

## 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.



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 rovnowah (asociace, disociace, dimerizace, ...).

#### 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 přidáním kyseliny chlorovodíkové, která do benzenu nepřechází. Podíl molekul podléhajících disociaci se nazývá disociační stupeň.

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

$$K_d = \frac{c_o^d}{(c_o)^2} \quad (4.4.)$$

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:

$$P = \frac{c_o^0}{c_v^0} = \frac{c_o}{c_v} + \frac{2c_o^d}{c_v} \quad (4.5.)$$

Použijeme-li výrazu (4.3.) (se substitucemi:  $K_{Ex} \equiv K_r$ ,  $c_0 \equiv c_{Ex}$ ) a výrazu (4.4.) získáme pro poměr celkových koncentrací závislost

$$P = K_r + 2 \cdot K_d \cdot (K_r)^2 \cdot c_v \quad (4.6.)$$

která 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:

$$\alpha = \frac{c_o^0 - c_o}{c_o^0} = \frac{2 \cdot c_o^d}{c_o^0} \quad (4.7.)$$

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

$$c_o = c_o^0 \cdot (1 - \alpha) \quad (4.8.)$$

a současně pro koncentraci dimeru:

$$c_o^d = \frac{\alpha \cdot c_o^0}{2} \quad (4.9.)$$

Dosazením vztahů (4.8.) a (4.9.) do (4.4.) dostaneme:

$$K_d = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot c_o^0} \quad (4.10.)$$

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

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



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** el. míchadlo, stojan, 6 dělicích nálevek ( $50 \text{ cm}^3$ ), 3 dělené pipety ( $10 \text{ cm}^3$ ), 1 pipeta ( $10 \text{ cm}^3$ ), 2 injekční stříkačky ( $10$  a  $20 \text{ cm}^3$ ), 2 byrety ( $10 \text{ cm}^3$ ), 2 titrační baňky, kádinka, stříčka s alkoholem na oplach, benzen, fenolftalein, roztok  $0,01M$  septonexu (SPX m. hm.  $422,5g \text{ mol}^{-1}$ ), 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  $10 \text{ cm}^3$   $2M$  kyseliny octové (resp. monochlorooctové) a doplníme destilovanou vodou na celkový objem  $10 \text{ cm}^3$ . V případě kyseliny monochlorooctové doplníme také takový

objem  $0,2M$   $HCl$ , aby byla zachována její celková koncentrace  $0,1M$ . Potom přidáme do každé nálevky  $10\text{ cm}^3$  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  $0,5M$   $NaOH$ . Koncentraci organické kyseliny v benzenové fázi stanovíme titrací  $0,05M$   $NaOH$  na fenolftalein. K titraci odebíráme dvakrát z každé fáze vždy po  $4\text{ cm}^3$ . Titraci organické fáze provádíme tak, že k objemu  $4\text{ cm}^3$  organické fáze přidáme  $1\text{ ml}$  roztoku septonexu a doplníme destilovanou vodou na celkový objem  $10\text{ ml}$  a při titraci intenzivně protřepáváme. Spotřeby titračního roztoku jsou malé a proto je třeba pracovat pečlivě. Přesnou koncentraci  $0,5\text{ M}$  a  $0,05\text{ M}$   $NaOH$  stanovte pomocí standardního roztoku kyseliny šťavelové.

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



Při vyhodnocení extrakční rovnováhy kys. chloroctové nesmíme zapomenout na to, že ve fázi bohaté na vodu je přítomna  $HCl$  o koncentraci  $0,1M$ . Spotřeba  $0,5M$   $NaOH$  při titraci kys. chloroctové 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  $\alpha$ . Dimerační a rozdělovací konstanty  $K_d$  a  $K_r$  obou kyselin. **Společný graf 1:** závislost  $P$  na  $c_v^0$  pro obě kyseliny. **Společný graf 2:** závislost disociačního stupně  $\alpha$  na  $c_o^0$  pro obě kyseliny.