

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

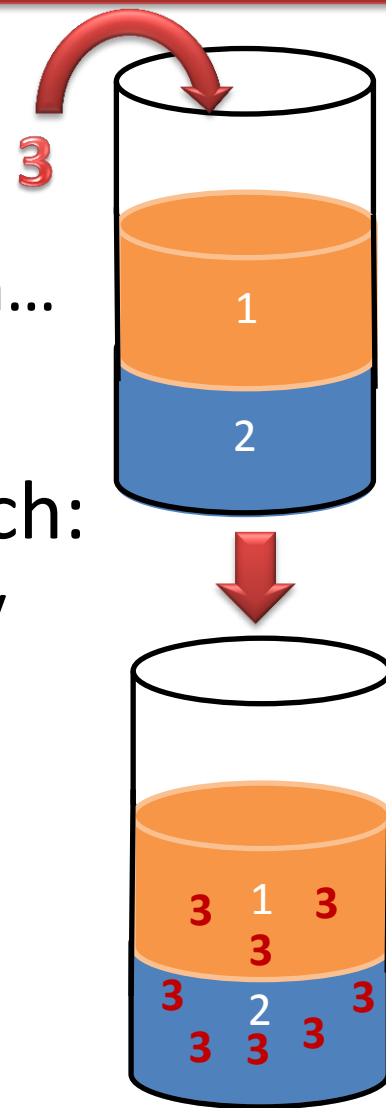
**Równowagi fazowe w układach
wieloskładnikowych - prawo
podziału Nernsta**

Tomasz Lubera

Prawo podziału Nernsta

- Analizowany układ:
 - Ciecze 1 i 2 nie mieszają się ze sobą,
 - Substancja 3 rozpuszcza się w obu cieczach...
 - ... w takiej samej postaci
- W warunkach izotermiczno-izobarycznych:
 - Stosunek aktywności/ułamków molowych/stężeń ($a_{3,1}$ i $a_{3,2}$ / $x_{3,1}$ i $x_{3,2}$ / $c_{3,1}$ i $c_{3,2}$) substancji 3 w cieczach 1 i 2 jest stały:

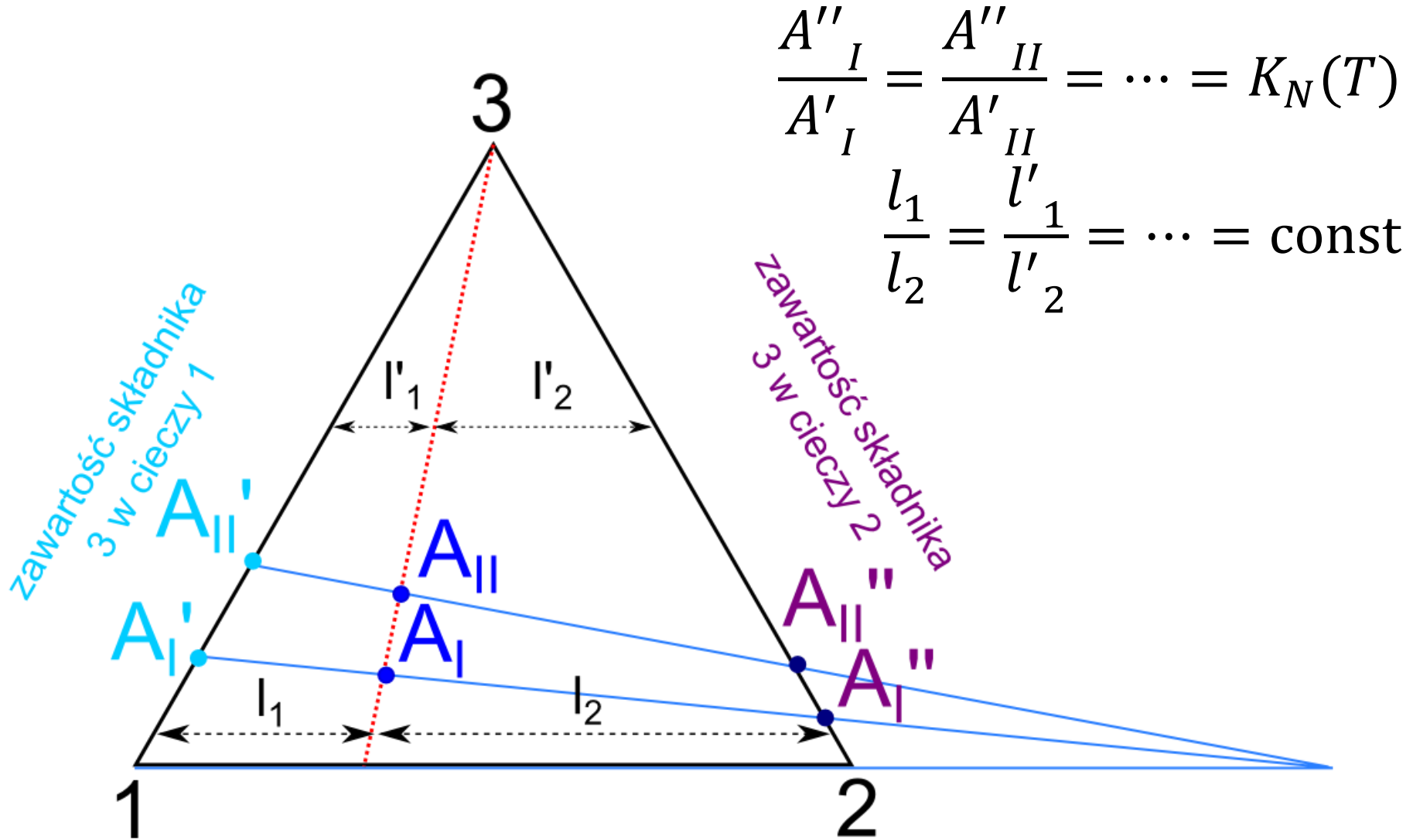
$$\bullet K_N(T) = \frac{a_{3,1}}{a_{3,2}} = \frac{\gamma_{3,1}x_{3,1}}{\gamma_{3,1}x_{3,2}} \cong \frac{x_{3,1}}{x_{3,2}} \cong \frac{c_{3,1}}{c_{3,2}}$$



Wyprowadzenie

- Warunek równowagi w przypadku gdy roztwory substancji 3 w cieczach 1 i 2 możemy traktować jako idealne, rozcieńczone ma postać:
- $\mu_{3,2} + RT \ln x_{3,2} = \mu_{3,1} + RT \ln x_{3,1}$
- $\mu_{3,2} - \mu_{3,1} = RT \ln x_{3,1} - RT \ln x_{3,2}$
- $\frac{\mu_{3,2} - \mu_{3,1}}{RT} = \ln x_{3,1} - \ln x_{3,2} = \ln \frac{x_{3,1}}{x_{3,2}}$
- $\ln \frac{x_{3,1}}{x_{3,2}} = \ln K_N(T) \Rightarrow \frac{x_{3,1}}{x_{3,2}} = K_N(T)$
- $K_N(T)$ – współczynnik podziału Nernsta

Interpretacja

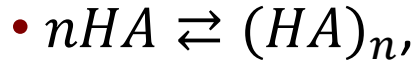


$$\frac{A''_I}{A'_I} = \frac{A''_{II}}{A'_{II}} = \dots = K_N(T)$$

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{l'_1}{l'_2} = \dots = \text{const}$$

Asocjacja

- Asocjacja składnika 3 (cząsteczki HA) w cieczy 1:



- β – ułamek substancji 3 który uległ asocjacji

- $c_{3,1}$ - całkowite (początkowe) stężenie substancji 3 w cieczy 1

- $c_{HA} = (1 - \beta)c_{3,1}$

- $c_{(HA)_n} = \frac{\beta c_{3,1}}{n}$

- Stała równowagi asocjacji:

- $K = \frac{c_{(HA)_n}}{(c_{HA})^n} = \frac{\beta c_{3,1}}{n[(1-\beta)c_{3,1}]^n} \Rightarrow c_{HA} = (1 - \beta)c_{3,1} = \sqrt[n]{\frac{\beta c_{3,1}}{nK}}$

- Współczynnik podziału Nernsta:

- $K_n = \frac{(1-\beta)c_{3,1}}{c_{3,2}} = \frac{n \sqrt[n]{\frac{\beta c_{3,1}}{nK}}}{c_{3,2}} \xrightarrow{\beta \approx 1} \frac{n \sqrt[n]{c_{3,1}}}{c_{3,2}} = \frac{c_{3,1}^{1/n}}{c_{3,2}}$

Dysocjacja

- Dysocjacja składnika 3 (cząsteczki HA) w cieczy 2:
 - $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$,
 - α – stopień dysocjacji substancji 3
 - $c_{3,2}$ - całkowite (początkowe) stężenie substancji 3 w cieczy 2
 - $c_{HA} = (1 - \alpha)c_{3,2}$
 - $c_{A^-} = \alpha c_{3,2}$
- Współczynnik podziału Nernsta:
 - $K_n = \frac{c_{(HA),1}}{c_{(HA),2}} = \frac{c_{3,1}}{(1-\alpha)c_{3,2}}$

Ekstrakcja

- Proces wyodrębniania substancji z mieszaniny poprzez działanie na nią odpowiednią cieczą selektywnie rozpuszczającą pożądany związek
 - Jednostopniowa
 - Wielostopniowa
- Opiera się na prawie Nernsta w postaci:
 - $$K_N(T) = \frac{c_{mg}}{c_{wg}} = \frac{c_{org}}{c_w}$$
 - gdzie indeksy oznaczają fazy: mg – o mniejszej gęstości, wg – o większej gęstości, org - organiczną, w - wodną

Ekstrakcja jednostopniowa

- W stanie równowagi po ekstrakcji z fazy wodnej:

- $c'_{3,w} = \frac{n'_{3,w}}{V_w}$, $c'_{3,org} = \frac{n'_{3,org}}{V_{org}}$,

jeśli oznaczymy $n'_{3,org} = n_{3,w}^0 - n'_{3,w}$ mamy $c'_{3,org} = \frac{n_{3,w}^0 - n'_{3,w}}{V_{org}}$

- $K = \frac{c'_{3,org}}{c'_{3,w}} = \frac{\frac{n_{3,w}^0 - n'_{3,w}}{V_{org}}}{\frac{n'_{3,w}}{V_w}} \Rightarrow K \frac{n'_{3,w}}{V_w} = \frac{n_{3,w}^0 - n'_{3,w}}{V_{org}} \Rightarrow K \frac{n'_{3,w}}{V_w} V_{org} =$

$$n_{3,w}^0 - n'_{3,w} \Rightarrow K \frac{n'_{3,w}}{V_w} V_{org} + n'_{3,w} = n_{3,w}^0 \Rightarrow$$

$$\left(K \frac{V_{org}}{V_w} + 1 \right) n'_{3,w} = n_{3,w}^0 \Rightarrow \left(\frac{KV_{org} + V_w}{V_w} \right) n'_{3,w} = n_{3,w}^0 \Rightarrow$$

$$n'_{3,w} = n_{3,w}^0 \left(\frac{V_w}{KV_{org} + V_w} \right)$$

Ekstrakcja jedno- a wielostopniowa

$$\bullet n'_{3,w} = n_{3,w}^0 \left(\frac{V_w}{KV_{org} + V_w} \right)$$

- ilość moli substancji 3 pozostającej w fazie wodnej po jednostopniowej ekstrakcji fazą organiczną o objętości V_{org}
- Obliczenia dla 2 stopnia (i kolejnych) są identyczne tylko wartość początkowa inna: $n_{3,w}^0 = n'_{3,w}$ ($n_{3,w}^{(n-1)'} = n_{3,w}^{n'}$)
- Dla n' powtórzeń: $n_{3,w}^{n'} = n_{3,w}^0 \left(\frac{V_w}{KV_{org} + V_w} \right)^n$
- ilość moli substancji 3 pozostającej w fazie wodnej po n etapach ekstrakcji fazą organiczną o objętościach V_{org}

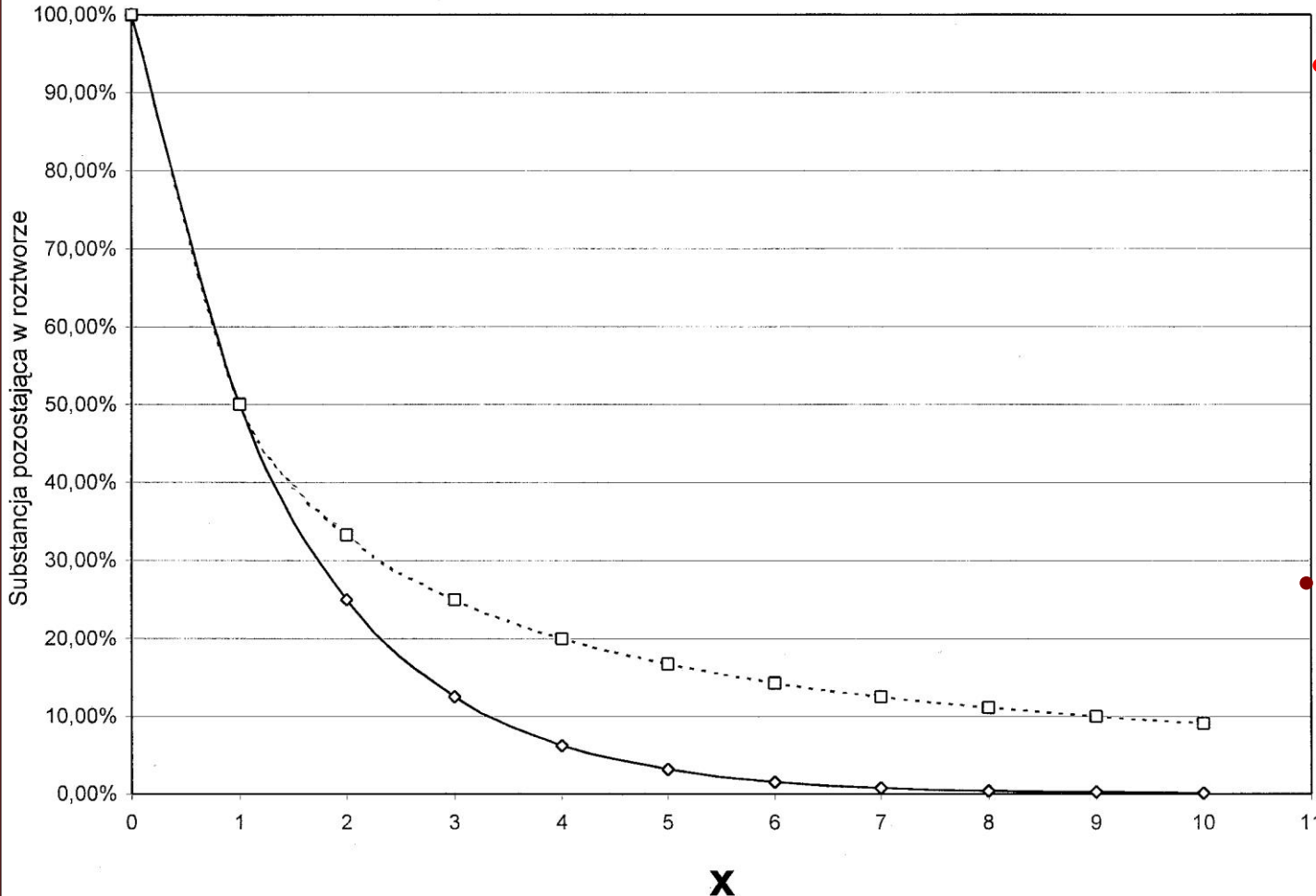


Porównanie wydajności ekstrakcji

Przykładowa ekstrakcja

—◇— x - krotna ekstrakcja
- - - □ - - - Ekstrakcja jedną porcją

• $K = 1$



• Wiele etapów

• $V_{org} = V_w$

• X etapów

• $X=10$

• $n_{3,w}^{x'} = 0,10\%$

• Jeden etap

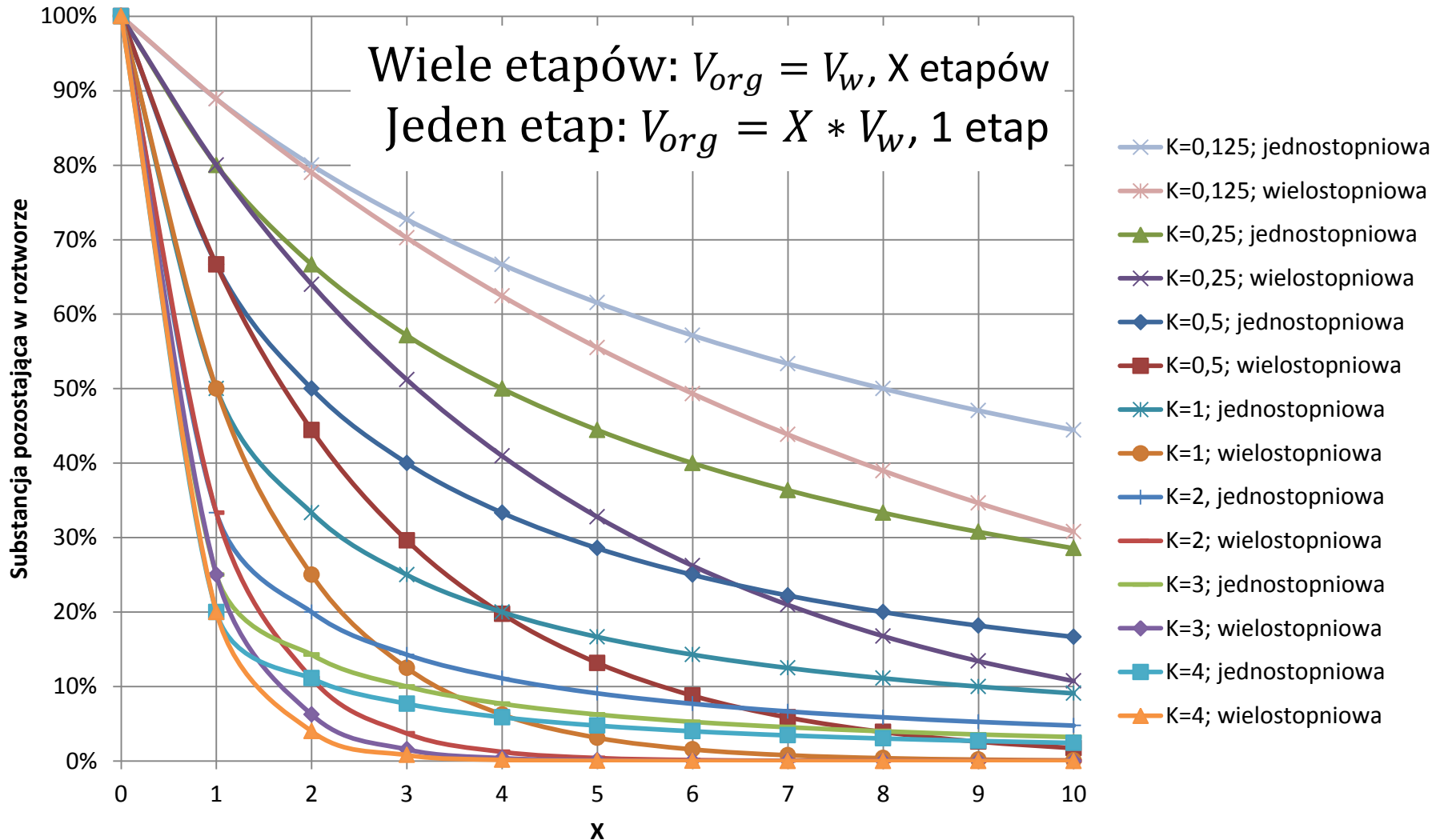
$V_{org} = X * V_w$

• 1 etap

• $X=10$

• $n_{3,w} = 9,09\%$

Porównanie wydajności ekstrakcji



Koniec