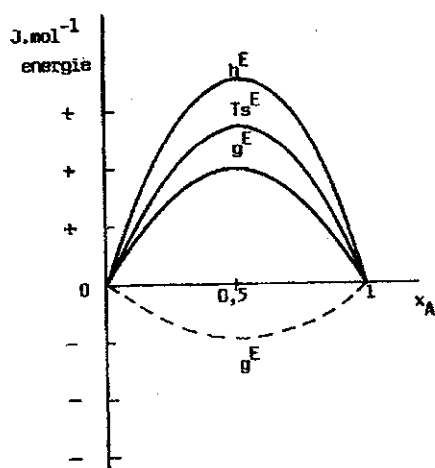
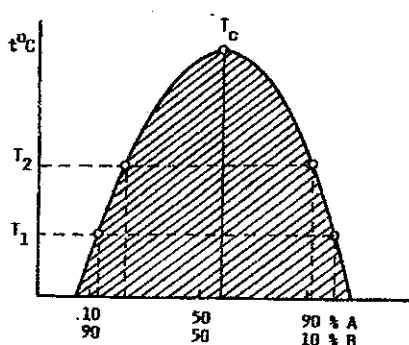


3. FÁZOVÝ DIAGRAM BINÁRNÍ KAPALNÉ SMĚSI

Směsi dvou kapalin A a B o složení vyjádřeném molárním zlomkem x_A (kde $x_A = n_A / (n_A + n_B)$, $x_B = 1 - x_A$, n_A a n_B jsou látková množství A a B) jsou obvykle homogenní, tedy roztoky, pouze při malých hodnotách x_A (A je potom rozpuštěná látka, B rozpouštědlo) anebo při $x_A \rightarrow 1$ (B je rozpuštěná látka, A rozpouštědlo). Při složeních blízkých k $x_A = x_B = 0,5$ mohou být tyto směsi heterogenní, sestávající ze dvou kapalných fází. Důvodem vlivu složení směsi na počet fází je odchylka chování směsi A a B od chování tzv. dokonalých roztoků. Tato odchylka je popsána (obr.1) pomocí dodatkové molární Gibbsovy energie g^E (dodatek = excess, molární veličiny značíme malými písmeny). Platí vztah $g^E = h^E - Ts^E$, kde h^E je molární dodatková entalpie. Aby proces mísení proběhl spontánně a aby vznikla homogenní směs, měla by g^E procházet minimem, tedy $|Ts^E| > h^E$, což obvykle nastane při vyšší teplotě (čárkovaná křivka v obr 1). Nejjednodušší vyjádření vlivu složení směsi na průběh g^E , vyjádřený symetrickou křivkou, je $g^E = \text{const.} \cdot x_A x_B$.



Obr. 1 Dodatkové molární termodynamické funkce v závislosti na složení směsi A a B



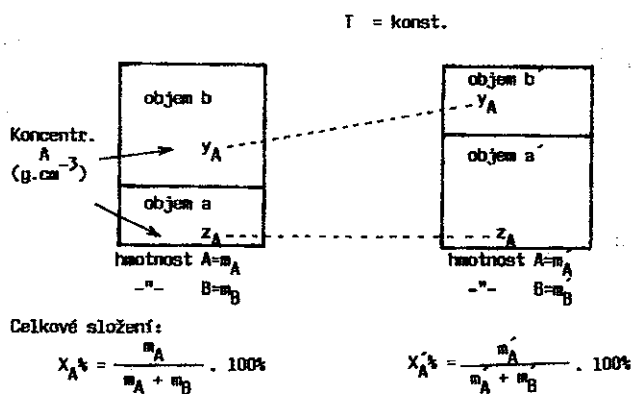
Obr.2 Fázový diagram

Fázové diagramy binárních kapalných směsí (obr.2) vyznačují oblast složení a teplot, při kterých se vytvoří ze složek dvě kapalně fáze (šrafované) - konjugované roztoky. Při teplotách vyšších než je kritická teplota T_c je zajištěna tvorba roztoku při každém složení směsi. Údaje o objemech kapalných fází pro dvě připravené směsi s různým složením, ale při stejné teplotě jsou podkladem ke zjištění vzájemných rozpustností složek. V podmínkách šrafované oblasti v diagramu na obr.2 je zadáním teploty na př. T_1 zadáno i rovnovážné složení obou koexistujících kapalných fází (souřadnice průsečíků s křivkou) i tlak par nad kapalinou, protože jde o tzv. univariální soustavu. Každá z připravených směsí, jejichž složení patří do šrafované oblasti při teplotě T_1 , poskytuje tytéž konjugované roztoky. Každá ze směsí bude mít

různé objemy těchto nasycených roztoků. Uvažujeme o pokusu se dvěma směsami složek A a B s odlišným složením podle obr.3 při stejné teplotě T. Připravíme-li směs anilinu (složka A) o hmotnosti m_A a cyklohexanu (složka B) o hmotnosti m_B v odměrném válci, bude to směs o celkovém složení X% A (hmotnostních) a (100 - X)% B. V odměrném válci bude vespod červená kapalná fáze objemu a (cm^3) a nahoře slabě růžová fáze o objemu b . Červený je nasycený roztok cyklohexanu B v anilinu o koncentraci z_B gramů B na 1 cm^3 z objemu a . Slabě růžový je nasycený roztok anilinu A v cyklohexanu o koncentraci y_A gramů A na 1 cm^3 z objemu b . Připravíme druhou binární směs z jiných hmotností m'_A a m'_B s jinými objemy a' a b' a složením X'% A (při stejné teplotě T jako směs prvou). Protože i tato směs se rozvrství na nasycené roztoky, budou při téže teplotě tytéž koncentrace minoritních složek z_B a y_A . Majoritní složky ("rozpuštědla") budou mít tedy také stejné koncentrace: v dolní fázi z_A pro anilin, v horní y_B pro cyklohexan. Neznámé koncentrace nasycených roztoků (rozpuštědnosti) y_A, z_A, y_B, z_B , můžeme vypočítat ze známých hodnot pro dvě směsi ($m_A, m_B, a, b, m'_A, m'_B, a', b'$).

Poznámka: Mohli bychom pracovat s třemi a více připravenými směsami při jedné teplotě. Pak bychom k výpočtu rozpustnosti rozčlenili údaje po dvojicích směsí a pro každou dvojici bychom dostali sadu y_A, z_A, y_B, z_B .

Tímto postupem se dvěma směsami lze dostat při každé zvolné teplotě dva body vymezející dvofázovou (šrafovanou v obr.2) oblast fázového diagramu.



Obr. 3 Schéma k soustavám rovnic (1) a (2).

Podle schématu v obr. 3, kde jsou definovány příslušné veličiny, platí pro složku A látková bilance

$$m_A = a \cdot z_A + b \cdot y_A \quad (1)$$

$$m'_A = a' \cdot z_A + b' \cdot y_A$$

pro složku B platí podobná bilance

$$m_B = a \cdot z_B + b \cdot y_B \quad (2)$$

$$m'_B = a' \cdot z_B + b' \cdot y_B$$

Řešení soustavy rovnic lze vyjádřit ve formě determinantů :

$$z_A = \frac{\begin{vmatrix} m_A b \\ m'_A b' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a b \\ a' b' \end{vmatrix}} = \frac{(m_A b' - m'_A b)}{(a b' - a' b)} (\text{g/cm}^3); \quad y_A = \frac{\begin{vmatrix} a m_A \\ a' m'_A \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a b \\ a' b' \end{vmatrix}} = \frac{(m'_A a - m_A a')}{(a b' - a' b)} \quad (3)$$

Podobně pro z_B, y_B . Pro vyjádření složení konjugovaných roztoků v procentech A využijeme toho, že $z_A + z_B$ udává složení 1 cm³ dolní, tedy anilinové fáze, $y_A + y_B$ složení 1 cm³ horní fáze. Při sestrojení fázového diagramu na stupnici X % A nanese se tedy body $[z_A/(z_A+z_B)] \cdot 100 \%$ a $[y_A/(y_A+y_B)] \cdot 100 \%$ ve výšce teploty T_1 .

Při vyšší teplotě T_2 (obr.2), při které se obě binární směsi vytemperují v termostatu, se změní objemy konjugovaných roztoků v obou směsích. Jejich složení zjištěné postupem stejným jako při teplotě T_1 si budou bližší (obr. 2). Obecně platí, že čím vyšší teplota obou směsí, tím bližší je složení obou konjugovaných roztoků, až oba roztoky mají shodné složení při kritické rozpouštěcí teplotě T_c (obr. 2) Naším úkolem bude změřit pouze části křivky fázové rovnováhy, takže v blízkosti T_c nebudeme mít údaje. Měření T_c vyžaduje přesnější měření objemů a přesnější teplotu.

Úkol : Změřte šest bodů fázového diagramu soustavy anilin-cyklohexan (alternativa : methanol-cyklohexan) měřením objemů dvou směsí o zadané hmotnosti obou složek při třech teplotách (20, 30, 40°C).

Potřeby: Dva odměrné válce na objem 10 cm³ (nebo 25 cm³) uzavíratelné zátkou, v jednom : 2g anilinu + 8g cyklohexanu (nebo 5g anilinu + 20g cyklohexanu), ve druhém: 5g anilinu + 5g cyklohexanu (12,5g anilinu + 12,5g cyklohexanu), termostat Přesné složení směsí je uvedeno na odměrných válcích.

Postup: Prvé měření objemů konjugovaných roztoků ve směsích provedeme při teplotě laboratoře. Objemy měříme v cm³ na které jsou kalibrovány uzavřené odměrné válce, obsahující směsi. Teplotu měříme vždy uvnitř směsi vloženým teploměrem. Na termostatu nastavíme teplotu 30°C a umístíme oba válce se směsím dovnitř. Sledujeme chod termostatu a jakmile se teplota ustálí, zaznamenáme ji. Od této doby necháme obě směsi temperovat 5 až 10 minut, občas je promícháme překlopením uzavřených válců. Potom odečteme polohy obou menisků kapaliny (spodní fáze i horní fáze) v obou odměrných válcích. Tím zjistíme objemy a, b v jedné směsi a a', b' ve druhé směsi. Na termostatu pak nastavíme další teplotu (40°C) a po vytemperování obou směsí opět zapíšeme teplotu a polohy obou menisků v cm³ na odměrných válcích. Oba válce se směsím ponecháme na stole. Potom vypneme termostat.

Protokol: 1. Hodnoty m_A, m'_A, m_B, m'_B (g), celkové složení X % A pro směsi ve válcích.

2. Tabulka I

Teplot a °C	Naměřeno:				Vypočteno podle (3):					
	a cm ³	b cm ³	a' cm ³	b' cm ³	z_A cm ³	y_A cm ³	z_B cm ³	y_B cm ³	$z_A \cdot 100$ $(z_A + z_B)$	$z_B \cdot 100$ $(z_A + z_B)$
$T_1 =$										
$T_2 =$										
$T_3 =$										

3. Dvě větve fázového diagramu sestrojeného podle obr. 2 z dat v tabulce I.

4. Diskuse. Patří změřené větve diagramu symetrické křivce?