierzchniowa.

2. Reguła faz Gibbsa

Jak wspomniano już wcześniej w każdym opisywanym układzie spotykamy się z różnym stanem zorganizowania materii i w zależności od warunków dana substancja może mieć kilka stanów skupienia. Badania i obserwacje skłoniły do sformułowania wniosku, że czyste substancje nie mogą występować jednocześnie w więcej niż w trzech fazach (stanach skupienia). Amerykański fizyk J. W. Gibbs na drodze teoretycznej wprowadził ogólną regułę (1876 r.) dotyczącą współistnienia poszczególnych faz względem siebie. Określana jest ona jako **reguła faz** i ma zastosowanie zarówno do układów niejednorodnych jak i niejednorodnych. W regule faz występują następujące parametry: f – liczba faz układu, s – liczba składników, z – liczba stopni swobody układu.

Liczba stopni swobody układu jest liczbą parametrów intensywnych, które można niezależnie zmieniać nie powodując zmiany liczby faz układu i nie naruszając trwale stanu równowagi w układzie. Na przykład w jednofazowym układzie, jaki stanowi gaz jednorodny, można zmieniać niezależnie dwa parametry intensywne układu (ciśnienie (p) i temperaturę (t)), nie powodując zmiany liczby faz, ani stanu równowagi w układzie. Jeśli jednak gaz ten ulegnie częściowemu skropleniu to powstanie układ dwufazowy. W takim układzie dwufazowym, np. w przypadku równowagi woda ciekła i para wodna, zmieniać można już tylko jeden z parametrów intensywnych układu, nie powodując zmiany liczby faz stanu równowagi w układzie. W tym wypadku stopień swobody układu wynosi jeden.

Reguła faz Gibbsa ujmuje zależność pomiędzy liczbą składników, liczbą faz i liczbą stopni swobody układu znajdujące się w stanie równowagi:

$$f + z = s + 2 \quad (1)$$

Reguła ta brzmi: *W układzie znajdującym się w stanie równowagi suma liczby faz (f) i liczby stopni swobody (z) jest o 2 większa od liczby składników układu (s).*

Układ wielofazowy i wieloskładnikowy, aby znajdował się w stanie równowagi termodynamicznej powinien spełniać następujące warunki:

- a) temperatury wszystkich faz układu powinny być identyczne
- b) ciśnienia we wszystkich fazach powinny być jednakowe
- c) powinna być identyczna wartość potencjałów chemicznych składników w każdej fazie

Założmy, że $s=1$ (układ jednoskładnikowy), w tym przypadku sprawa liczby faz i liczby stopni swobody układu jest określona, dla $f = 1$, liczba stopni swobody wynosi $z = 2$.

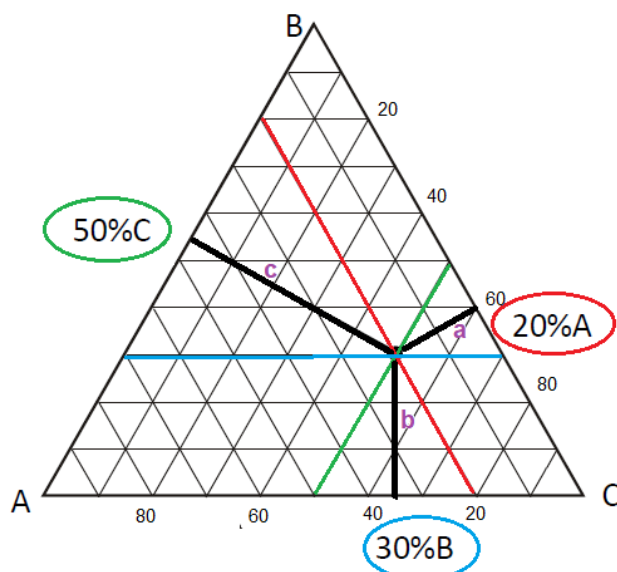
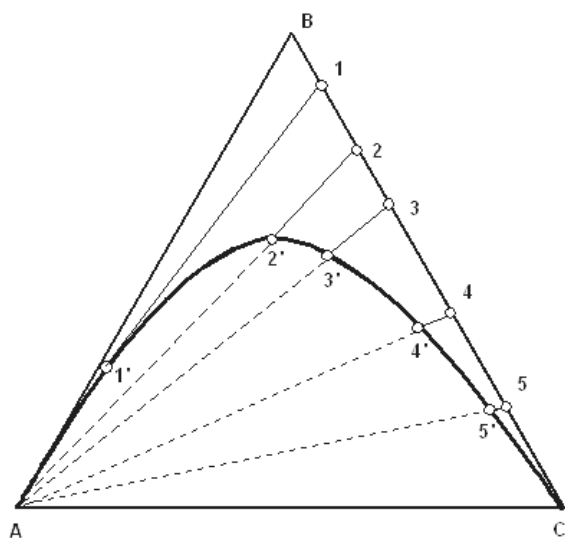
Przykładem może być stan gazowy, w którym jak podano wyżej, możemy zmieniać bez naruszenia stanu równowagi dwa parametry intensywne układu: temperaturę i ciśnienie.

Dla równowagi wody ciekłej i pary wodnej, tzn. gdy $f = 2$, z równania podanego wyżej wynika, że $z = 1$. Układ ma jeden stopień swobody. Stan fizyczny układu jest tu określony przez podanie jednego parametru intensywnego: temperatury lub ciśnienia. Bez naruszenia stanu równowagi można zmienić tylko jeden z podanych parametrów intensywnych.

Dla $s = 1$, a $f = 3$, z równania reguły faz Gibbsa wynika, że $z = 0$. Przykładem tego przypadku może być występowanie w równowadze wody stałej (lodu), wody ciekłej i pary wodnej. Współistnienie takie możliwe jest, jak to wynika z reguły faz, w jednej tylko temperaturze i pod jednym tylko ściśle określonym ciśnieniem mianowicie w temperaturze $0,0075^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem 612 Pa. Warunki te określają tzw. *punkt potrójny wody*. Należy podkreślić różnicę pomiędzy definicją punktu potrójnego, a definicją 0°C . W temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1013 hPa istnieje równowaga wody ciekłej i lodu, czyli współistnieją dwie fazy.

3. Trójkątny diagram stężeń Gibbsa

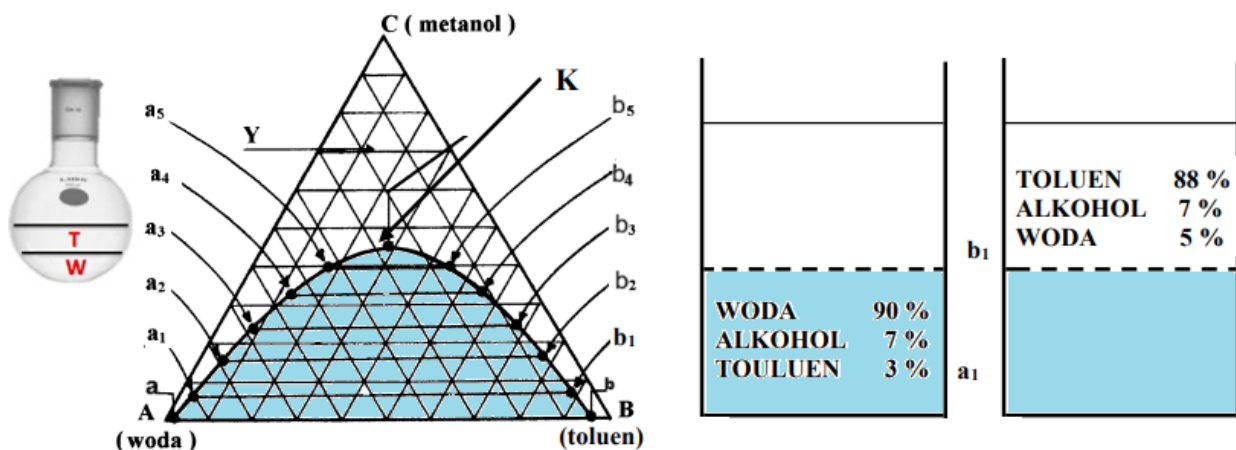
Opis równowag w układach trójskładnikowych wymaga stosowania wykresów przestrzennych. Skład mieszanin podaje się najczęściej za pomocą trójkąta stężeń Gibbsa, jak pokazano na rysunku poniżej. Taki wykres może przykładowo przedstawiać wzajemną rozpuszczalność trzech cieczy, przy czym dwa składniki mieszają się ograniczenie (tutaj składniki A i C).



Trójkąt Gibbsa jest trójkątem równobocznym, którego trzy wierzchołki odpowiadają czystemu składnikowi A, B, C (100% składnika); boki układom dwuskładnikowym A-B, B-C, A-C, a cała powierzchnia układowi trójskładnikowemu A-B-C. Punkty 1, 2, 3, 4, 5 na boku B-C trójkąta wyznaczają składy procentowe mieszanin dwuskładnikowych składających się np. z benzenu i metanolu. Punkty 1, 2, 3, 4, 5 wewnątrz trójkąta wyznaczają skład mieszanin trójskładnikowych po dodaniu do mieszaniny dwuskładnikowej trzeciego składnika A (np. wody). Aby wyznaczyć skład mieszaniny odpowiadającej takiemu punktowi trójskładnikowemu, wystawiamy z tego punktu odcinki prostopadłe do boków trójkąta, np. odcinki **a**, **b**, i **c** (w trójkącie po prawej stronie).

Suma tych odcinków jest równa wysokości trójkąta, odpowiada całości mieszaniny **100 %**. Zawartość każdego ze składników mieszaniny jest równa długości odcinka prostopadłego do boku trójkąta przeciwnego do odpowiedniego wierzchołka. Wierzchołek stanowi 100% zawartości danego składnika, a znajdująca się naprzeciw niego podstawa stanowi 0 %. Tak więc odcinek „a” odpowiada składnikowi gdzie zawartość **A= 20 %**, „b” $\rightarrow$ **B = 30%**, „c” $\rightarrow$ **C = 50 %**.

W mieszaninie trzech cieczy, gdzie przynajmniej dwie spośród nich nie mieszają się wzajemnie możemy określać kiedy będzie tworzyć się układ jednofazowy lub dwufazowy. Przykładem takim może być mieszanina wody z toluenem, które tylko w minimalnym stopniu rozpuszczają się wzajemnie (punkty a lub b) i zwykle po ich zmieszaniu mamy dwie oddzielne fazy. Natomiast alkohol będzie rozpuszczał się zarówno w wodzie, jak i w toluenie i przy ich dodawaniu alkoholu do toluenu lub wody zawsze będzie to układ jednofazowy. Jak pokazano na rycinie poniżej w układach trójskładnikowych, w których dominuje jeden składnik (woda –a₁ lub toluen - b₁) wystarczy niewielki dodatek alkoholu (ok. 7%) aby początkowo istniejący dwufazowy układ stawał się jednorodny. W miarę coraz bardziej zbliżonej zawartości obu składników, ilość dodawanego alkoholu, który rozpuści się nie doprowadzając do powstania dwóch odrębnych faz będzie coraz większa, co obrazują kolejne punkty a₂, a₃ itd. (lub b₂, b₃..). Po przekroczeniu odpowiedniej ilości alkoholu (punkt K) zawsze będziemy mieli do czynienia z układem jednorodnym (jednofazowym) niezależnie od zawartości toluenu i wody. Punkt K jest to tzw. *punkt krytyczny* – powyżej którego trójskładnikowy układ zawsze jest jednorodny (jednofazowy).



Punkty w których dochodzi do powstania/zaniku dwóch odrębnych faz możemy połączyć uzyskując krzywą tzw. *binoidę*, która dzieli obszar trójkąta na dwie części. Obszar znajdujący się pod krzywą binoidalną odpowiada układom trójskładnikowym i dwufazowym, a obszar znajdujący się nad binoidą układom trójskładnikowym i jednofazowym. Przebieg krzywej binoidalnej wyznacza się empirycznie (doświadczalnie), co ma praktyczne zastosowanie w analizie substancji leczniczych, kosmetycznych czy żywności. Określenie krytycznych temperatur mieszalności czy

wzajemnej rozpuszczalności cieczy pozwala na odpowiedni dobór warunków w procesie produkcji i uzyskiwania leków, kosmetyków czy niektórych produktów spożywczych.

4. Prawo podziału Nernsta

Jeżeli do dwóch nie mieszających się ze sobą cieczy dodamy trzeci składnik, który rozpuszcza się w każdej z nich, to wówczas nastąpi podział tego składnika między obie ciecze. **W stanie równowagi w takim układzie stosunek stężeń składnika rozpuszczonego w obydwu fazach ciekłych jest wielkością stałą niezależnie od ilości substancji i ilości cieczy w badanym układzie.** Zależność tą zwaną prawem Nernsta opisuje równanie:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = k \quad (2)$$

gdzie:

c_I i c_{II} - stężenia molowe dodanego składnika w obu rozpuszczalnikach.

k - tzw. współczynnik podziału.

W bardziej precyzyjnym brzmieniu prawo Nernsta powinno się definiować następująco:

W stałej temperaturze stosunek aktywności dodawanego do układu składnika w obu fazach jest wielkością stałą. Słowo stężenie zastępujemy słowem aktywność.

Wzór $k = \frac{C_I}{C_{II}}$ jest słuszny dla układów w których substancja rozpuszczona nie dysocjuje i nie asocjuje w obydwu nie mieszających się rozpuszczalnikach.

Jeżeli substancja rozpuszczona dysocjuje na dwa jony w cieczy I to

$$\frac{C_I^2}{C_{II}} = k \quad (3)$$

Jeżeli asocjuje lub dysocjuje któryś ze składników to równanie jest następujące

$$\frac{\sqrt[n]{C_I}}{C_{II}(1-\alpha)} = k \quad (4)$$

gdzie:

α - stopień dysocjacji składnika trzeciego w II rozpuszczalniku

n - liczba cząsteczek składnika trzeciego asocjujących w I rozpuszczalniku.

Znajomość wartości współczynnika podziału jakiejś substancji pomiędzy dwie niemieszające się ciecze stanowi podstawę ekstrakcji. Proces ekstrakcji jest bardzo często stosowany w analizie, preparatyce organicznej, w technologii leku, do wyodrębniania substancji

czynnych z surowców roślinnych i zwierzęcych. Proces ten jest stosowany zarówno w celu izolacji określonego związku chemicznego z określonej mieszaniny, jak również w celu usunięcia składników przeszkadzających w analizie końcowej. Może być również wykorzystywany do wzbogacenia, czyli zateżenia i uzyskania znacznie wyższego stężenia oznaczanego związku – co pozwala na jego identyfikację, bądź też wyodrębnienie w większej ilości.

Przykład takiego postępowania możemy omówić stosując roztwór wodny zawierający fenol, który będziemy chcieli wyekstrahować. W tym celu do tego roztworu wprowadza się rozpuszczalnik nie mieszający się z wodą (np. eter), ale dobrze rozpuszczający fenol. Dzięki wytrząsaniu fenol może podzielić się pomiędzy fazę wodną i eterową. Po wytrząsaniu układ pozostawia się na chwilę w spokoju, aby został osiągnięty stan równowagi. Pojawiają się dwie warstwy: dolna wodna i górna eterowa, w których fenol ulega podziałowi między eter i wodę (współczynnik podziału określa że stężenie w warstwie eterowej będzie wyższe niż w wodnej). Po rozdzieleniu można warstwę wodną wylać z rozdzielacza, a warstwę eterową podać odparowaniu – finalnie uzyskamy wyekstrahowany z wody fenol. Do całkowitego usunięcia substancji A z jakiegoś roztworu B nie wystarczy pojedyncza ekstrakcja. Proces ekstrakcji należy powtarzać kilkakrotnie. Po n ekstrakcjach przy użyciu za każdym razem $v \text{ cm}^3$ rozpuszczalnika, ilość pozostałej w roztworze B substancji A będzie równa:

$$m_n = m_o \left(\frac{kV}{kV + v} \right)^n \quad (5)$$

m_o - ilość g substancji A, którą ekstrahujemy

V - objętość roztworu z którego ekstrahujemy

k - współczynnik podziału

m_n - ilość pozostałej w roztworze substancji A po n ekstrakcjach

v - objętość rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji.

Z równania (5) wynika, że o wydajności ekstrakcji decyduje

- 1) wartość współczynnika podziału k , im większy tym lepiej.
- 2) wartość v (użyta objętość rozpuszczalnika do ekstrakcji)
- 3) liczba powtórzeń ekstrakcji (n)

Po dokładnej analizie tego równania dochodzi się do wniosku, że bardziej celowe jest przeprowadzenie większej liczby ekstrakcji mniejszymi porcjami rozpuszczalnika, niż odwrotnie raz a dużą porcją.

Wynikający z prawa podziału Nernsta współczynnik podziału danej substancji pomiędzy fazami organiczną i wodną jest określa **lipofilowość** substancji, czyli powinowactwo cząsteczki do fazy organicznej, a tym samym skłonność do rozpuszczania w tłuszczach, olejach i rozpuszczalnikach niepolarnych. Dla wielu substancji czynnych biologicznie, jak np.: leki,

trucizny, kosmetyki, używki, środki ochrony roślin, konserwanty będące w żywności czy inne ksenobiotyki (substancje chemiczne obce dla organizmów żywych, celowo produkowane przez nasze społeczeństwo) jest to niezwykle istotne. Istnieje ścisła zależność między współczynnikiem podziału i aktywnością biologiczną związków chemicznych. Rozpuszczalność w lipidach określa dla wszystkich związków biologicznie czynnych zdolność wnikania do błony plazmatycznej oraz podział pomiędzy płyny zewnątrzkomórkowe i wewnątrz komórki. Im łatwiej rozpuszczalny jest jakiś lek w tłuszczach tym szybciej przenika do bogatych w lipidy komórek i szybciej osiąga w nich duże stężenia.

Teoria Meyer'a i Overtona (1901) zakłada, że działanie narkotyczne jakiegoś związku zależy od wielkości jego współczynnika podziału pomiędzy fazą lipidową i wodą. Pokazuje to tabela

Narkotyk	współczynnik podziału: alkohol olejowy / woda	wyliczone stężenie narkotyczne kmol/m ³ lipidu
alkohol etylowy	0,10	0,033
alkohol propylowy	0,35	0,038
alkohol n - butylowy	0,65	0,02
amid kwasu walerian.	0,30	0,021
fenyldwumetylopirazon	0,30	0,021
Amidopiryna	1,30	0,039
Benzamid	2,50	0,033
kwas dwuallilobarbiturowy	2,40	0,024
salicylamid	5,90	0,021
kwas fenyloetylobarbiturowy	5,90	0,048
o-nitroanilina	14,00	0,035
tymol	950,00	0,045

Współczynnik podziału dla niezdysocjowanych, ale rozpuszczalnych w lipidach cząsteczek leków wpływa również na ich wchłanianie z przewodu pokarmowego. I tak np. w kwaśnym środowisku w żołądku dobrze się wchłaniają substancje będące słabymi kwasami. W tych warunkach są niezdysocjowane, nie mają ładunku i łatwo penetrują błony lipidowe. Z kolei w dwunastnicy w alkalicznym pH lepiej się wchłaniają substancje o charakterze słabych zasad.

Według prawa podziału Nernsta przebiega także proces kumulacji leków i trucizn w tkance tłuszczowej. Tu można przywołać przykład DDT (dichlorodifenylotrichloroetan, środek owadobójczy znany pod nazwą Azotox). DDT nie rozpuszcza się w H₂O, ale rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych (w eterze, acetonie, tłuszczach itp.). Przenika do układu nerwowego owada powodując jego śmierć. Początkowo uznawano, że jest on nieszkodliwy dla ssaków i ptaków. Jednak jak się to zbyt późno okazało DDT rozpylany na polach akumulował się

w chloroplastach, a następnie z racji tego że rośliny były potem spożywane przez zwierzęta to dostawał się także i do ich organizmów, gdzie kumulował się w tkance tłuszczowej. Już w latach 70-tych XX wieku niektóre kraje ograniczyły stosowanie DDT (w Polsce wprowadzono zakaz stosowania w 1976 r), a pod koniec lat 80-tych XX-wieku niemal na całym świecie (nadal jest jednak dopuszczony do stosowania w Indiach i Korei Północnej). Szacuje się, że stosowanie DDT przyczyniło się do ograniczenia populacji wielu ptaków drapieżnych, a także mógł wpływać na zdrowie człowieka. Pomimo, że DDT nie jest już stosowane od dawna to w 2005 roku, w badaniach przeprowadzonych przez *Centers for Disease Control and Prevention* (publiczna agencja zdrowia CDC w USA) w niemal wszystkich próbkach krwi pobranych od ludzi wykryto DDT. Były one znacznie niższe niż 20 lat wcześniej, nie mniej jednak badania żywności na całym świecie ciągle jeszcze wykrywają nieznaczną zawartość DDT w produktach spożywczych.

5. Ekstrakcja

Ekstrakcja polega na wyodrębnieniu określonej substancji z roztworu rozcieńczonego i często wieloskładnikowego poprzez przeprowadzenie jej do innego rozpuszczalnika.

W praktyce ciecze stosowane do ekstrakcji wykazują częściową wzajemną rozpuszczalność i każda z warstw jest roztworem trójskładnikowym. Mieszanina wyjściowa, złożona z rozpuszczalnika pierwotnego A i substancji rozpuszczonej B, nosi nazwę **surówki**. Rozpuszczalnik wtórny C określa się jako **ekstrahent**. Warstwa z ilościową przewagą pierwotnego składnika nazywana jest rafinatem. Warstwa zawierająca głównie rozpuszczalnik wtórny nosi nazwę **ekstraktu**.

Efektywność ekstrakcji zależy od współczynnika podziału i od sposobu przeprowadzenia procesu. Większą wydajność procesu uzyskuje się przy wielokrotnym powtarzaniu ekstrakcji małymi porcjami rozpuszczalnika niż w przypadku ekstrakcji jednostopniowej przy użyciu takiej samej ilości rozpuszczalnika. Równanie opisujące ilość substancji ekstrahowanej, która pozostaje w rafinacie po kilku kolejnych ekstrakcjach ma postać

$$m_n = m_o \left(\frac{kV}{kV + v} \right)^n \quad (6)$$

gdzie: n - liczba kolejnych ekstrakcji

m_n - masa substancji ekstrahowanej w rafinacie po n ekstrakcjach

m_o - masa substancji ekstrahowanej w surówce

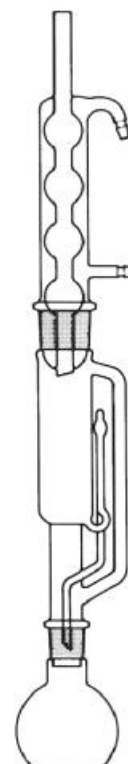
V - objętość surówki

v - objętość rozpuszczalnika ekstrahującego użytego do jednorazowej ekstrakcji

k - współczynnik podziału (stosunek stężenia substancji w roztworze ekstrahowanym do jej stężenia w roztworze ekstrahującym).

Proces ekstrakcji można prowadzić poprzez wytrząsanie w rozdzielaczu. Zamiast stosowania wielokrotnie powtarzanych procesów wytrząsania w rozdzielaczu bardzo często stosuje się tzw. ekstrakcję ciągłą za pomocą specjalnych ekstraktorów. Np. do ekstrahowania substancji z ciał stałych za pomocą odpowiednio dobranego rozpuszczalnika stosuje się aparaty Soxhleta (rys 2).

Pary rozpuszczalnika ogrzewanego do wrzenia skraplają się w chłodnicy i po skropleniu przechodzą do gilzy z materiałem poddawany ekstrakcji. Gdy poziom cieczy w gilzie osiągnie wysokość górnego kolanka rurki przelewowej, ekstrakt przelewa się do kolby. Proces powtarza się wielokrotnie, a wyekstrahowaną substancję gromadzi się w postaci roztworu w użytym rozpuszczalniku.



Ćwiczenie 9A

Ciecze o ograniczonej wzajemnej mieszalności – krzywa rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym.

Celem ćwiczenia jest ustalenie linii granicznej (krzywej binoidalnej) i wyznaczenie izoterm rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym metanol – chloroform - woda w temperaturze pokojowej. Chloroform wykazuje nieznaczną rozpuszczalność w wodzie (w temperaturze 20°C – 0,82 %), za to dość dobrze rozpuszcza się w alkoholu, eterze etylowym czy benzenie i jego pochodnych. W trakcie wykonywania pomiarów należy przygotować 8 mieszanin dwóch cieczy o składzie podanym w tabeli. Następnie każdą z nich miareczkuje się trzecią cieczą do momentu pojawienia się lub zaniku zmętnienia (w zależności od stosowanego układu). Po dodaniu każdej kropli należy zawartość kolbki delikatnie wymieszać. Wyniki zapisać w tabeli.

Tabela 1. Skład roztworów w badanym układzie

Nr próbówki	1	2	3	4	5	6	7	8
Metanol [ml]	3	4	5	6	7	8	9	9,5
Chloroform [ml]	7	6	5	4	3	2	1	0,5
Woda [ml] (miareczkowanie)								

W celu wyznaczenia krzywej binoidalnej po zakończonym miareczkowaniu należy wyznaczyć masę każdego z użytych składników ($m = d \cdot V$) i wyliczyć jego zawartość procentową w każdej z oznaczanych prób.

próba	ciecz A			ciecz B			ciecz C			Suma
	V [ml]	m [g]	%	V [ml]	m [g]	%	V [ml]	m [g]	%	gramów
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										

Przykład obliczeń: gęstość toluenu $d = 0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ gęstość metanolu $d = 0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

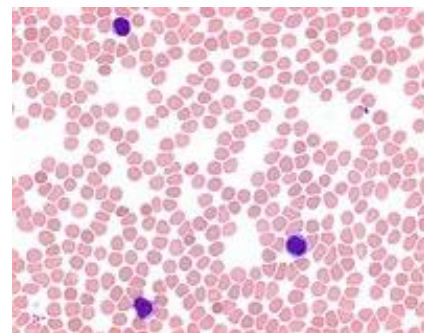
Do probówki zawierającej 2 ml metanolu i 8 ml toluenu dodano 0,6 cm³ wody wobec czego w tej mieszaninie znajduje się: $2 \text{ cm}^3 \cdot 0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 1,6 \text{ g}$ metanolu, $8 \text{ cm}^3 \cdot 0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 6,96 \text{ g}$ toluenu oraz $0,6 \text{ cm}^3$ wody = 0,6 g. Sumaryczna masa mieszaniny wynosi: $1,6 + 6,96 + 0,6 = 9,16 \text{ g}$.

Procentowa zawartość poszczególnych składników mieszaniny wynosi: metanol - 17,47% ($1,6/9,16$), woda - 6,55% ($0,6/9,16$), toluen: 75,98 % ($6,96/9,16$), co sumarycznie powinno dawać 100 %

Ćwiczenie 9B

Wyznaczanie współczynnika podziału błękitu eozyno-metylenowego pomiędzy wodę i benzynę lekką. Wydajność ekstrakcji.

Błękit eozyno-metylenowy stosowany jest jako barwnik w roztworach May Grünwalda, który wykorzystywany jest w diagnostyce m.in. do barwienia rozmazów krwi, co następnie umożliwia ocenę morfologii krwinek białych, czerwonych czy płytek krwi. Wykazuje on właściwości lipofilowe (rozpuszcza się w tłuszczach) i bez problemu przenika przez błony komórkowe i może wiązać się zarówno z elementami o charakterze kwasowym, jak i zasadowym. Przykładowo wybarwia jądra na niebiesko, a cytoplazmę bazofilów i inne struktury o charakterze zasadowym na różowoczerwono (poglądowy wybarwiony rozmaz krwi przedstawiono obok). Standardowo fabrycznie przygotowywane roztwory May-Grunwalda zawierają ok. 0,2-0,25 g barwnika rozpuszczonego w 100 ml metanolu. Celem ćwiczenia jest określenie współczynnika podziału błękitu pomiędzy wodę, a fazę



niepolarną (tłuszczową) oraz określenie wydajności procesu ekstrakcji jednostopniowej i trójstopniowej.

1. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Z podstawowego roztworu wodnego błękitu eozyno-metylenowego zawierającego 50 mg/dm^3 sporządzić roztwory o stężeniach 1 mg/dm^3 , $2,5 \text{ mg/dm}^3$, 5 mg/dm^3 , 10 mg/dm^3 . Zmierzyć absorpcję tych roztworów przy długości fali 650 nm , stosując wodę jako odnośnik. Na papierze milimetrowym wykreślić krzywą wzorcową. Na osi odciętych (x) odłożyć stężenie błękitu eozyno-metylenowego w g/dm^3 , na osi rzędnych (y) - wartość absorpcji.

Sporządzone roztwory błękitu metylenowego, stosowane do pomiarów spektrofotometrycznych jako wzorce, będą wykorzystane w następujących częściach ćwiczenia do badania współczynnika podziału oraz procesu ekstrakcji.

2. Wyznaczanie współczynnika podziału błękitu eozyno-metylenowego pomiędzy benzynę ekstrakcyjną i wodę.

Benzyna ekstrakcyjna (benzyna lekka, eter naftowy) jest mieszaniną izomerów pentanu, heksanu i heptanu, którą uzyskuje się podczas rektyfikacji ropy naftowej. Zawiera ona związki o dość niskiej temperaturze wrzenia, przez co łatwo odparowuje (podobnie jak eter) i stąd powszechnie nazywana jest eterem naftowym (choć nie zawiera związków z grupy eterów) lub benzyną lekką (bo jej gęstość jest znacznie niższa $\sim 0,64\text{-}0,67 \text{ g/cm}^3$ w porównaniu do klasycznej benzyny $0,72\text{-}0,775 \text{ g/cm}^3$).

Posługując się cylindrem sporządzić w rozdzielaczu mieszaninę o następującym składzie:

V (cm^3) barwnika o stęż. 5 mg/dm^3	V (cm^3) benzyny ekstrakcyjnej
30	15

Zawartość rozdzielacza energicznie wstrząsać przez 2-3 minuty, po czym pozostawić na okres 10 minut aby warstwa wodna rozdzieliła się od organicznej i ustaliła się równowaga w rozmieszczeniu barwnika w obu warstwach. Po tym czasie oddzielić warstwę wodną od eterowej i oznaczyć absorpcję roztworu wodnego przy długości fali 650 nm . Znajac absorpcję roztworu, odczytać z krzywej wzorcowej stężenie błękitu metylenowego w warstwie wodnej (c_w). Obliczyć zawartość błękitu eozyno-metylenowego w warstwie eterowej (c_A).

$$C_A = \frac{n_0 - n_w}{V_A} \quad (7)$$

gdzie:

n_0 – początkowa ilość moli błękitu użyta do ekstrakcji ($n = C \cdot V$)

n_w – ilość moli błękitu w warstwie wodnej po ekstrakcji

V_A – objętość warstwy eterowej

Wyniki zestawień w tabeli:

A_{650nm}	$C_w \text{ g/dm}^3$	$C_A \text{ g/dm}^3$	$K = C_A / C_w$

3. Wydajność ekstrakcji

a) ekstrakcja jednostopniowa

Mieszaninę 40 cm³ wodnego roztworu błękitu o stężeniu 10 mg/dm³ i 21 cm³ benzyny lekkiej wytrząsać w rozdzielaczu przez 2 minuty i pozostawić na okres 10 minut. Po tym czasie oddzielić obie warstwy i oznaczyć absorpcję roztworu wodnego. Na podstawie znanej absorpcji odczytać z krzywej wzorcowej stężenie błękitu metylenowego. Z różnicy stężeń - początkowego i po ekstrakcji obliczyć ilości błękitu eozyno-metylenowego w warstwie eterowej/benzynowej.

b) ekstrakcja trójstopniowa

40 cm³ wodnego roztworu błękitu metylenowego o stężeniu 10 mg/dm³ i 7 cm³ benzyny wstrząsać w rozdzielaczu przez 2 minuty i pozostawić na okres 5 minut. Po tym czasie warstwę organiczną oddzielić i zlać do oddzielnego naczynia, a do warstwy wodnej, ponownie dodać nową porcję 7 cm³ benzyny i ekstrahować po raz drugi. Ekstrakcję powtórzyć jeszcze raz, stosując ponownie 7 cm³ benzyny. Po trzech ekstrakcjach oznaczyć stężenie błękitu eozyno-metylenowego w warstwie wodnej i na tej podstawie ustalić stężenie tego związku w benzynie.

Obliczyć i porównać:

1. Wyekstrahowane ilości błękitu metylenowego dla ekstrakcji jedno- i trójstopniowej.
2. Wydajność ekstrakcji jedno i trójstopniowej w/g wzorów:

$$\left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \times 100\% \quad (8)$$

$$\left(1 - \frac{m_3}{m_0}\right) \times 100\% \quad (9)$$

m_0 - początkowa ilość błękitu eozyno-metylenowego w g

m_1 - liczba g błękitu w warstwie wodnej po ekstrakcji jednostopniowej

m_3 - liczba g błękitu w warstwie wodnej po ekstrakcji trójstopniowej.