

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΥΣΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΥΟ ΜΗ ΜΙΓΝΥΟΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Θεωρία

Όταν μία ουσία προστίθεται σε μίγμα δύο μη μιγνυομένων (ή μερικώς μιγνυομένων) διαλυτών στους οποίους διαλύεται, θα κατανεμηθεί όταν αποκατασταθεί ισορροπία σύμφωνα με συγκεκριμένη αναλογία που εξαρτάται από την θερμοκρασία της ισορροπίας.

Η κατανομή της ουσίας και η ισορροπία που ακολουθεί καθορίζεται από την ισότητα των χημικών δυναμικών της ουσίας στους δύο διαλύτες υπό καθορισμένη πίεση και θερμοκρασία, δηλ.,

$$\mu_{s,1} = \mu_{s,2} \quad (1)$$

όπου s συμβολίζει την διαλυόμενη ουσία και 1,2 τα δύο μη μιγνυόμενα υγρά.

Συνεπώς,

$$\mu_{s,1}^0 + RT \ln a_{s,1} = \mu_{s,2}^0 + RT \ln a_{s,2} \quad (2)$$

όπου $\mu_{s,1}^0$, $\mu_{s,2}^0$ το κανονικό χημικό δυναμικό της ουσίας στον διαλύτη 1 και 2 αντίστοιχα που εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία αλλά όχι από το ποσόν της ουσίας, $a_{s,1}$, $a_{s,2}$ η ενεργότητα της ουσίας στον διαλύτη 1 και 2 αντίστοιχα. (Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αυθόρμητη διεργασία προς αποκατάσταση της ισορροπίας οδεύει από την φάση με το μεγαλύτερο χημικό δυναμικό προς το μικρότερο.)

Από την (2) προκύπτει η:

$$\ln \frac{a_{s,1}}{a_{s,2}} = \frac{1}{RT} (\mu_{s,2}^0 - \mu_{s,1}^0) \quad (3)$$

ή

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{a_{s,1}}{a_{s,2}} \quad (4)$$

σχέση ανάλογη με αυτήν που συνδέει την κανονική ελεύθερη ενέργεια Gibbs με την σταθερά αντιδράσεως.

Η κατανομή της ουσίας μεταξύ δύο μη μιγνυομένων υγρών εκφράζεται από τον συντελεστή κατανομής K με την σχέση:

$$K = \frac{a_{s,1}}{a_{s,2}} \quad (5)$$

που αποτελεί τον νόμο κατανομής του Nernst και η σταθερά K ονομάζεται συντελεστής κατανομής.

Συμβατικά, η ενεργότητα της ουσίας στον διαλύτη με την μικρότερη πυκνότητα αποτελεί τον αριθμητή στην σχέση ορισμού του συντελεστή κατανομής.

Σε αραιά διαλύματα οι ενεργότητες προσεγγίζονται από τις συγκεντρώσεις, οπότε η (5) γράφεται :

$$K_c = \frac{c_{i,1}}{c_{i,2}} \quad (6)$$

ενώ στην περίπτωση που οι δύο φάσεις (διαλύτες) κορέννυνται από την προστιθέμενη ουσία, ο συντελεστής κατανομής ισούται προς τον λόγο των διαλυτοτήτων.

Εάν η διαλυμένη ουσία διίσταται στον ένα ή και στους δύο διαλύτες, τότε η μορφή της ουσίας που καθορίζει τον λόγο των συγκεντρώσεων είναι η αρχική.

Παρουσία άλλων διαλυμένων ουσιών η κάθε μία κατανέμεται ως εάν δεν υπήρχαν οι άλλες.

Η απλούστερη περίπτωση μελέτης του συντελεστή κατανομής είναι όταν η ουσία δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια των δύο διαλυτών και διαλύεται πλήρως σ' αυτούς.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα κατανομής ουσίας σε δύο μη μιγνυόμενους διαλύτες είναι η προσθήκη Br_2 στο μίγμα $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$. Εάν αραιό υδατικό διάλυμα Br_2 προστεθεί σε CCl_4 και ανακινηθεί καλώς, η ποσότητα του Br_2 κατανέμεται στους δύο διαλύτες έως ότου τα χημικά δυναμικά του Br_2 στους δύο διαλύτες εξισωθούν και η σχέση (6) μεταξύ των συγκεντρώσεων ικανοποιηθεί.

Παρόμοια περίπτωση είναι αυτή της προσθήκης I_2 σε μίγμα $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ που το ενδιαφέρον της έγκειται στην ύπαρξη της χημικής ισορροπίας :

$$\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$$

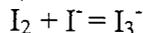
Στον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας της αντιδράσεως συμβάλλει η γνώση του συντελεστή κατανομής που εύκολα υπολογίζεται με ογκομέτρηση δειγμάτων από τις δύο φάσεις λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η αντίδραση αυτή λόγω διαστάσεως του I_2 πραγματοποιείται μόνον στην υδατική φάση.

Πολλά χημικά προβλήματα σχετίζονται με την κατανομή ουσίας σε δύο διαλύτες. Η ύπαρξη σχέσης κατανομής μιας ουσίας μεταξύ δύο διαλυτών συμβάλλει στην αντιμετώπιση βασικών προβλημάτων της οργανικής σύνθεσης, όπως στην εκχύλιση ουσίας από υδατικά διαλύματα για την παραλαβή της με την χρήση κατάλληλου διαλύτη μη διαλυτού με το νερό, π.χ. αιθέρας, τετραχλωράνθρακας, εξάνιο που χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική σύνθεση. Στην περίπτωση αυτή η ποσοτική παραλαβή της ουσίας επιτυγχάνεται με διαδοχικές εκχυλίσεις. Όμως η εξίσωση (6) στις πειραματικές εξισώσεις εκχύλισης και παραλαβής ουσίας στο εργαστήριο δεν ικανοποιείται επειδή η συγκέντρωση της ουσίας είναι αρκετά μεγάλη και τα διαλύματα δεν είναι ιδανικά, ή επειδή τα μόρια της ουσίας μπορεί να διίστανται ή να συζεύγνυνται.

Σημαντική είναι επίσης η κατανομή στην κατανομή φαρμάκων μεταξύ λιπιδίων και υγρών του ανθρώπινου οργανισμού, στις διαδικασίες καθαρισμού, στην χρωματογραφία.

Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας

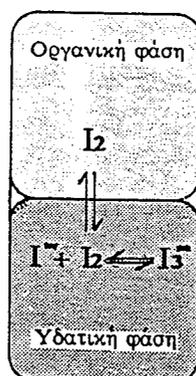
Το I_2 είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό, αλλά διαλύεται εύκολα σε υδατικά διαλύματα KI λόγω του σχηματισμού ιόντων I_3^- σύμφωνα με την ισορροπία:



Η σταθερά ισορροπίας δίνεται από την σχέση :

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad (7)$$

Μία απλή μέθοδος προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας της αντιδράσεως αυτής είναι μέσω του συντελεστή κατανομής του I_2 σε δύο μη μιγνυόμενους διαλύτες δεδομένου ότι το I_2 κατανέμεται στο νερό και στον οργανικό διαλύτη, ενώ τα ιόντα I^- και I_3^- βρίσκονται μόνον στην υδατική στιβάδα και όχι στην οργανική (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση κατανομής ουσίας (I_2) σε δύο φάσεις

Οι συγκεντρώσεις I_2 , I^- και I_3^- στο νερό προσδιορίζονται βάσει της ακόλουθης πορείας:

Από την τιτλοδότηση της στιβάδας του εξανίου βρίσκεται η συγκέντρωση του $[I_2]_E$ στην στιβάδα αυτή. Υπολογίζεται η συγκέντρωση του $[I_2]_W$ στην υδατική στιβάδα από την σχέση:

$$K_c = [I_2]_E / [I_2]_W \quad (8)$$

όπου ο συντελεστής κατανομής K_c έχει ευρεθεί από ιδιαίτερο πείραμα (όπως προαναφέρθηκε, η συγκέντρωση $[I_2]_W$ δεν επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων ιόντων I^- και I_3^-).

Από την τιτλοδότηση της υδατικής στιβάδας (με διάλυμα $Na_2S_2O_3$) υπολογίζεται η συνολική συγκέντρωση που είναι δυνατόν να ογκομετρηθεί (συμβολίζεται ως $\Sigma [I_2]_W$) και αποτελείται από το μοριακό I_2 της υδατικής στιβάδας και το I_3^- :

$$\Sigma [I_2]_W = [I_2]_W + [I_3^-] \quad (9)$$

Από την άλλη πλευρά τα ιόντα I^- που προκύπτουν από την διάσταση του KI σχηματίζουν με το μοριακό I_2 τα ιόντα I_3^- ενώ κάποια παραμένουν «ελεύθερα» υπό την μορφή I^- . Συνεπώς η συγκέντρωση του KI που αρχικά προστίθεται $\Sigma [I^-]$ αποτελείται από το άθροισμα:

$$\Sigma [I^-] = [I^-] + [I_3^-] \quad (10)$$

Από την επίλυση του συστήματος των τριών εξισώσεων (8), (9), (10) βρίσκονται οι τιμές των τριών αγνώστων $\Sigma [I_2]_w$, $[I^-]$, $[I_3^-]$. Σύμφωνα με τις εξισώσεις αυτές η (7) γράφεται:

$$K = \frac{[I_3^-]}{(\Sigma [I^-] - [I_3^-])([I_2]_E / K_c)} \quad (11)$$

Βιβλιογραφία

1. "Experiments in Physical Chemistry", J.M. Wilson, R.J. Newcombe, A.R. Denaro and R.M.W. Rickett. Pergamon Press, London, 1968.
2. "Experiments in Physical Chemistry", D. Shoemaker, C.W. Garland and J. Nibler. Mc Graw Hill, Int. Ed, 5th ed., 1989.

