

## Algebraiska ekvationer och reaktionsjämvikter

### Kopplade jämvikter för fettlösliga fenoler

I laborationen KOO-L8 "Enhetsoperationer" studerade du extraktionen av den gula pikrinsyran, 2,4,6-trinitrofenol. Fenoler kan vara toxiska, i synnerhet för vattenlevande varelser, men också för människor. Några exempel på miljöfarliga fenoler är klorfenoler, som är mellanprodukter för tillverkning av ogräsmedel, och nitrofenoler som är biprodukter vid tillverkning av sprängämnen. Fettlösligheten är av stor betydelse för toxicitet och långsiktig miljöpåverkan eftersom den styr ansamling t.ex. hos fisk, och kan studeras genom att mäta fördelningsjämvikten i ett två-fassystem med vatten (*aq*) och ett organiskt lösningsmedel (*org*, oftast 1-oktanol)



där HA betecknar en fenol. Jämviktskonstanten för reaktion (1a) betecknas  $K_f$  (fördelningskonstanten) och uppfyller (som för vilken reaktion som helst) definitionen

$$K_f = [\text{produkt}]/[\text{reaktant}] = [\text{HA}(org)]/[\text{HA}(aq)] \quad (1b)$$

Fettlösligheten anges ofta som det logaritmiska värdet betecknat  $\log P = \log_{10}(K_f)$ . Om ett ämne har  $\log P > 3$  klassas det som *bioackumulerbart*, dvs. det finns risk att ämnet anrikas i organismernas fettvävnad, och mer så ju högre upp i näringskedjan man kommer.

För ämnen som är svaga syror eller baser kompliceras mätningar av fettlöslighet av att protolysjämvikter i vattenfasen producerar icke fettlösliga joner. Fenoler HA är svaga syror och protolyseras i vatten till basformen  $A^-$  enligt



med sedvanliga jämviktskonstanten  $K_a$  (syra-konstanten) given av

$$K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}] \quad (2b)$$

Jonerna  $A^-$  och  $\text{H}_3\text{O}^+$  övergår inte i den opolära oktanol-fasen (Varför?) Eftersom fenoler i allmänhet är mycket svaga syror, måste man ta hänsyn till vattnets autoprotolys (s494-498 i AJ 7:e upplagan)

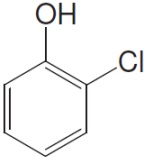
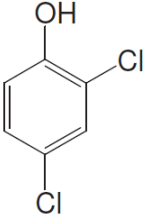
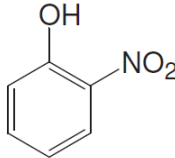
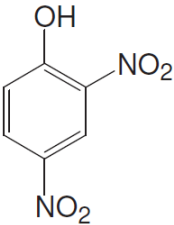


med jämviktskonstanten  $K_w$  (vattens autoprotolyskonstant) som är given av

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3b)$$

där  $\text{p}K_w = -\log_{10}(K_w) = 14.00$  vid  $25^\circ\text{C}$ .

I denna Matlab-övning ska du undersöka de fyra fenol-derivaten i Figur 1.

				
	2-klorofenol	2,4-diklorofenol	2-nitrofenol	2,4-dinitrofenol
pKa	8.48	7.89	7.23	4.09
logP	2.15	3.23	1.76	1.67

Figur 1. Fyra substituerade fenoler och deras värden på  $\text{p}K_a$  och  $\log P$ .

Övningen består av två delar. I Uppgift 1 finns fenolen i fråga i rent vatten, i Uppgift 2 är den upplöst i en blandning av vatten och oktanol.

**Uppgift 1:** I denna deluppgift ska du undersöka de fyra fenolerna i Figur 1 när dom är lösta i rent vatten (volym 1 liter och 25°C) till en koncentration av 10 ppm (w/w), dvs 10 parts per million räknat som vikt fenol till vikt vatten. För var och en av de fyra fenolerna i taget beräkna följande!

**Uppgift 1a.** Approximativt pH om ingen hänsyn tas till vattnets autoprotolys. Denna beräkning kan göras för hand (en så kallad ”analytisk lösning”) enligt vad som lärdes ut i Lp2.

**Uppgift 1b.** Exakt pH för vattenlösningen. Använd Newtons metod och Matlab (en ”numerisk lösning”) för att beräkna pH för samma vattenlösning men nu med hänsyn till att pH-jämvikten (2a) är kopplad till vattnets autoprotolys-jämvikt (3a) eftersom  $\text{H}_3\text{O}^+$  och  $\text{OH}^-$  deltar i båda jämvikterna. Denna beräkning går i princip att göra analytiskt (se s494-498 i AJ 7:e upplagan) men det är omständligt. Det finns ett färdigt Matlab-program<sup>1</sup> som bara behöver modifieras genom att ange numeriska värden för systemets volym (i liter), och startmängd syra HA (”nHA0”) och bas  $\text{A}^-$  (i mol) samt  $\text{pK}_a$ -värdet för fenolen ifråga.

Övertyga dig att du förstår hur ekvationerna skall tecknas i Matlab, och hur Jacobimatrixens element beräknas genom att derivera i dessa ekvationer. Du behöver förstå detta inför Uppgift 2, där det tillkommer en obekant och därmed en ekvation. Jacobimatrixen blir då 5x5 i stället för 4x4

**Uppgift 2.** I dessa deluppgifter ska du undersöka de fyra fenolerna lösta i en blandning av vatten (0.99 liter) och oktanol (0.01 liter) vid temperaturen 25°C. Notera att dessa vätskor inte blandas med varandra (Varför?) utan oktanol flyter ovanpå vattenfasen. Totala volymen hos systemet är alltså fortfarande 1 liter, och du ska räkna på samma totala substansmängd fenol som i Uppgift 1. Skillnaden är att nu kan syraformen  $\text{HA}(aq)$  ”reagera” enligt de två konkurrerande reaktionerna (1a) och (2a).

För var och en av de fyra fenolerna undersök följande två fall, först ett förenklat fall (Uppgift 2a) och fallet när alla tre reaktionerna tas hänsyn till (Uppgift 2b).

**Uppgift 2a.** Bortse först från att fenolen kan deprotoniseras i vattenfasen enligt (2a), och bortse därmed också från vattnets autoprotolys (3a). Den enda reaktionen som nu sker är därmed (1a). Hur stor andel av den totala mängden fenolen HA kommer att befinna sig i oktanolfasen, uttryckt som molbråk?

Denna uppgift går att lösa analytiskt: använd ekvation (1b) och det faktum att summan av fenolmängderna i vatten- och oktanolfasen måste vara lika med totala substansmängden fenol från början. *Tips:* Kom ihåg att totala substansmängden är den samma som i uppgift 1, och glöm inte att ta hänsyn till att de två faserna har olika volym.

**Uppgift 2b.** Ta nu hänsyn till alla tre jämvikterna (1a), (2a) och (3a). Använd Newtons metod och Matlab för att beräkna numeriskt

- Exakt pH i vattenfasen
- Hur stor andel (molbråk) av totala substansmängden fenol som finns som HA i oktanol, som HA i vattnet samt som  $\text{A}^-$  i vattnet. Kom ihåg att laddade basformen  $\text{A}^-$  inte löser sig i oktanol.

Denna beräkning går ej att göra analytiskt. Utgå ifrån ”fun\_protolys1” som nu behöver modifieras på två sätt

- Eftersom det finns en obekant till nu, nämligen  $[\text{HA}](\text{okt})$ , så behövs en ekvation till. *Tips:* Använd (1b).
- Massbalansen för fenol måste modifieras eftersom varje fenol kan anta tre olika former, utöver  $\text{HA}(aq)$  och  $\text{A}^-(aq)$  i uppgift 1 nu också  $\text{HA}(\text{okt})$ . Tagna tillsammans måste deras substansmängder vara lika med totala substansmängden fenol från början. *Tips:* Glöm inte att systemet nu har två volymer.

<sup>1</sup>”fun\_protolys1” med tillhörande ”jac\_protolys1” sam skriptfilen ”uppgift 1” finns att ladda ned på mattekursernas matlab-hemsida, Lv5 under Flervariabelanalys.

## Från mattehemsidan

Studio 5 - [Jämviktsprojekt](#). Funktionerna [fun\\_protolys1](#) och [jac\\_protolys1](#) samt skriptfilen [uppgift1](#).

### function f=fun\_protolys1(x,nHA0,nA0,V,pKa)

```
% Följande ekvationer ska uppfyllas:
% HA <-> A + H      Ka = [A]*[H]/[HA]      Syrans protolysjämvikt
% nHA0 + nA0 = V*([HA] + [A])            Massbalans
% H2O <-> OH+H      Kw = [OH]*[H]        Vattnets protolysjämvikt
% [H] = [A] - [A]0 + [OH]                Protonbalans (H kommer från vatten
%                                         som bildar OH och HA som bildar A,
%                                         eller omvänt)

% Parametrar för olika system:
% nHA0      Ämnesmängd tillsatt syra HA (i mol).
% nA0       Ämnesmängd tillsatt konjugerad bas A (i mol).
% V         Volym av vattenlösningen (i liter).
% pKa       pKa för aktuell fenol.

HA=x(1);    % Koncentrationen av syran HA i mol/liter vid jämvikt
A=x(2);     % Koncentrationen av den konjugerade basen A i mol/liter vid jämvikt
OH=x(3);    % Hydroxidjonkoncentrationen i mol/liter vid jämvikt
H=x(4);     % Vätejonkoncentrationen i mol/liter vid jämvikt

pKw=14;
Ka=10^(-pKa);
Kw=10^(-pKw);    % Vattnets jonprodukt vid 25C

f=[Ka*HA-A*H      % Syrans protolysjämvikt
   nHA0+nA0-V*(HA+A) % Balans av HA
   Kw-OH*H        % Vattnets protolysjämvikt
   H+nA0/V-(A+OH)]; % Balans av H
```

### function Df=jac\_protolys1(x,nHA0,nA0,V,pKa)

```
% Parametrar för olika system:
% nHA0      Ämnesmängd tillsatt syra HA (i mol).
% nA0       Ämnesmängd tillsatt konjugerad bas A (i mol).
% V         Volym av vattenlösningen (i liter).
% pKa       pKa för aktuell fenol.

HA=x(1);    % Koncentrationen av syran HA i mol/liter vid jämvikt
A= x(2);    % Koncentrationen av den konjugerade basen A i mol/liter vid jämvikt
OH=x(3);    % Hydroxidjonkoncentrationen i mol/liter vid jämvikt
H= x(4);    % Vätejonkoncentrationen i mol/liter vid jämvikt

pKw=14;
Ka=10^(-pKa);
Kw=10^(-pKw);    % Vattnets jonprodukt vid 25C

Df=[Ka -H  0  -A
     -V -V  0  0
       0  0 -H -OH
       0 -1 -1  1];
```

**skriptfilen uppgift1**

```
%% Fenol
```

```
% Redigera dessa värden för olika system:
```

```
nHA0=1e-4;      % Ämnesmängd tillsatt syra HA (i mol).  
nA0=0;         % Ämnesmängd tillsatt konjugerad bas A (i mol).  
V=1;           % Volym av vattenlösningen (i liter).  
pKa=9.886;     % Detta är pKa för fenol.  
x=1e-5*[1 1 1 1]'; % Startgissning
```

```
format short g, format compact  
clc, disp('==== Fenol =====')
```

```
f=@(x) fun_protolys1(x,nHA0,nA0,V,pKa);  
Df=@(x) jac_protolys1(x,nHA0,nA0,V,pKa);  
x=newton(f,Df,x,1e-8)  
pH=-log10(x(4))
```

```
%% 2-Klorofenol
```

```
nHA0=7.778e-5; % Ämnesmängd tillsatt syra HA (i mol).  
nA0=0;         % Ämnesmängd tillsatt konjugerad bas A (i mol).  
V=1;           % Volym av vattenlösningen (i liter).  
pKa=8.48;      % Detta är pKa för 2-Klorofenol.  
x=1e-5*[1 1 1 1]'; % Startgissning
```

```
clc, disp('==== 2-Klorofenol =====')
```

```
f=@(x) fun_protolys1(x,nHA0,nA0,V,pKa);  
Df=@(x) jac_protolys1(x,nHA0,nA0,V,pKa);  
x=newton(f,Df,x,1e-8)  
pH=-log10(x(4))
```