

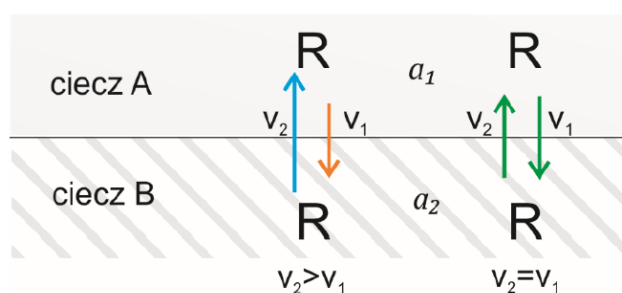
## PRAWO PODZIAŁU NERNSTA

Gdy w stałej temperaturze do układu dwu nie mieszających się ze sobą cieczy wprowadzi się trzeci składnik, rozpuszczający się w obu cieczach, wówczas cząsteczki lub jony tego składnika ulegną podziałowi pomiędzy te dwie fazy. Jest to treść prawa podziału Nernsta. Oznaczmy nie mieszające się ciecze jako A i B, zaś rozpuszczaną substancję jako R (Rys. 1). W opisywanym układzie dodatek R nie może zwiększać wzajemnej mieszalności się A i B. Po dodaniu substancji R do układu, może się ona preferencyjnie rozpuszczać tylko w jednej z cieczy, na przykład w B. W takim przypadku, cząsteczki substancji R zaczną się przemieszczać z cieczy B przez granicę faz do cieczy A. Proces ten będzie się odbywał z określoną szybkością ( $v_2$ ). Część cząsteczek R będzie pokonywać granicę faz w odwrotnym kierunku z prędkością ( $v_1$ ). Szybkość transportu substancji R przez granicę faz będzie wprost proporcjonalna do aktywności (lub dla roztworów rozcieńczonych - do stężenia molowego) R w A i R w B:

$$v_1 = k_1 a_1$$

$$v_2 = k_2 a_2$$

gdzie:  $k_1$  i  $k_2$  są współczynnikami proporcjonalności,  $a_1$  - aktywność substancji R w cieczy A,  $a_2$  - aktywność substancji R w cieczy B (Rys. 1).



Rysunek 1. Schemat ustalania się równowagi w układzie, w którym substancja R ulega podziałowi pomiędzy dwie niemieszające się ze sobą ciecze.

Po dostatecznie długim czasie kontaktu pomiędzy składnikami układu zostanie osiągnięty stan równowagi. Wówczas w układzie tym szybkość „przechodzenia” substancji R z A do B będzie taka sama jak z B do A:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 a_1 = k_2 a_2$$

stąd:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{a_1}{a_2} = K$$

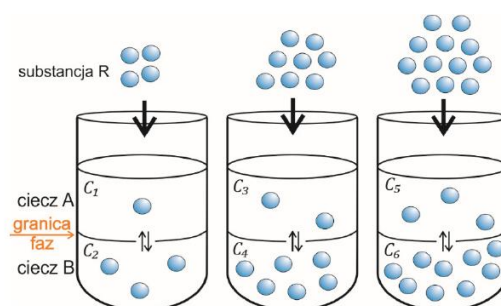
Zgodnie z powyższym wzór Nernsta przybierze postać:

$$K = \frac{a_1}{a_2}$$

gdzie: K - jest stałą podziału nazywaną również współczynnikiem podziału,  $a_1$  i  $a_2$  - są aktywnościami równowagowymi substancji rozpuszczonej w poszczególnych fazach ciekłych odnoszącymi się do tej samej formy R. W równaniu tym aktywności równowagowe substancji rozpuszczonej można zastąpić stężeniami równowagowymi dla roztworów rozcieńczonych:

$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

Równanie to nie oznacza to, że substancja rozpuszczona będzie się dzieliła na równe części pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze. Podział będzie odbywał się zawsze proporcjonalnie do całkowitej ilości substancji rozpuszczonej oraz do jej rozpuszczalności w poszczególnych cieczach. Podział substancji rozpuszczonej pomiędzy ciecze nastąpi niezależnie od jej początkowej ilości.

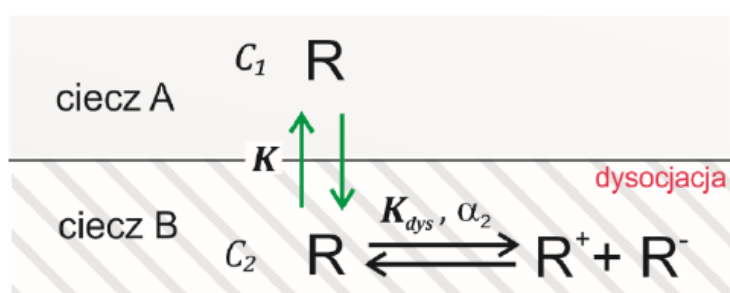


Rysunek 2. Substancja R rozpuszczalna w dwufazowym układzie cieczy A i B

Prawo podziału opisane powyższym równaniem jest słuszne tylko w tych przypadkach, gdy po osiągnięciu przez układ stanu równowagi, substancja rozpuszczona nie zmienia swojego stanu

cząsteczkowego, tj. w obu fazach substancja rozpuszczona musi istnieć w takiej samej formie. Jeżeli w którejś z faz cząsteczki substancji rozpuszczonej ulegają dysocjacji, asocjacji lub gdy stopień dysocjacji w jednej z faz będzie inny niż w drugiej.

Rozpatrzmy teraz sytuację, w której substancja rozpuszczona w układzie dwufazowym (faza nr 1 = roztwór R w A, faza nr 2 = roztwór R w B) ulega w jednej z faz dysocjacji elektrolitycznej. Procesowi takiemu mogą ulegać mocne i słabe elektrolity. Należy przy tym zwrócić uwagę, że mocne elektrolity najczęściej nie spełniają warunku rozpuszczalności w obu fazach. Podziałowi i dysocjacji będą ulegały słabe elektrolity będące solami substancji organicznych



Rysunek 3. Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze z jednoczesną dysocjacją w fazie nr 2.

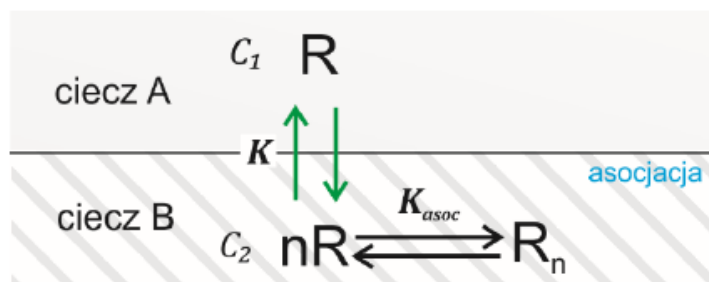
W takim przypadku, w układzie dwufazowym będzie jednocześnie istniało kilka form substancji rozpuszczonej, tj. R niezdysojowane w fazie 1, R niezdysojowane w fazie 2 oraz jony pochodzące z dysocjacji R w fazie 2. Ilości wszystkich form będą ze sobą powiązane. W takim przypadku w równaniu na stałą podziału należy uwzględnić stopień dysocjacji. Przy założeniu, że substancja R dysocjuje na  $R^+$  i  $R^-$  w fazie 2 (Rys. 3) wtedy wartość stałej podziału  $K$  będzie określona równaniem:

$$K = \frac{C_1}{C_2(1 - \alpha_2)}$$

gdzie:  $\alpha_2$  - stopień dysocjacji substancji R w fazie 2 (dolnej).

Również w wypadku, gdy w jednej z faz (np. w fazie 2) zachodzi zjawisko asocjacji cząsteczek substancji rozpuszczonej w układzie dwufazowym będą istniały jej trzy formy:

monomery R w fazie 1, monomery R ( $nR$ ) w fazie 2 oraz asocjaty R (najczęściej dimery,  $R_n$ ) w fazie 2.

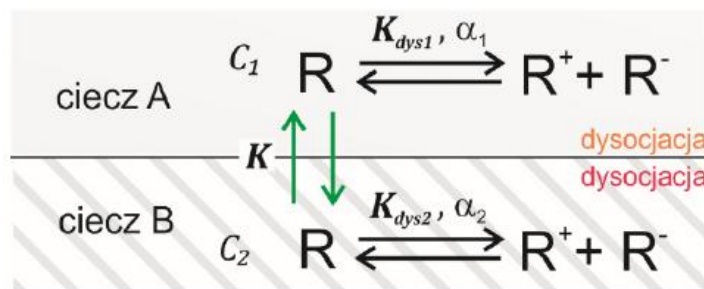


Rysunek 4. Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze z jednoczesną asocjacją w fazie nr 2.

Ponieważ zjawisko asocjacji jest procesem obejmującym wszystkie cząsteczki substancji rozpuszczonej w fazie 2, ilość monomerów w fazie 2 jest zaniedbywalnie mała. Równowaga podziału istnieje pomiędzy monomerami  $R$  w fazie 1, a asocjatyami  $R$  w fazie 2 (Rys. 4). Wówczas, wyrażenie na stałą podziału  $K$  przyjmuje następującą postać:

$$K = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$$

gdzie  $C_1$  - stężenie molowe monomerów  $R$  w fazie 1,  $C_2$  - stężenie molowe asocjatów  $R$  w fazie 2,  $n$  - ilość moli monomerów  $R$  tworzących asocjaty (Rys. 4) lub stosunek średniej masy cząsteczkowej substancji w obu fazach.

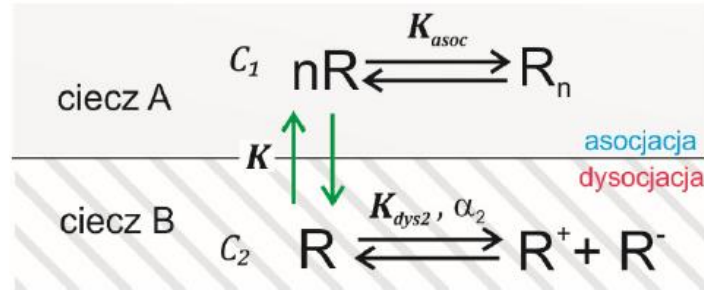


Rysunek 5. Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze z jednoczesną dysocjacją w obu fazach.

Różny stopień dysocjacji substancji rozpuszczonej w obu fazach (Rys. 5) będzie również wymagał uwzględnienia w wyrażeniu na stałą podziału:

$$K = \frac{C_1(1 - \alpha_1)}{C_2(1 - \alpha_2)}$$

Obok wymienionych wyżej przykładów układów, możliwa jest również taka sytuacja, gdy substancja rozpuszczona dysocjuje w fazie 2 (np. wodnej) i asocjuje w fazie 1 (np. toluenowej) (Rys. 6).



Rysunek 6. Podział substancji R pomiędzy dwie nie mieszające się ciecze z asocjacją w fazie nr 1 i dysocjacją w fazie nr 2.

Zazwyczaj w pierwszym etapie asocjacji tworzą się dimery. W warunkach eksperymentu ustala się równowaga dynamiczna pomiędzy monomerami, dimerami oraz jonami pochodzącymi z dysocjacji. Wtedy wzór Nernsta przybiera ogólną postać:

$$K = \frac{\sqrt[n]{C_1}}{C_2(1 - \alpha_2)}$$