

4. Fázové rovnováhy vícesložkových soustav



Nejstabilnějším stavem uzavřené soustavy nereagujících složek za konstantní teploty a tlaku je takový fázový stav, pro který je celková Gibbsova energie soustavy nejnižší. Rovnovážný stav soustavy je podmíněn termodynamickými vlastnostmi složek a fází soustavy. Dokud není stavu termodynamické rovnováhy dosaženo existují v soustavě hnací síly vedoucí k přerozdělování složek mezi fázemi a často i ke vzniku či zániku fází.

Nejvyšší možný počet koexistujících fází nacházejících se v termodynamické rovnováze s složkové soustavy je omezen Gibbsovým fázovým zákonem

$$f + v = s + 2 \quad (4.1.)$$

kde f je počet fází a v počet stupňů volnosti. Je-li $v = 0$, nabývá počet fází své limitní hodnoty.

Grafickou informací fázového stavu soustavy je fázový diagram (FD). Jako nezávisle proměnné používáme tlak, teplotu a $s-1$ souřadnic složení (celkem $s+1$ souřadnic). Vzhledem k počtu nezávislých proměnných jsou všechny FD s výjimkou diagramů čistých složek více jak 2-rozměrné objekty. Proto znázorňujeme fázové diagramy vícesložkových soustav jako řezy fázovým diagramem za určitých omezujících podmínek, kterými mohou být například tlak (isobarický řez FD), teplota (isotermický řez FD), složení (isokoncentrační řez FD). Často je podmínka ze souvislostí v textu zřejmá (1Atm či laboratorní teplota). Z rovnovážného FD lze zjistit, jaké fáze se v uzavřené soustavě za daných podmínek (tlaku, teploty a celkového složení) v termodynamické rovnováze vyskytují, jaké je jejich fázové složení, ale i řadu dalších informací.

Uzavřená soustava nemůže vyměňovat hmotu s okolím a proto pro každou složku platí zákon zachování hmoty například v podobě vycházející z látkové bilance:

$$x_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j \quad (4.2.)$$

kde x_i^C je celkové složení soustavy vyjádřené molárním zlomkem pro složku i , p_j je molární podíl fáze j a x_i^j je molární zlomek složky i ve fázi j .

Vícesložkové soustavy vytváří fázové rovnováhy rozmanitých typů řada z nich je z praktického hlediska velmi důležitých.

4.a. Určení rozdělovacího koeficientu v extrakční soustavě



V extrakčních soustavách jsou nejdůležitější tři složky: primární rozpouštědlo (často voda), extrahovaná látka a extrakční rozpouštědlo nevodného původu. Má-li být extrakce úspěšná, musí složky vykazovat vhodné vlastnosti. Vzájemná mísitelnost rozpouštědel musí být zanedbatelná a rozpustnost extrahované látky v obou z rozpouštědlech co největší.

Po přidání extrakčního rozpouštědla k primárními rozpouštědly s rozpuštěnou extrahovanou látkou dochází k vytvoření rovnováhy dvou kapalných fází: fáze bohaté na primární rozpouštědlo (vodná fáze) a fáze bohaté na extrakční rozpouštědlo (obvykle organická fáze). Rychlost ustavení rovnováhy je úměrná velikosti mezifázového povrchu, který můžeme zvýšit

intenzivním mícháním. Výtěžek extrakce závisí na složení koexistujících fází v extrakční rovnováze, které můžeme odečíst například z fázového diagramu sledované extrakční tříšložkové soustavy. V praxi se rozdělení extrahované složky sleduje jednodušeji - rozdělovacím koeficientem extrakce:

$$K_{Ex} = \frac{c_{Ex}}{c_V} = \frac{\frac{m_0 - m_1}{V_{Ex}}}{\frac{m_1}{V_V}} = \frac{x_{ex}}{x_v} \cdot \frac{V_V}{V_{Ex}} \quad (4.3.)$$

kde symbol c_{Ex} (resp. x_{Ex}) je rovnovážná koncentrace extrahované látky ve fázi o objemu V_{Ex} bohaté na extrakční rozpouštědlo vyjádřená v [g/l] (resp. molárním zlomkem).

c_V (resp. x_V) je rovnovážná koncentrace extrahované látky ve fázi o objemu V_V bohaté na primární rozpouštědlo vyjádřená v [g/l] (resp. molárním zlomkem). Celková hmotnost extrahované látky v extrakční soustavě je rovna hmotnosti extrahované látky rozpuštěné původně jen v primárním rozpouštědle (v původní vodné fázi) a je označena jako m_0 . m_1 je hmotnost extrahované látky v primárním rozpouštědle (ve vodní fázi) po extrakci. Množství extrahované látky přešlé do organické fáze je proto v souladu se zákonem zachování hmoty rovno $m_0 - m_1$. Konstanta K_{Ex} je závislá na teplotě, tlaku a celkovém složení extrakční soustavy. Závislost na celkovém složení soustavy se pro nízké obsahy extrahované látky v praxi často zanedbává. Toto zjednodušení však neplatí pro soustavy, ve kterých se složky účastní reakčních rovnováh (asociace, disociace, dimerizace, ...).

Z výrazu (4.3.) plyne, že po extrakci zůstane ve vodní fázi zbytek extrahované látky v množství:

$$m_1 = \frac{m_0 V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \quad (4.4.)$$

Přidáme-li k oddělené ochuzené vodné fázi opět čisté extrakční rozpouštědlo proces ustavení extrakční rovnováhy se zopakuje. Protože jsou jak vzájemná mísitelnost vodné a organické fáze tak i vlastní objem extrahované látky zanedbatelné, můžeme pro n -násobnou extrakci stejným množstvím organického rozpouštědla odvodit výraz:

$$m_n = \frac{m_{n-1} V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} = m_0 \left[\frac{V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \right]^n \quad (4.5.)$$

Pro výtěžek po n -násobné extrakci platí:

$$\pi_n = \frac{m_0 - m_n}{m_0} = \left[\frac{V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \right]^n \quad (4.6.)$$

z čehož plyne, že n -krát opakovaný přídavek organického extrahovadla V_{Ex} (otevřená soustava: výměna hmoty s okolím) vede obvykle k většímu výtěžku nežli jednostupňová extrakce extrakčním rozpouštědlem v množství $n \cdot V_{Ex}$ (uzavřená soustava).

?

ÚKOL: Stanovte rozdělovací koeficient extrahované látky ve zvolené extrakční soustavě (voda–o-nitroanilin-benzen nebo voda-metylenová modř-amylalkohol). Ověřte správnost

vztahu (4.5.) pro případ dvoustupňové extrakce. Srovnajte výtěžek jednonásobné extrakce s dvojnásobnou za použití stejného celkového množství extrahovačla.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: zásobní primární vodný roztok extrahované látky ($0,5 \text{ g/dm}^3$ o-nitroanilin resp. $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ methylenová modř), extrahovačlo (benzen resp. amylalkohol), stojánek na zkumavky, 6 zábrusových zkumavek se zátkami, 1 pipeta (2 cm^3), 2 dělené pipety (10 cm^3), injekční stříkačka s hadičkou, 1 odměrka (100 cm^3), 5 odměrek (25 cm^3), spektrofotometr, stříčka naplněná ethanolem na oplach. Pro práci s o-nitroanilínem používáme i 2-4 dělicí nálevky (50 nebo 100 ml) s el. míchadly ve stojanech.



POSTUP: Z časových důvodů zvolíme toto pořadí:

1. Vytvoření extrakční rovnováhy. Do tří zábrusových zkumavek resp. 3 dělicích nálevek napipetujeme postupně 2, 3 a 5 cm^3 zásobního primárního vodného roztoku extrahované látky (metylenové modři resp. o-nitroanilinu) a doplníme vodou na objem 10 cm^3 (vznikne extrakční soustava 1-3). Pak přidáme do každé z nich 10 cm^3 extrahovačla (amylalkohol resp. benzen). Do čtvrté dělicí nálevky napipetujeme 10 cm^3 primárního zásobního roztoku a 2 cm^3 extrahovačla (extrakční soustava 4).

- **Pro methylenovou modř** použijeme zkumavky uzavřeme skleněnými zátkami. Každou z nich ručně cca 10 minut udržujeme ve formě disperze tak, že ji držíme za hrdlo klidným obracením přeléváme obsah (neštěrcháme) a dbáme, abychom tělesným teplem obsah co nejméně zahřivali.
- **Pro o-nitroanilín** použijeme dělicí nálevky, jejichž obsah mícháme 30 minut ve stojanu el. míchadlem. Otáčky míchadla nastavíme tak, aby se vytvořila disperze.

Po míchání necháme z extrakčních směsí vydělit čirou organickou a vodní fází a snažíme se získat vodní fázi. **V případě methylenové modři** tak, že vrchní fázi bohatou na amylalkohol odsajeme stříkačkou s hadičkou. **V případě o-nitroanilínu** rozdělíme fáze v dělicí nálevce. Spodní vodní fázi si ponecháváme v označené zkumavce. Organickou horní fázi vylejeme do příslušné lahve na odpad směsných organických rozpouštědel (resp. odpad benzenu).

2. Měření postupné extrakce. Ze čtvrté extrakční soustavy odsajeme horní organickou fázi injekční stříkačkou a vylijeme ji do láhve na odpad. Pak přidáme opět 2 cm^3 extrahovačla a extrakci zopakujeme za stejných podmínek.

3. Sestrojení kalibračního grafu. Do 100 cm^3 odměrky si připravíme vhodně zředěný zásobní vodní roztok extrahované látky tak, aby jeho absorbance při sledované vlnové délce byla v intervalu $0,7-1,0$ (tj. o-nitroanilin zředíme 20-krát, metylenovou modř 4-krát). Z tohoto nového zásobního roztoku odpipetujeme postupně $2,5$; 5 ; 10 ; 15 ; 20 cm^3 do pěti 25 cm^3 odměrek a doplníme vodou. Změříme spektrofotometrem absorbanci těchto roztoků a nového zásobního roztoku při vlnové délce odpovídající maximální hodnotě absorbance vodného roztoku extrahované látky (metylenová modř 660 nm , o-nitroanilin 420 nm).

4. Změření absorbance vodné fáze po extrakci. Spektrometrem změříme absorbanci extrahované látky v ponechané vodní fázi. Koncentraci extrahované látky ve vodní fázi po extrakci zjistíme z kalibračního grafu. Veškeré nádobí po skončení práce propláchneme vodou a ethanolem na oplach ze stříčky.



Z koncentrací extrahované látky ve vodě před extrakcí a po ní v soustavách 1-3 při jednostupňové extrakci vypočteme hmotnosti m_0 a m_1 ve fázích bohatých na vodu. Z těchto hodnot hmotnosti vypočítáme rovnovážné koncentrace extrahované látky ve fázích bohatých na extrahovaadlo a dílčí rozdělovací koeficienty extrakcí podle vztahu (4.3.).

Dle vztahu (4.5.) vypočítáme hodnotu m_2 s použitím průměrného rozdělovacího koeficientu extrakce zjištěného z pokusů 1-3 a objemů použitých v extrakční soustavě 4. Vypočtenou hodnotu m_2 použijeme k výpočtu zbytkové koncentrace extrahované látky ve vodní fázi c_2 . Tuto vypočtenou zbytkovou koncentraci srovnáme s hodnotou naměřenou po druhé extrakci v extrakční soustavě 4..

Dle vztahu (4.6.) vypočteme výtěžek 2-násobné extrakce z pokusu 4 a srovnáme jej s výtěžkem extrakce, který bychom dostali, pokud bychom použili totéž množství extrahovaadla jen pro extrakci jednostupňovou.



PROTOKOL: Kalibrační graf 1: Závislost absorbance extrahované látky ve vodní fázi na její koncentraci. **Tabulka 1:** Pro každou extrakční soustavu 1-3 (resp. 4): koncentrace extrahované látky a její hmotnost m_0 ve vodní fázi před přidáním extrahovaadla, hodnoty absorbance a koncentrace extrahované látky ve vodní fázi odečtené z kalibračního grafu po extrakci, hmotnost extrahované látky ve vodní m_1 (resp. m_2) a v organické fázi ($m_0 - m_1$) (resp. ($m_0 - m_2$)) po extrakci, hodnoty koeficientu K_{Ex} (pro experiment 1-3) a jeho průměrná hodnota. **Dále pro experiment 4:** Vypočtená hmotnost m_2 , koncentrace c_2 a výtěžek π_2 2-násobné extrakce. Srovnání experimentálního a vypočteného výtěžku pro 2-násobnou extrakci s vypočítaným výtěžkem pro 1-násobnou extrakci.

4.b. Stanovení rozdělovací a dimerační konstanty kyseliny octové a monochloroctové ve směsi benzen-voda



Rozdělovací rovnováha kyseliny octové či monochloroctové v extrakční soustavě benzen-voda je ovlivněna disociací kyselin ve fázi vody a jejich asociací v benzenu.

Disociaci ve vodě lze u kyseliny octové zanedbat, neboť její dis. konstanta ($K_a = 1,85 \cdot 10^{-5}$) je malá. Disociaci kyseliny monochloroctové ve vodné fázi je možné potlačit přidávkem kyseliny chlorovodíkové, která do benzenu nepřečází. Podíl molekul podléhajících disociaci se nazývá disociační stupeň.

V organické fázi benzenu dochází k dimeraci, kterou popisuje rovnovážná dimerační konstanta:

$$K_d = \frac{c_o^d}{(c_o)^2} \quad (4.7.)$$

kde c_o^d je koncentrace dimeru organické kyseliny a c_o koncentrace monomeru organické kyseliny v organické fázi.

Experimentálně je však stanovitelná pouze celková koncentrace organické kyseliny (tj. monomerní i dimerní formy) v benzenové fázi $c_o^0 = c_o + 2c_o^d$ a celková koncentrace organické kyseliny ve vodné fázi $c_v^0 = c_v$. Pro poměr těchto celkových koncentrací platí:

$$P = \frac{c_o^0}{c_v^0} = \frac{c_o}{c_v} + \frac{2c_o^d}{c_v} \quad (4.8.)$$

Použijeme-li výrazu (4.3.) (se substitucemi: $K_{Ex} \equiv K_r$, $c_0 \equiv c_{Ex}$) a výrazu (4.7.) získáme pro poměr celkových koncentrací závislost

$$P = K_r + 2 \cdot K_d \cdot (K_r)^2 \cdot c_v \quad (4.9.)$$

kteřá lineárně závisí na koncentraci org. kyseliny ve vodné fázi c_v . Ze směrnice a úseku této lineární závislosti lze určit obě rovnovážné hodnoty: rozdělovací koeficient K_r a dimerační konstantu K_d .

Za přijatého předpokladu, že část organické kyseliny v jednotlivých vzorcích o různé celkové koncentraci asociuje v dimer a nikoliv za vzniku vyšších asociátů, platí pro dimerační stupeň (tj. podíl molekul org. kyseliny, které vytvořily dimer, a celkové koncentrace org. kyseliny v organické fázi) vztah:

$$\alpha = \frac{c_o^0 - c_o}{c_o^0} = \frac{2 \cdot c_o^d}{c_o^0} \quad (4.10.)$$

Pro koncentraci monomeru organické kyseliny v benzenu pak můžeme psát výraz:

$$c_o = c_o^0 \cdot (1 - \alpha) \quad (4.11.)$$

a současně pro koncentraci dimeru:

$$c_o^d = \frac{\alpha \cdot c_o^0}{2} \quad (4.12.)$$

Dosazením vztahů (4.11.) a (4.12.) do (4.7.) dostaneme:

$$K_d = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot c_o^0} \quad (4.13.)$$

Tento vztah je po dosazení hodnoty dimerační konstanty K_d a celkové koncentrace kyseliny v organické fázi c_o^0 vzhledem k disociačnímu stupni α kvadratickou rovnicí. Jejím řešením získáme dimerační stupeň α organické kyseliny v organické fázi.

?

ÚKOL: Stanovte rozdělovací koeficient kyseliny octové a monochloroctové K_r v extrakční soustavě benzen-voda s uvážením dimerizace. Stanovte dimerační konstanty K_d kyselin ve fázi benzen. Určete závislost dimeračního stupně α každé z kyselin na jejich celkové koncentraci ve fázi benzen c_b^0 .

✂

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: el. míchadlo, stojan, 6 dělicích nálevek (50 cm^3), 3 dělené pipety (10 cm^3), 1 pipeta (10 cm^3), 2 injekční stříkačky (10 a 20 cm^3), 2 byrety (10 cm^3), 2 titrační baňky, kádinka, stříčka s alkoholem na oplach, benzen, fenolftalein, roztok $0,01M$ septonexu (SPX m. hm. $422,5 \text{ g mol}^{-1}$), roztoky: $2M \text{ CH}_3\text{COOH}$, $2M \text{ CH}_2\text{ClCOOH}$ v $0,1M \text{ HCl}$, $0,2M \text{ HCl}$, $0,05M$ a $0,5M \text{ NaOH}$, standardní roztok kyseliny šťavelové.



POSTUP: Do šesti dělicích nálevek odměříme postupně 1; 1,5; 2,5; 5,0; 7,5 a 10 cm^3 $2M$ kyseliny octové (resp. monochlorooctové) a doplníme destilovanou vodou na celkový objem 10 cm^3 . V případě kyseliny monochlorooctové doplníme také takový objem $0,2M\text{ HCl}$, aby byla zachována její celková koncentrace $0,1M$. Potom přidáme do každé nálevky 10 cm^3 benzenu a mícháme 15 minut el. míchadlem. Směs ponecháme usadit do vzniku rozdělených dvou nezakalených fází (vodná fáze je pod organickou fází benzenu).

Koncentraci kyseliny ve vodné fázi stanovíme titrací $0,5M\text{ NaOH}$. Koncentraci organické kyseliny v benzenové fázi stanovíme titrací $0,05M\text{ NaOH}$ na fenolftalein. K titraci odebíráme dvakrát z každé fáze vždy po 4 cm^3 . Titraci organické fáze provádíme tak, že k objemu 4 cm^3 organické fáze přidáme 1 ml roztoku septonexu a doplníme destilovanou vodou na celkový objem 10 ml a při titraci intenzivně protřepáváme. Spotřeby titračního roztoku jsou malé a proto je třeba pracovat pečlivě. Přesnou koncentraci $0,5\text{ M}$ a $0,05\text{ M}\text{ NaOH}$ stanovte pomocí standardního roztoku kyseliny šťavelové.

Dělicí nálevky vypláchneme postupně alkoholem na oplach. Všechny zbytky obsahující organickou fází s benzenem shromáždíme v příslušné lahvi na benzenový odpad.



Při vyhodnocení extrakční rovnováhy kys. chlorooctové nesmíme zapomenout na to, že ve fázi bohaté na vodu je přítomna HCl o koncentraci $0,1M$. Spotřeba $0,5M\text{ NaOH}$ při titraci kys. chlorooctové je tím navýšena o H^+ vzniklé disociací HCl .

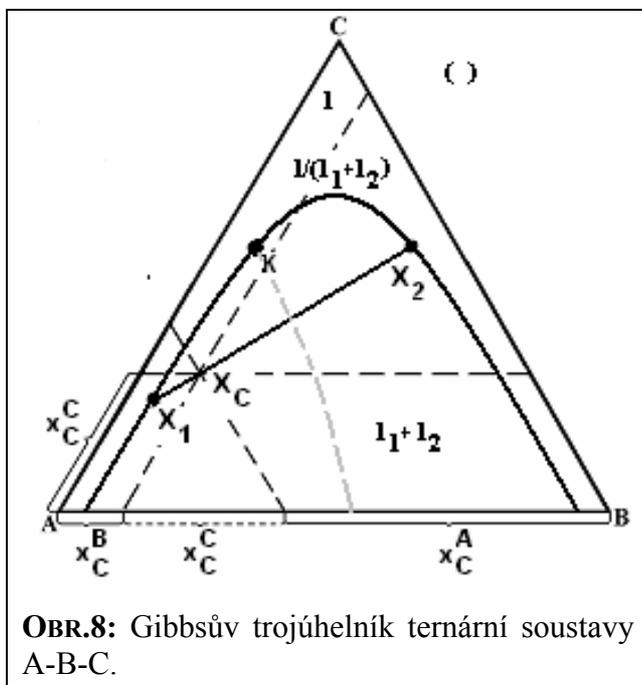


PROTOKOL: pro každou kyselinu: **Tabulka 1a (resp. 1b):** v záhlaví sloupců: celková koncentrace organické kyseliny před extrakcí, spotřeby roztoků hydroxidů při titracích, koncentrace org. kyseliny ve vodné fázi c_v^0 a v benzenové fázi c_o^0 , jejich podíl P , dimerační stupeň α . Dimerační a rozdělovací konstanty K_d a K_r obou kyselin. **Společný graf 1:** závislost P na c_v pro obě kyseliny. **Společný graf 2:** závislost disociačního stupně α na c_o^0 pro obě kyseliny.

4.c. Fázový diagram tříložkové soustavy



Isotermicko-isobarický řez fázovým diagramem ternární (tříložkové) soustavy A-B-C se často znázorňuje pomocí Gibbsova trojúhelníku (viz **OBR. 8**). Ve fázovém diagramu



OBR.8: Gibbsův trojúhelník ternární soustavy A-B-C.

ternární soustavy A-B-C, tvořené podsoustavou omezeně mísitelných kapalných složek A-B a dvěma podsoustavami A-C a B-C s neomezenou mísitelností, nalézáme jednofázovou oblast reprezentující homogenní kapalný stav soustavy l a dvofázovou oblast $(l_1 + l_2)$. Tyto oblasti jsou odděleny fázovou hranicí $l/(l_1 + l_2)$ (tzv. binodální křivkou). Příkladem může být například soustava voda-benzen-kyselina octová.

Celkové chemické složení soustavy reprezentuje bod X_C definovaný třemi molárními zlomky celkového složení x_C^A, x_C^B, x_C^C . Leží-li tento bod v oblasti dvofázové pak v soustavě po dosažení termodynamické rovnováhy koexistují dvě kapalně fáze (dva konjugované roztoky) o různém chemickém složení $X_1 (x_1^A, x_1^B, x_1^C)$ a $X_2 (x_2^A, x_2^B, x_2^C)$.

Praktický odečet například celkového chemického složení soustavy provádíme tak, že reprezentativním bodem celkového chemického složení soustavy X_C vedeme tři pomocné přímky rovnoběžné se stranami trojúhelníku. Molární zlomky celkového chemického složení x_C^A, x_C^B, x_C^C odečítáme na osách dle schématu na **OBR. 8**. Molární zlomky fázového složení X_1 i X_2 určíme analogickou grafickou konstrukcí.

Reprezentativní body celkového a fázového složení X_C, X_1, X_2 leží ve fázovém diagramu na společné úsečce – konodě (ang. výraz tie-line). Pro soustavu platí zákon zachování hmoty pro složky A, B, C, který vede k tzv. pákovému pravidlu:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{|X_2 - X_C|}{|X_C - X_1|} = \frac{\sqrt{(x_2^A - x_C^A)^2 + (x_2^B - x_C^B)^2 + (x_2^C - x_C^C)^2}}{\sqrt{(x_C^A - x_1^A)^2 + (x_C^B - x_1^B)^2 + (x_C^C - x_1^C)^2}} \quad (4.14.)$$

kde p_1 a p_2 jsou molární podíly fází.

Na binodální křivce leží také tzv. kritický bod K . Složení koexistujících fází v tomto bodě je stejné. Polohu kritického bodu lze přibližně stanovit jako průsečík spojnice středů konod s binodální křivkou.

Pro znázornění, jak se rozděluje složka C (např. kyselina octová: HAc) mezi obě kapalně fáze l_1, l_2 , lze použít rozdělovacího diagramu, který je závislostí koncentrace složky C ve fázi 2 (x_2^C)

na koncentraci složky C ve fázi I (x_1^C). V některých případech je tato závislost v oblasti nízkých koncentrací lineární a prochází počátkem. Směrnice této přímky vynásobená objemovým faktorem má pak stejný význam jako rozdělovací koeficient extrakce (viz vztah (4.3.)).



ÚKOL: Určete vliv kyseliny octové na vzájemnou rozpustnost benzenu a vody v soustavě voda (A) - benzen (B) - ledová kyselina octová (C). Sestrojte Gibbsův rojůhelník.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Míchačka, 10 zábrusových zkumavek, 6 dělicích nálevek (50 cm^3), byreta (5 cm^3), byreta (10 cm^3), byreta (25 cm^3) s kohoutem, 6 titračních baněk, 2 dělené pipety (10 cm^3), pipeta (10 cm^3), benzen (lze nahradit toluenem), ledová kys. octová, $0,5\text{ M}$ a $0,05\text{ M NaOH}$, roztok fenolftaleinu, $0,5\text{ M}$ kyselina štavelová.



POSTUP:

- 1. Určení rozpustnosti vody ve fázi bohaté benzenem.** Do devíti zkumavek přesně odpipetujeme postupně $0,5$; $1,0$; $1,5$; ... a $4,5\text{ cm}^3$ benzenu. Každou zkumavku jednotlivě doplníme ledovou kyselinou octovou na celkový objem 5 cm^3 . Ke každé směsi přidáváme z byrety destilovanou vodu za stálého potřepávání tak dlouho, až pozorujeme první náznak trvalého slabého zákalu (vznik druhé nemísitelné fáze).
- 2. Určení rozpustnosti benzenu ve fázi bohaté vodou.** Provedeme analogicky jako určení rozpustnosti vody ve fázi bohaté benzenem. Ke směsi vody a kyseliny octové přidáváme postupně benzen.
- 3. Stanovení rozdělovacího diagramu.** Do šesti dělicích zábrusových nálevek odpipetujeme 10 cm^3 benzenu a 10 cm^3 vody a přidáme postupně 2 , 4 , 6 , 9 , 12 a 15 cm^3 ledové kyseliny octové. Po čtvrt hodinovém míchání míchadlem, necháme oddělit fáze (horní je bohatá na benzen). (Čas během míchání využijeme pro stanovení přesných koncentrací roztoků hydroxidů ($0,5\text{ M}$ a $0,05\text{ M}$) pomocí kyseliny štavelové na fenolftalein.) Ze spodní fáze pak odebereme 3 cm^3 a ztitrujeme $0,5\text{ M NaOH}$ na fenolftalein. Odběr a titraci provedeme pro kontrolu ještě jednou. Zbytek spodní fáze odstraníme. Odebereme 3 cm^3 ze zbývajících horní fáze. Tuto fázi ztitrujeme $0,05\text{ M NaOH}$. I titraci zředěnějším hydroxidem zopakujeme.



Experimentální přesnost úlohy se řádově zvýší pokud místo odměřování objemů použijeme vážení. Na osy Gibbsova trojúhelníku lze vynést koncentrace i jiným způsobem (například v hmotnostních procentech).



PROTOKOL: Tabulka 1: pro každé měření rozpustnosti vody ve fázi bohaté benzenem: objemy, hmotnosti a molární zlomky ($x_2^{H_2O}$, x_2^{Benzen} , x_2^{HAc}) složek. **Tabulka 2:** pro každé měření rozpustnosti benzenu ve fázi bohaté vodou: objemy, hmotnosti a molární zlomky ($x_1^{H_2O}$, x_1^{Benzen} , x_1^{HAc}) složek. **Graf 1:** Závislost rozpustnosti vody ve fázi bohaté benzenem $x_2^{H_2O}$ na obsahu kyseliny octové x_2^{HAc} . **Graf 2:** závislost rozpustnosti benzenu ve fázi bohaté vodou x_1^{Benzen} na obsahu kyseliny octové x_2^{HAc} . **Tabulka 3:** pro určení jednotlivých bodů rozdělovacího diagramu kyseliny octové: výchozí objem a hmotnost benzenu, vody a kyseliny octové; spotřeby hydroxidů pro titrace benzenové a vodné fáze; počet molů kyseliny octové ve vodné, v benzenové fázi a celkem; celkové složení soustavy X_C (tj.: $x_C^{H_2O}$, x_C^{BENZEN} , x_C^{HAc}); molární zlomek kyseliny octové ve vodné x_1^{HAc} a benzenové x_2^{HAc} fázi (zanedbejte vzájemnou rozpustnost

benzenu a vody). **Graf 3:** závislost x_2^{HAc} na x_1^{HAc} . **Graf 4:** závislost K_r na x_C^{HAc} . **Gibbsův trojúhelník soustavy:** zakreslené rozpustnosti, složení konjugovaných roztoků, konody, kritický bod a proložená binodální křivka.

ORIENTAČNÍ ZNAČKY:

- | | |
|---|---|
|  | Úvod k skupině laboratorních úloh |
|  | Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy |
|  | Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy) |
|  | Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy |
|  | Důležitá informace nebo upozornění |
|  | Pracovní postup |
|  | Způsob vyhodnocení |
|  | Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13) |