

## 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 souvislosti 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, 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  $j$ .

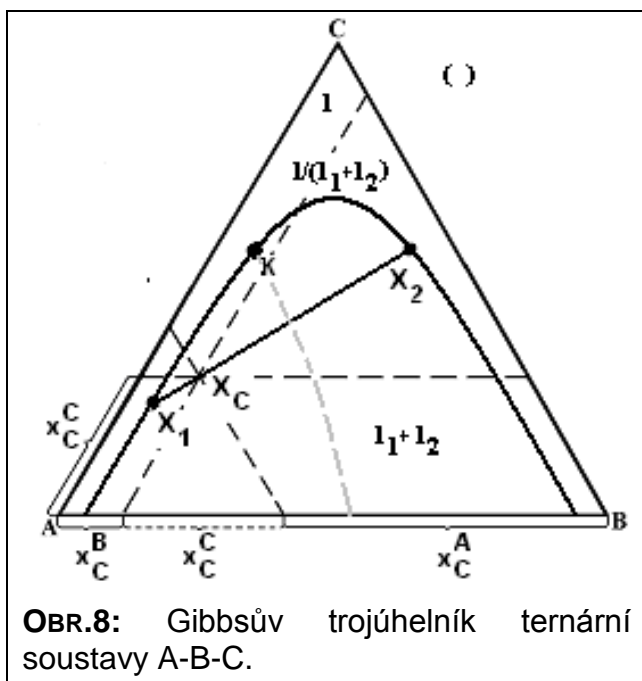
Vícesložkové soustavy vytváří fázové rovnováhy rozmanitých typů řada z nich je z praktického hlediska velmi důležitých.

### 4.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 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  $I$  a dvojfázovou oblast  $(I_1 + I_2)$ . Tyto oblasti jsou odděleny fázovou hranicí  $I/(I_1 + I_2)$  (tzv. binodální křivkou). Příkladem může být například soustava voda-benzen-kyselina octová.

Celkové chemické složení soustavy reprezentuje bod  $X_C$  definovaný třemi molárními



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

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  $X_2$  určujeme 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:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{|X_2 - X_C|}{|X_C - X_1|} = \frac{\sqrt{(x_2^A - x_C^A)^2 + (x_2^B - x_C^B)^2 + (x_2^C - x_C^C)^2}}{\sqrt{(x_C^A - x_1^A)^2 + (x_C^B - x_1^B)^2 + (x_C^C - x_1^C)^2}} \quad (4.3.)$$

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 1, 2, lze použít rozdělovacího diagramu, který je závislostí koncentrace složky C ve fázi 2 ( $x_2^C$ ) na koncentraci složky C ve fázi 1 ( $x_1^C$ ). 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.

?

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

✂

**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** Míchačka, 10 zábrusových zkumavek, 6 dělicích nálevek ( $50 \text{ cm}^3$ ), byreta ( $5 \text{ cm}^3$ ), byreta ( $10 \text{ cm}^3$ ), byreta ( $25 \text{ cm}^3$ ) s kohoutem, 6 titračních baněk, 2 dělené pipety ( $10 \text{ cm}^3$ ), pipeta ( $10 \text{ cm}^3$ ), benzen (lze nahradit toluenem),

ledová kys. octová, 0,5 M a 0,05 M NaOH, roztok fenolftaleinu, 0,5M kyselina šťavelová.



### POSTUP:

- 1. Určení rozpustnosti vody ve fázi bohaté benzenem.** Do devíti zkumavek přesně odpipetujeme postupně 0,5; 1,0; 1,5; ... a 4,5 cm<sup>3</sup> benzenu. Každou zkumavku jednotlivě doplníme ledovou kyselinou octovou na celkový objem 5 cm<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup> benzenu a 10 cm<sup>3</sup> vody a přidáme postupně 2, 4, 6, 9, 12 a 15 cm<sup>3</sup> 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 (0,5M a 0,05M) pomocí kyseliny šťavelové na fenolftalein.) Ze spodní fáze pak odebereme 3 cm<sup>3</sup> a ztitrujeme 0,5M NaOH na fenolftalein. Odběr a titraci provedeme pro kontrolu ještě jednou. Zbytek spodní fáze odstraníme. Odebereme 3 cm<sup>3</sup> ze zbývajících horní fáze. Tuto fázi ztitrujeme 0,05M 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.