

Таралу заңы Таралу коэффициенті

Араласпайтын екі еріткіш арасындағы заттың таралуын зерттеудің үлкен маңызы бар, өйткені экстракциялауды жүргізу үшін бағалы мағлұматтар беріп, сондай-ақ еріген зат пен еріткіш арасында диссоциация, ассоциация немесе басқа да химиялық реакциялардың бар-жоғын көрсетеді.

Егер араласпайтын екі сұйықтыққа олардың екеуіне де еритін үшінші затты қоссақ, онда ол үшінші зат берілген температурада екі сұйықтық арасында белгілі бір ара қатыста таралады /таралу заңы/.

Үшінші заттың 1 ерігіштік концентрациясы- C_1 , ал 2—еріткіштенгі концентрациясы C_2 болсын делік. Онда таралу заңы былай жазылады

$$\frac{C_1}{C_2} = K,$$

бұнда K -таралу коэффициенті, ол тек температураға ғана байланысты, яғни таралатын заттың бастапқы мөлшері өзгергенде K тұрақты болып қалады.

Алайда таралу заңы еритін зат екі еріткіште де бірдей молекулалық күйде, мәселен, жекеленген /мономерлік/ молекулалар түрінде болғанда ғана сақталады.

Н.А.Шилов пен Л.К.Лопинь бірқатар жағдайда таралу заңын

$$\frac{C_1}{(C_2)^n} = K,$$

түрінде өрнектеуге болатынын ашты, бұнда n - тұрақты температура кезіндегі көрсеткіш, ол концентрацияға тәуелсіз және жүйені құрайтын берілген үш компоненттің табиғатымен сипатталады. Егер таралатын зат екі ескерткіште бірдей молекулалық күйде болса, онда $n=1$. Олай болмаған жағдайда бірліктен өзгеше болады. Таралу заңынан ауытқу жүйенің бір фазасында еритін молекулалардың күйі өзгергенде байқалады. Мұндай өзгеріс, мәселен, еріген заттың диссоциациясы немесе ассоциациясы болуы мүмкін.

Бұл кезде әрбір /фазада қабатта/ жай және ассоциацияланған молекулалар немесе иондар, сондай-ақ фазалар арасында күрделі тепе-теңдік орнайды. Демек, заттың араласпайтын екі сұйықтық арасында таралуын зерттеу арқылы еритін заттың қайсыбір еріткіштегі ассоциациялану /димеризация, полимеризация және т.б./ немесе диссоциациялану константасын анықтауға болады. Одан әр түрлі температуралар кезіндегі тепе-теңдіктер константаларын /ассоциациялау, диссоциациялану константаларын/ анықтап, жүйеде жүретін процестердің жылуын / H /, изобаралық потенциалын / G / және энтропиясын / S / табуға болады.

МАҚСАТЫ: ДЗ мен БАЗ –ң екі фаза арасында таралу заңдылықтарын меңгеру; экстракция процесін жүргізуге, таралатын заттың бастапқы және тепе-теңдік концентрацияларын анықтауға, ДЗ-ң екі фаза арасында таралу коэффициентін белгілеуге іс жүзінде дағдылану.

ТАҚЫРЫПТЫҢ НЕГІЗГІ СҰРАҚТАРЫ:

1. Екі өзара ерімейтін сұйықтықтар жүйесіндегі үшінші. Нернст таралу заңы
2. Таралу коэффициенті: анықтамасы, формуласы, термодинамикалық таралу константасы.
3. Экстракция: анықтамасы, негізгі сатылары.
4. Бір еселік экстракция. Бір еселік экстракция нәтижесінде бөлінбеген компонент массасын есептеуге арналған теңдеу.
5. Бөлшектік экстракция. Бөлшектік экстракция нәтижесінде бөлінбеген компонент массасын есептеуге арналған теңдеу.
6. Экстракция процесінің фармацияда қолданылуы.

1-жұмыс. Сірке немесе бензол қышқылының су мен органикалық еріткіш арасында таралу коэффициентін анықтау

Сірке қышқылы суда жақсы ериді де, ал органикалық сұйықтықта /мысалы, бензол, толуол, хлороформ немесе төртхлорлы көміртегінде/ нашар ериді. Бензой қышқылы, керісінше, органикалық еріткішке қарағанда суда нашар ериді. Су мен органикалық еріткіш /оқытушының қалауы бойынша/ таралуын зерттеу екі температурада болуы температурасында /оны жазып алу қажет/ және одан 20С жоғары температурада жүргізіледі.

Приборлар мен ыдыстар: термостат, тығыз жабылатын тығындары бар 150-200 мл-лік төрт колба; бюретка және конус колбалар; 150-200мл-лік бөлгіш воронка, 10 және 25 мл-лік пипеткалар.

Жұмыстар орындау реті: 25,0 мл суда концентрациялары 1,0; 0,5; 0,25; 0,12 г-экв/л сірке (бензол) қышқылының төрт ерітіндісін даярлау . Әрбір ерітіндіні сыйымдылығы 150-200 мл тығыз тығынды колбаға құйып, оған пипеткамен 25,0 мл органикалық еріткіш қосу керек. Концентрациялары шамамен жоғарыда көрсетілгендей бензоин қышқылы ерітінділерін даярлау үшін шамамен 6,3; 1,5 және 0,75г бензой қышқылы өлшендіні сыйымдылығы 150-200 мл тығыз тығыны бар жеке колбаға құйып, оның үстіне 25,0 мл-ден су және органикалық еріткіш құяды. Заттың толық таралу және жүйеде тепе-теңдік орнауы үшін колбаларды 40 мин/ бензой қышқылын алғанда -1сағ. бойы/ шайқайды. Қабаттар бөліну үшін колбаларды 20-25 мин. тыныш қойып бірнеше минуттан кейін сулы қабатты сусыз қабаттан айырады /бөледі/. Осыдан кейін пипеткалармен /5,0 мл-лік/ жоғарғы және төменгі қабаттардан үш-үштен үлгі /проба/ алынады. Үлгі алғанда басқа қабаттан тамшы араласып кетпеуін қадағалау керек. Әрбір қабат үшін жеке пипетка қолданылады. Егер үлгілер қабаттарды бөлмей алынатын болса, онда төменгі қабаттан үлгіні былай алады: жоғарғы тесікті саусақпен жауып /пипетканың/, пипетканы жоғарғы қабаттан төмен өткізеді; бұл кезде жоғарғы қабаттың тамшысы аз да болса пипетканың ұшына жұғады. Осы тамшыны кетіру үшін пипетканың жоғарғы тесігін ашпай, пипетканы қолмен ұстап жылыту керек; сонда ұлғайған ауа тамшыны ығыстырып түсіреді. Егер бұл әдіс нәтиже бермесе, тамшыны жайлап үрлеп түсіру керек.

Тең салмақты деп есептелетін әрбір қабатты үш реттен титрлеп орташа нәтижесін алу керек. Сулы қабатты 0,5 н сілті ерітіндісімен /фенолфталеин қосылған/ титрлеу керек, ал бензоил қышқылын қолданған жағдайда кері титрленген дұрыс, өйткені бензоил қышқылының судағы концентрациясы өте аз.

Органикалық қабаттын үлгілер алмұрт резеңке /груша/ алынады да /ауызбен соруға болмайды/ сірке қышқылын алған жағдайда – кері титрлеу, бензоин қышқылын қолданғанда тура (0,5 н NaOH) ерітіндісімен титрлеу әдісімен титрлейді. Кері титрлеу үшін үлгіге пипеткамен 12,5 мл 0,02 н NaOH ерітіндісі мен бірнеше тамшы фенолфталеин қосылады. Қоспаны 1-2 мин бойы қатты сілکیدі, сонда ол малина түске боялуы тиіс (сілтінің артық мөлшерінен). Сілтінің артығын ерітінді түссізденгенше 0,025 н HCl ерітіндісімен қайта титрлейді.

Басқа (бөлменікінен жоғары) температурада да осылай жасайды, тек ерітінділері бар колбаларды термостатқа қойып, оқтын-оқтын араластырып отырады.

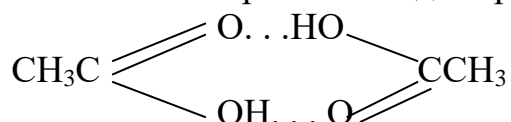
Сулы (органикалық) ортадағы сірке (бензой) қышқылының нормальдығын C_1 мына формула бойынша есептейді:

$$C_1 V_{\text{үлгі}} = C_{\text{сілті}} V_{\text{сілті}}$$

бұнда $V_{\text{үлгі}}$ мен $V_{\text{сілті}}$ – тиісінше үлгі көлемі (10 мл) мен титрлеуге кеткен сілті көлемі; $C_{\text{сілті}}$ – сілтінің нормальдығы (0,5 н).

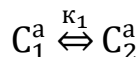
Қышқыл димерлерінің ыдырау реакциясының тепе-теңдік константасын есептеу.

Сірке (бензоин) қышқылы органикалық полюссіз еріткіштерде негізінен сутектік байланыстар есебінен димерлі молекулалар түрінде болады:



Суда сірке (бензоин) қышқылы димерленбейді, өйткені су (поллюсті еріткіш) димерлі молекулаларды үзіп, өзі қышқылмен сулы байланыс түзеді. Ал бұл жұмыста сірке қышқылының (әлсіз электролиттің) суда диссоциациялануын есепке алмауға болады).

Сөйтіп, сулы және органикалық қышқылдың мономерлері арасында тепе-теңдік орнайды:



(индекс “а” мономерлі молекулалар дегенді білдіреді). Тепе-теңдік константасы, $K_1 = \frac{C_2^a}{C_1^a}$ /1/. Ал органикалық еріткіште димерлі (C_2^{aa}) және мономерлі (C_2^a) молекулалар арасында тепе-теңдік орнайды:

$$C_1^{aa} \xrightleftharpoons{K_1} 2C_2^a, \quad K_1 = \frac{(C_2^a)^2}{C_2^{aa}} \quad (2)$$

Органикалық қабатта еріген қышқылды титрлегенде молекулалардың екі формасы да титрленеді, демек:

$$C_2 = C_2^{aa} + 2C_2^a$$

Сулы қабаттағы қышқыл концентрациясы $C_1 = C_1^a$.

Органикалық және сулы қабаттағы қышқыл концентрацияларын бір-біріне бөліп, мына теңдеуді аламыз:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{C_2^{aa} + 2C_2^a}{C_1^a} \quad (3)$$

/1/ және /3/ теңдеулерді бірге шешкенде мына теңдеу шығады:

$$\frac{C_2}{C_1} = K_1 + \frac{2K_1^2}{K_2} \cdot C_1 \quad (4)$$

/4/ теңдеу $\frac{C_2}{C_1}$ мен C_1 арасындағы сызықтық тәуелділігін көрсетеді.

Алдыңғы деректер негізінде сірке (бензой) қышқылының таралуын зерттегенде /4/ теңдеу бойынша график салу керек. Түзудің абцисса осіне қисаю бұрышының тангенсі бойынша қышқылдың органикалық еріткіште димерлену реакциясының тепе-теңдік константасын K_2 (Дұрысырақ айтқанда димерлердің ыдырау реакциясының тепе-теңдік константасы) есептеп шығу керек. K_1 мәні түзудің ордината осінде қиып өтетін кесіндінің ұзындығына тең.

Таралуды екі температурада зерттеп, демек, екі температурада K -ны анықтап, берілген органикалық еріткішке сірке (бензоил) қышқылы димерлерінің ыдырау реакциясының жылуын ΔH , изобаралық-изотермиялық потенциалын ΔG және энтропиясын ΔS есептеп табу керек. ΔH , ΔG^0 және ΔS^0 шамаларын есептеуді әдебиеттен қара, «Химическое равновесие»/.

2-жұмыс. Йодтың сулы және органикалық еріткіш арасында таралу коэффициентін анықтау

Йод суда нашар ериді, алайда органикалық еріткіште /бензол, толуол, ксилол, хлороформ, төртхлорлы көміртегіде және т.б./ жақсы ериді. Йодтың су мен органикалық сұйықтық /оқытушының айтуы бойынша/ арасында таралуын зерттеуді бөлме температурасында /оны жазып қою керек/ және одан 20°C жоғары температурада жүргізу керек. Пайдаланылатын приборлар мен ыдыстар 1-жұмыстағыдай.

Жұмысты орындау реті. Йод кристаллдары келіде майдаланған. Шамамен 0,3; 0,6; 0,9 және 1,2 г төрт өлшендісін /навеска/ өлшеп алу керек. Әрбір өлшендіні тығыз тығыны бар 150-200 мл-лік жеке колбаға салу керек. Әрбір колбаға 20 мл органикалық еріткіш және 100 мл су құйылады.

Осылай дайындалған қоспаларды бір сағат бойы шайқайды. Шайқап болғаннан кейін колбаларды сұйықтар қабатқа бөлінгенше 15-20 мин бойы тыныш қояды. Содан соң колбалардың ішіндегіні бөлгіш воронкаға құйып, сулы қабатты сусыз қабаттан айырып, натрий гипосульфитімен $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /

титрлеу арқылы екі қабаттағы иод концентрациясын анықтайды. Немесе, сулы қабатты сусыз қабаттан айырмай, сулы және органикалық қабаттардан пипеткамен үлгілер алып /1-жұмыста сипатталғандай әдіспен/, титрлейді.

Органикалық қабаттағы иод концентрациясын анықтау үшін пипеткамен 5мл үлгі алып, оны титрлеуге арналған колбаға /ішінде 25 мл дистилденген суы бар/ аударып құйып, крахмал қатысында 0,001н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ерітіндісімен титрлейді. Әрбір ерітіндіні үш реттен титрлеп, орташа нәтижесін алады.

Бөлімдегіден жоғары басқа температурада жұмысты жоғарыдай етіп жүргізеді, тек ерітінділерді термостатқа қою керек.

Органикалық /сулы/ қабаттағы сірке /бензой/ қышқылының нормальдығын C_2 кері титрлеу формуласы бойына есептейді:

$$C_2 = \frac{C_{\text{сіл}} V_{\text{сіл}} + C_{\text{қ}} V_{\text{қ}}}{V_{\text{пр}}}$$

бұнда $C_{\text{сіл}}$ және $V_{\text{сіл}}$ –үлгіге қосылған NaOH ерітіндісінің нормальдығы /0,025н/ мен көлемі /25мл/ $C_{\text{қ}}$ және $V_{\text{қ}}$ -25 мл NaOH үлгі қоспасын титрлеуге жұмсалған HCl ерітіндісінің нормальдығы /0,025 н/ мен көлемі;

$V_{\text{пр}}$ -үлгінің көлемі.

Лаборатория журналына жазу үлгісі:

Жұмыстың аты ...

Таралатын зат және еріткіштер...

Тәжірибенің температурасы... °С.

Таралатын заттың концентрациясы, н	Сулы қабат				Сулы қабатта таралатын заттың нормальдығы, C_1	Орг.қабат				Органикалық қабатта таралатын заттың нормальдығы, C_2	Таралу коэффициенті	
	Бірінші титрлеу	Екінші титрлеу	Үшінші титрлеу	Орташа		Титрлеуге кеткен сілті (немесе бензой қышқылы үшін тұз қышқылы мөлшері,мл)	Титрлеуге кеткен тұз қышқылы /немесе бензой қышқылы үшін сілті/ мөлшері, мл	Бірінші титрлеу	Екінші титрлеу			Үшінші титрлеу
1												
0,5												
0,25												
0,12												

Лаборатория журналына жазу үлгісі:

Жұмыстың аты...

Таралатын зат-иод, еріткіштер...
Тәжірибенің температурасы... °С

Иодтың бастапқы мөлшері, г	Сулы қабат				Сулы қабатта таралатын заттың нормальдығы, С ₁	Орг.қабат				Сусыз қабаттағы иодтың мөлшері, С ₂	Таралу коэффициенті
	Титрлеуге кеткен 0,001н гипосульфит мөлшері, мл					Титрлеуге кеткен 0,05 н гипосульфит мөлшері, мл					
	Бірінші титрлеу	Екінші титрлеу	Үшінші титрлеу	Орташа		Бірінші титрлеу	Екінші титрлеу	Үшінші титрлеу	Орташа		
1 0,5 0,25 0,12											

Жалпы жағдайда еріген заттың молекулалық күйі /молекулалық салмағы/ екі еріткіште де бірдей болатынын алдын ала болжау қиын, сондықтан Шилов формуласын пайдалану керек:

$$\frac{C_1}{(C_2)^n} = K$$

К шамасын есептеу үшін С₁ және С₂ – нің тепе – теңдік концентрациясы мен n мәнін білу керек. Иод концентрациясын мына формуламен есептейді:

$$CV_{\text{пр}} = NV$$

бұнда V_{пр}-үлгі көлемі, N- гипосульфиттің нормальдығы, V-титрлеуге кеткен гипосульфит ерітіндісінің көлемі. Шилов теңдеуін логарифмдеп, мынаны аламыз:

$$\lg C_2 = n \lg C_1 + \lg K$$

Бұл теңдеу lg C₂ мен lg C₁ арасындағы сызықтық тәуелділікті береді. Иодтың су мен органикалық еріткіш арасында таралуын зеттегенде алынған деректер негізінен график сызып, lg C₂=f(lg C₁) координаттарында қисаю бұрышы таңгенсі n-ге тең түзу аламыз. С₂, С₁ және n мәндерін ала отырып, барлық төрт қоспа үшін таралу коэффициентін есептеп тауып, орташа мәнін алу керек.

БАҚЫЛАУ:

Есептер:

1. Көлемі 2л болатын сулы ерітінді құрамында массасы 0,02 г йод бар. Иодтың күкіртті көміртек пен су арасында таралу коэффициенті 598,80 тең. Көлемі 100

- мл болатын күкіртті көміртекпен экстракциядан кейін сулы ерітіндіде иодтың қандай мөлшері қалады: а) CS_2 бүкіл көлемімен бір еселік экстракциядан кейін; б) 20 мл көлемдік порциямен CS_2 бес еселік экстракциядан кейін.
2. 100 мл көлемдік порциямен күкіртті көміртекпен экстракциялаудан кейін концентрациясы 0,1 г/л болатын 4 л сулы ерітіндіден 99 % иодты бөліп алу үшін неше рет экстракцияны жүргізу қажет? $K_d = 59,0$.
3. 1 л өндірістік сұйықтықтан 0,3 л этилацетатпен 0,5 г пенициллинді бір еселік және үш еселік экстракциядан бөліп алудың толықтығын салыстырыңыз. Пенициллиннің этилацетат пен сулы ортада таралу коэффициенті 25 – ке тең. Активтілік константасын бірлікке тең деп алуға болады.
4. 5 г синтезделген органикалық затты 1 л суда еріген. Осы қосылыстың 50 мл эфирмен бір рет экстракцияланған массасын табыңыз (эфирдің 25 мл -лік порциямен 2 рет). Бөлме температурасында заттың эфир мен су арасында таралу коэффициенті 40-қа тең.
5. Заттың эфир мен су арасында таралу коэффициенті 5-ке тең. Құрамында 10 г зат 500 мл суда еріген ерітіндіне көлемі 100 мл эфирмен өдейді. Берілген шамалардың қайсысы: 2,5; 5,0; 7,5; 12,5 г – судан экстракцияланған А затының массасына сәйкес келеді?

Сұрақтар:

1. Эквиваленттер заңы және одан шығатын салдарды еске түсіріңіз.
2. Қышқылдық-негіздік титрлеуде эквиваленттік нүктені қалай анықтайды?
3. Химиялық тепе-теңдік ұғымының мәні неде?
4. Химиялық потенциал деген не?
5. Таралу заңының қорытындысы фазалық тепе-теңдіктің қандай шартына негізделген?
6. Таралу коэффициентіне қандай факторлар әсер етеді? Таралу заңының физикалық мәні неде?
7. Нернст таралу заңы қандай жағдайларда орындалады?
8. Экстракция деген не?
9. Бір еселік және бөлшектік экстракция үшін теңдеуді қорытып шығарыңыз. Әрбір шаманың өлшем бірлігін көрсетіңіз.
10. Қандай экстракция тиімді: бір еселік немесе бөлшектік?
11. Экстракция процесі фармацияда қандай мақсатта қолданылады?
12. Таралу заңы дәрілік препараттардың биологиялық үйлесімділігін зерттеуге қалай көмектеседі?
13. Қандай себептермен таралу заңынан ауытқулар байқалады?
14. Заттың араласпайтын екі сұйықтық арасында таралуының қандай практикалық және теориялық маңызы бар?
15. Сірке немесе бензой қышқылының су мен органикалық еріткіш арасында таралуын зерттеуден қандай қорытындылар шығады:
 - а) неліктен таралу коэффициентінің шамасы тұрақты емес?
 - ә) неліктен тәжірибе екі температурада жүргізіледі?

б) қышқылдың димерлері ыдырау реакциясының және шамалары мен таңбалары нені білдіреді?

18. Йодтың су мен органикалық еріткіш арасында таралуын зерттегенде табылған п /Шилов теңдеуінде/ мәніне сүйеніп, қандай қорытынды жасауға болады?

Әдебиеттер:

1.Я.И.Герасимов. Курс физической химии, т.1, изд. “Химия”. 1963.гл.VI,9,10.

2.М.В.Товбин.Физическая химия, изд “Химия”, 1975, гл.10, 268-269 б.

3.В.А.Киреев. Курс физической химии, изд. “Химия”, 1975.400-401 б.

4.Практикум по физической химии, под.ред. С.В.Горбачева.М.”Высшая школа”, 1974, 211-214, 219-223 б.