

LEGEA DE DISTRIBUȚIE

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea coeficientului de distribuție a acidului acetic între apă și acetat de etil.

2. NOȚIUNI TEORETICE

Dacă într-un sistem de două lichide nemiscibile sau parțial miscibile se adaugă o a treia substanță solubilă în cele două lichide, această substanță se distribuie între cele două lichide într-o anumită proporție.

Varianța sistemului rezultă din legea fazelor

$$v = c - f + 2 \quad (1)$$

unde v - numărul de grade de libertate (variabile), c - numărul de componenți și f - numărul de faze.

În cazul unui sistem de trei componenți în care apar două faze, numărul de variabile care trebuie cunoscute pentru definirea sistemului este

$$v = c - f + 2 = 3 - 2 + 2 = 3 \quad (1')$$

de unde rezultă că, la temperatură și presiune fixate, o singură variabilă determină compoziția întregului sistem. Astfel, dacă la o anumită temperatură este cunoscută concentrația într-o fază, concentrația în cealaltă fază poate fi determinată.

Considerând a_A^I și a_A^{II} activitățile la echilibru în cele două faze lichide notate I și II, la temperatură constantă raportul acestor activități este constant și independent de cantitatea de substanță dizolvată, respectiv:

$$\frac{a_A^I}{a_A^{II}} = K \quad (2)$$

Relația (1) constituie *legea de distribuție* sau de repartitie a lui Nernst. Constanta K se numește *coeficient de repartitie* sau *coeficient de distribuție* și nu depinde de prezența altor substanțe dizolvate.

În cazul soluțiilor diluate legea de distribuție devine:

$$\frac{c_A^I}{c_A^{II}} = K \quad (3)$$

Dacă cele două faze se găsesc într-un contact permanent cu o substanță solidă, la echilibru se obțin soluții saturate. Dacă solubilitățile celor două straturi sunt s_A^I și s_A^{II} , legea

de distribuție se exprimă prin solubilități, astfel:

$$\frac{s_A^I}{s_A^{II}} = K \quad (4)$$

Legea de distribuție, așa cum este exprimată în relațiile (2) și (3), reprezintă o aproximare bazată pe presupunerea unei comportări ideale a soluțiilor și pe ipoteza că substanța dizolvată nu modifică miscibilitatea celor două lichide.

Dar substanța dizolvată poate să prezinte asocieri sau disocieri în unul sau în ambele straturi. Dacă substanța dizolvată A se prezintă în stratul I sub formă de molecule asociate A_m (agregate conținând în medie câte m molecule de monomer A), iar în stratul II sub formă de molecule asociate A_n , distribuția corespunde echilibrului



de unde

$$\frac{(c_A^I)^n}{(c_A^{II})^m} = K_c^0 \quad (6)$$

$$\text{sau} \quad \frac{c_A^I}{(c_A^{II})^{m/n}} = K, \quad K = \sqrt[n]{K_c^0} \quad (7)$$

Prin logaritmarea ultimei expresii se obține

$$\ln c_A^I - p \cdot \ln c_A^{II} = \ln K \quad (8)$$

cu notația $p = m/n$.

Folosind această ecuație este posibil calculul coeficientului de distribuție dacă se cunoaște dependența $\ln c_A^I$ în funcție de $\ln c_A^{II}$.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- 4 flacoane cu dop rodat de 200 mL, vas Erlenmayer de 100 mL, 2 cilindri gradati de 50 mL, o pipetă de 5 mL și două pipete de 1 mL, soluții de acid acetic de diferite concentrații.

3.2. MOD DE LUCRU

În cele patru flacoane Erlenmayer se toarnă câte 12,5 mL acetat de etil (măsurati cu cilindrul), 12,5 mL apă distilată (măsurati cu cilindrul) și apoi se adaugă 5 mL soluție acid

acetic (măsurăți cu pipetă potrivită), astfel:

- flaconul 1: 5 mL sol. acid acetic 1 N;
- flaconul 2: 5 mL sol. acid acetic 3 N;
- flaconul 3: 5 mL sol. acid acetic 4 N;
- flaconul 4: 5 mL sol. acid acetic 5 N;

Se astupă flacoanele și după ce se agită energic timp de 15 minute, se lasă în repaus până la separarea completă a celor două faze lichide. Se analizează apoi, pe rând, stratul organic și cel apos în vederea stabilirii concentrației de acid acetic în cele două faze.

Pentru a vedea mai bine straturile, conținutul flaconului se varsă într-un cilindru gradat cu diametru cât mai mic, astfel putându-se extrage cu ușurință câte 1 mL din fiecare strat, ce se titrează apoi cu NaOH 0,1 N în prezență de fenolftaleină. În prealabil se diluează acest volum de 1 mL cu aproximativ 10 mL apă distilată.

Astfel, se analizează succesiv straturile apos și organic pentru cele patru flacoane, rezultând concentrațiile acidului acetic în cele două faze, notate cu c_A^I (stratul apos) și c_A^{II} (stratul organic).

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. flacon	strat apos (inferior)		strat organic (superior)		$\ln c_A^I$	$\ln c_A^{II}$	K
	$V_{\text{NaOH, mL}}$	$c_A^I, \text{ mol/L}$	$V_{\text{NaOH, mL}}$	$c_A^{II}, \text{ mol/L}$			
1							
2							
3							
4							

4.2. Se reprezintă grafic dependența $\ln c_A^I$ în funcție de $\ln c_A^{II}$; din panta dreptei se obține

$p = \frac{m}{n}$, iar din ordonata la origine se obține $\ln K$, de unde se determină coeficientul de distribuție K ;

4.3. Se calculează K prin metoda analitică: pe baza relației (4.7) se calculează K pentru fiecare din cele patru date și se mediază valorile obținute. Pentru aceasta se folosește valoarea p determinată la punctul 4.2;

4.4. Se compară valorile obținute prin cele două metode: grafică și analitică, calculând erori procentuale.

Date din literatură

$$M_{H_2O} = 18,03 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_{H_2O} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{CH_3COOC_2H_5} = 88,11 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_{CH_3COOC_2H_5} = 0,8970 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{CH_3COOH} = 60,05 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_{CH_3COOH} = 1,049 \text{ g/cm}^3$$

5. ÎNTREBĂRI

- 5.1. Cum este utilizat coeficientul de partiție în domeniul farmaceutic? Dați exemple.
- 5.2. Dar în procesul de purificare a produșilor unei reacții (extracția din ingineria chimică)? Dați exemple și imaginați un protocol experimental ce folosește o pâlnie de separare.