

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.a. Určení rozdělovacího koeficientu v extrakční soustavě



V extrakčních soustavách jsou nejdůležitější tři složky: primární rozpouštědlo (často voda), extrahovaná látka a extrakční rozpouštědlo. Má-li být extrakce úspěšná, musí soustava vykazovat vhodné fázové chování. Vzájemná mísitelnost rozpouštědel musí být zanedbatelná a rozpustnost extrahované látky v extrakčním rozpouštědle co největší.

Po přidavku extrakčního rozpouštědla k primárnímu rozpouštědлу 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 tříložkové soustavy. V praxi se rozdělení extrahované složky popisuje 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 $m_0 - m_1$. Extrakční koeficient K_{Ex} je závislý na teplotě, tlaku a celkovém složení extrakční soustavy. Závislost koeficientu 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 rovnovah (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. Jsou-li vzájemná mísitelnost vodné a organické fáze a vlastní molární objem extrahované látky v obou fázích 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:

$$\pi_n = \frac{m_0 - m_n}{m_0} = 1 - \left[\frac{V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \right]^n \quad (4.6.)$$

z čehož mj. plyne, že je-li K_{Ex} konstantou, pak n -krát opakovaný přídavek organického extrahovadla V_{Ex}/n vede k většímu výtěžku nežli jednostupňová extrakce extrakčním rozpouštědlem v množství V_{Ex} . Výtěžek extrakce uvádíme v procentech: $\pi = 100\pi_n$.



ÚKOL: Stanovte rozdělovací koeficient extrahované látky ve zvolené extrakční soustavě voda-methylenová modř-amyalkohol. Ověřte správnost vztahu (4.5.) pro případ dvoustupňové extrakce. Srovnajte výtěžek (v %) jednonásobné extrakce s dvojnásobnou za použití stejného celkového množství extrahovadla.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: primární zásobní vodný roztok extrahované látky ($4 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$), methylenová modř (CAS No 122965-43-9), extrahovadlo amyalkohol (CAS No 71-41-0), stojánek na zkumavky, 9 zkumavek teflonových se zátkami, po 1ks dělené pipety (1, 2, 5 a 10 cm^3), injekční stříkačka s dlouhou jehlou nebo hadičkou, 1 odměrka (100 cm^3), 5 odměrek (25 cm^3), spektrofotometr, stříčka naplněná etanolem na oplach. Nejméně 3ks běžných elektrických míchadel, nebo jedno elektrické míchadlo s rotačním diskem na alespoň 10 zkumavek.



POSTUP: Z časových důvodů zvolíme toto pořadí:

- 1. Vytvoření extrakční rovnováhy.** Do 9 zkumavek (nebo dělicích nálevek) pipetujeme postupně 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,5 a 5,0 cm^3 primárního zásobního vodného roztoku extrahované látky methylenové modři a doplníme vodou na objem 5 cm^3 (vznikne extrakční soustava 1-9). Pak přidáme do každé zkumavky 5 cm^3 extrahovadla (amyalkoholu). Tj. v každé zkumavce bude celkový objem 10 cm^3 . Do 10-té zkumavky pipetujeme 5 cm^3 primárního zásobního roztoku a 2,5 cm^3 extrahovadla (extrakční soustava n2). Obsah zkumavek s methylenovou modří mícháme alespoň 20 minut. Dbáme, aby extrakce proběhla za konstantní teploty.
- 2. Oddělení fází.** Po míchání necháme z extrakčních směsí ve zkumavkách vydělit čirou organickou a vodní fází. Injekční stříkačkou vždy odstraníme vrchní fázi bohatou na extrakční rozpouštědlo. Extrahovaná látka se získává z fáze bohatého na extrakční rozpouštědlo (horní organická fáze). Zde k analýze však použijeme fázi primárního rozpouštědla bohatého na vodu (spodní vodní fáze). Vodní fáze si ponecháváme v označených zkumavkách 1-9. Organické (horní) fáze vylijeme do příslušné lahve na odpad směsných organických rozpouštědel.
- 3. Měření postupné extrakce.** Z extrakční soustavy n2 odsajeme horní organickou fází injekční stříkačkou a vylijeme ji do lahve na odpad. Pak přidáme opět 2,5 cm^3 extrahovadla a extrakci se separací fází zopakujeme za stejných podmínek podruhé.
- 4. Měření kalibrační závislosti.** Do 100ml odměrné baňky napipetujeme 50ml zákl. barviva a doplníme vodou. Z tohoto nového zásobního roztoku odpipetujeme postupně 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; a 15 cm^3 do šesti 25 cm^3 odměrných baněk, které rovněž doplníme vodou. Změříme spektrofotometrem absorbanci nového zásobního roztoku a připravených roztoků při vlnové délce odpovídající maximální hodnotě absorbance vodného roztoku extrahované látky (methylenová modř: 660 nm).
- 5. Změření absorbance vodné fáze po extrakci.** Objem ponechané vodní fáze ve všech zkumavkách (extrakce 1-9 a n2) zředíme vodou v poměru 1:1 (tj. faktor zředění = 2), abychom odstranili případný zákal, separované vodní fáze. Změříme absorbanci extrahované látky spektrometrem. Koncentraci extrahované látky ve

vodní fázi zjistíme z kalibračního grafu. Veškeré nádoby po skončení práce propláchneme vodou a také etanolem na oplach.



Z koncentrací extrahované látky ve vodě před extrakcí c_0 a po ní c_V v soustavách 1-9 při jednostupňové extrakci vypočteme hmotnosti m_0 a m_1 ve fázích bohatých na vodu. Z těchto hodnot hmotnosti a objemů V_{Ex} a V_V vypočítáme rovnovážné koncentrace extrahované látky ve fázích bohatých na extrahovadlo c_{Ex} , c_V a rozdělovací koeficienty extrakcí K_{Ex} podle vztahu (4.3.). Dle vztahu (4.5.) vypočítáme hodnotu m_2 s použitím průměrného rozdělovacího koeficientu extrakce zjištěného z pokusů 1-9 a objemů použitých v extrakční soustavě $n2$. Vypočtenou hodnotu m_2 použijeme k výpočtu zbytkové koncentrace extrahované látky ve vodní fázi c_2 . Tuto vypočtenou hodnotu porovnáme s hodnotou naměřenou experimentálně pro extrakci $n2$. Dle vztahu (4.6.) vypočteme výtěžek 2-násobné extrakce pro $n=2$ a srovnáme jej s výtěžkem extrakce, který bychom dostali, pokud bychom použili totéž množství extrahovadla jen pro extrakci jednostupňovou $n=1$.



PROTOKOL: Tabulka 1: objem použitého primárního roztoku, hodnoty koncentrace a absorbance pro kalibrační graf. **Kalibrační graf 1:** Závislost absorbance extrahované látky ve vodě na její koncentraci. **Tabulka 2:** Pro každou extrakční soustavu 1-9 a $n2$: výchozí koncentrace extrahované látky c_0 a její hmotnost m_0 ve vodní fázi před přidáním extrahovadla, faktor ředění vodní fáze po extrakci, absorbance po extrakci, koncentrace extrahované látky ve vodní fázi odečtené z kalibračního grafu, koncentrace c_V po extrakci, hmotnost extrahované látky ve vodní fázi m_1 a v organické fázi ($m_0 - m_1$) po extrakci, experimentální výtěžky extrakcí, pro experiment 1-9 hodnoty koeficientu K_{Ex} a jeho průměrná hodnota. **Graf 2:** Závislost koeficientu K_{Ex} na koncentraci c_0 . **Dále pro experiment $n2$ (s použitím průměrného K_{Ex}):** Vypočtená hmotnost m_2 a koncentrace c_2 . Teoretický výpočet výtěžku pro 1-násobnou extrakci s 5ml a dvojnásobnou extrakci s 2-krát 2.5ml extrahovadla. Srovnání experimentálního a vypočteného výtěžku pro 2-násobnou extrakci s výtěžkem pokusu 9.