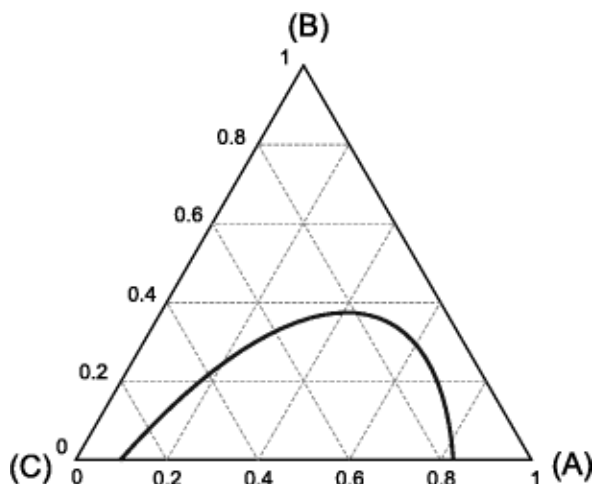


6. FÁZOVÝ DIAGRAM TŘÍSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Homogenním soustavám se třemi složkami přísluší celkem 4 proměnné. Jsou to tlak, teplota a váhové poměry dvou složek. Těmito poměry je současně určen váhový poměr třetí složky. Z toho plyne, že ke znázornění chování tříložkové soustavy by bylo zapotřebí čtyřrozměrný diagram. Prakticky se používá digram plošný, který platí pro stálou teplotu a další stálou proměnnou. V našem případě bude je další stálou proměnnou tlak.

Složení soustavy vyjádřené váhovými nebo molárními procenty všech tří složek se účelně znázorňuje v rovinném systému souřadnic, jehož osami jsou strany rovnostranného trojúhelníku. Trojúhelník je rozdělen na dvě části tzv. binodální křivkou – Obr. VI-1. V této úloze jde o soustavu dvou prakticky nemísitelných kapalin – toluen - voda, přičemž třetí kapalina – kyselina octová se mísí s oběma složkami ve všech poměrech. V případě konjugovaných roztoků můžeme nezávisle měnit pouze složení jedné z fází, zatímco složení druhé fáze je tím určeno.



Obr. VI-1: Binodální křivka

Body pod křivkou odpovídají koexistenci dvou fází, body nad křivkou leží v oblasti homogenity. Aby byl diagram úplně popsán, je nutno ještě stanovit průběh spojnic mezi body konjugovaných roztoků na binodální křivce – tzv. konody. Podél konody se spojitě mění váhový poměr obou konjugovaných roztoků, ale nemění se jejich složení. Všechny konody se protínají v jednom bodě. Určíme-li tento bod, můžeme v oblasti nehomogenity stanovit pro jakékoli celkové složení směsi složení obou konjugovaných roztoků.

Na strany rovnostranného trojúhelníku se nanášejí molární zlomky, resp. molární procenta složek tak, že jejich hodnoty vzrůstají směrem k vrcholům (A, B, C), které odpovídají čistým složkám. Strany trojúhelníka znázorňují složení binární soustavy.

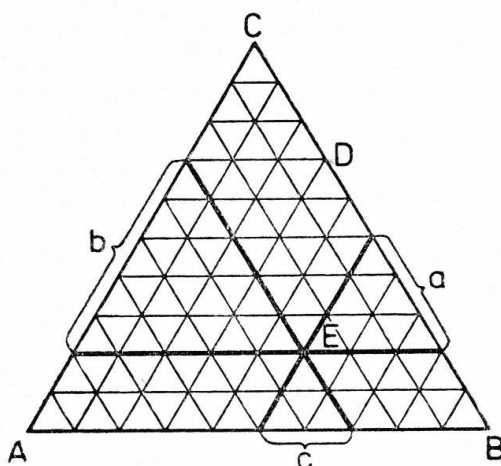
Např. bod D znázorňuje binární směs, ve které je molární zlomek složky B roven 0,3 a molární zlomek složky C je roven 0,7. Body uvnitř trojúhelníka udávají složení tříložkové (ternární) soustavy. Molární zlomky složek odpovídají úsekům, které na stranách trojúhelníka vytínají rovnoběžky k těmto stranám jdoucí daným bodem. Z obrázku vyplývá, že stále platí:

$$a : b : c = x_A : x_B : x_C \quad (\text{VI-1})$$

a současně i

$$a + b + c = x_A + x_B + x_C = 1 \quad (\text{VI-2})$$

Považujeme – li délku strany trojúhelníku za jednotkovou, pak pro bod E je zřejmě $x_A = 0,3$; $x_B = 0,5$; $x_C = 0,2$ (Obr. VI-2).



Obr. VI-2: Gibbsův trojúhelník (tříložková soustava)

Úkol: Na základě experimentálně nalezených hodnot sestrojíte fázový diagram soustavy voda-toluen-kyselina octová (ledová)

Experimentální vybavení:

- toluen
- ledová kyselina octová
- roztok NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- 9 zkumavek
- 2 byrety
- 2 titrační baňky

- roztok (COOH)₂ (0,5 mol·dm⁻³)
- fenolftalein
- 4 kádinky (150 cm³)
- 4 kádinky (50 cm³)
- 2 dělicí nálevky (500 cm³)
- pipety
- váhy

Pracovní postup: Nejdříve si nachystáme směsi v děličkách na stanovení konod (viz oddíl *Stanovení konod*) a po vytřepání děliček si začneme chystat směsi ve zkumavkách (viz oddíl *Stanovení binodální křivky*)

Stanovení binodální křivky: Do devíti zkumavek si připravíme podle tabulky (Tabulka VI-1) směsi vody a toluenu. Byretu naplníme ledovou kyselinou octovou a dolní meniskus hladiny nastavíme na „0“. Potom za neustálého míchání (protřepávání) zkumavkou přidáváme z byrety ledovou kyselinou octovou. Ve zkumavce před započítáním titrace vidíme 2 vrstvy kapalin, po přidávku kyseliny octové do zkumavky se obsah zkumavky nejdříve zakalí a při dalších přidávkách je vidět, jak kyselina octová klesá ke dnu zkumavky, zákal mizí a ve zkumavce se tvoří bublinky. Ke konci titrace se vrstva toluenu zmenšuje a drží se u hladiny, kde se hromadí i bublinky. Před dosažením konce titrace (dokonalé homogenizace) se jemný zákal přidávkem další kapky kyseliny octové vyčeří. Pokud si nejsme jisti, zda je vzorek dobře zhomogenizován, odložíme zkumavku do stojánku a chvíli počkáme. Pokud se u hladiny hromadily bublinky, ty po čase z roztoku vyprchají. Pokud ještě roztok není úplně zhomogenizován, tak u hladiny zůstává vrstvička toluenu, která, když zkumavkou lehce zatřepeme, tvoří u hladiny v roztoku maličké kapičky toluenu. Složení směsí na binodální křivce vyjádříme v hmotnostních procentech, údaje zapíšeme do tabulky (Tabulka VI-1) a sestojíme fázový diagram.

Tabulka VI-1: Složení směsí k sestrojení binodální křivky

toluen			voda			kyselina octová		
cm ³	g	hm. %	cm ³	g	hm. %	cm ³	g	hm. %
0,5			4,5			.		
1,0			4,0			.		
1,5			3,5			.		
2,0			3,0			.		

2,5			2,5			.		
3,0			2,0			.		
3,5			1,5			.		
4,0			1,0			.		
4,5			0,5			.		

Stanovení konod: Nejdříve si do 2 dělicích nálevek připravíme směsi následujícího složení:

Dělicí nálevka	Voda (cm ³)	Toluen (cm ³)	Kyselina octová (cm ³)
A	10	10	18
B	10	10	20

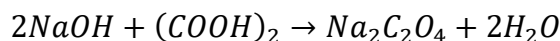
Směs v každé dělicí nálevce nejméně 15 minut intenzivně protřepáváme. Po protřepání děličky odzátkujeme, aby se vrstvy pěkně rozdělily. Raději si pod děličku postavíme kádinku pro případ, že by dělička podkapávala. Potom si budeme chystat směsi ve zkumavkách (viz *Stanovení binodální křivky*). Pak si zvážíme titrační baňku a její hmotnost si zapíšeme. Po rozdělení vrstev (vyčeření) směsi v děličce si spodní vrstvu odpustíme do předem připravené označené kádinky a do druhé označené kádinky si odpustíme i horní vrstvu. Potom si napipetujeme do titračních baněk (předem zvážených) roztok z dané vrstvy dle následujícího rozpisu:

Vrstva	Objem k titraci (cm ³)
dolní	1
horní	3

Titrační baňku se vzorkem vždy zvážíme, zapíšeme do sešitu a po odečtení hmotnosti baňky zjistíme hmotnost samotného vzorku k titraci. Pro zvětšení objemu v titrační baňce přidáme libovolné množství destilované vody (na množství opravdu nezáleží, protože množství odebraného vzorku v titrační baňce je vždy buď 1 nebo 3 cm³ podle toho, o jakou vrstvu se jedná). Druhou byretu naplníme roztokem 1M – NaOH a dolní meniskus hladiny nastavíme na „0“. Každý vzorek titrujeme odměrným roztokem 1 M-NaOH na fenolftalein (před titrací přidáme do titrační baňky ≈ 3 kapky) do růžového zbarvení.

Nesmíme zapomenout stanovit přesnou koncentraci roztoku NaOH titrací odměrným roztokem 0,5M – (COOH)₂. Pro stanovení přesné koncentrace 1M – NaOH si musíme spočítat, jaký

objem kyseliny šťavelové si musíme napipetovat do titrační baňky, aby spotřeba při titraci byla $\approx 10 \text{ cm}^3$ roztoku NaOH.



$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{(\text{COOH})_2}} = \frac{2}{1}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{(\text{COOH})_2}$$

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 2 \cdot c_{(\text{COOH})_2} \cdot V_{(\text{COOH})_2}$$

Každou titraci provádíme minimálně 2x, pokud se spotřeba neliší o víc než $0,5 \text{ cm}^3$. V případě rozdílů spotřeb více než $0,5 \text{ cm}^3$ je nutno provést třetí titraci.

Vyhodnocení:

- Objem toluenu, vody a kyseliny octové v cm^3 přepočítáme (pomocí hustoty) na hmotnost v g a vyjádříme v hmotnostních procentech. Vše zapíšeme do tabulky (Tabulka VI-1). Hustoty toluenu i ledové kyseliny octové jsou uvedeny na lahvích, hustota vody pro výpočet je $0,998 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- Hmotnostní % kyseliny octové v obou vrstvách vypočítáme podle vztahu:

$$\text{hm.}\% = 0,06 \cdot f \cdot V \cdot 100/m \quad (\text{VI-3}),$$

kde f je faktor 1M-NaOH

V je jeho spotřeba v cm^3

m je hmotnost vzorku v gramech.

1 cm^3 1M-NaOH odpovídá $0,06 \text{ g}$ kyseliny octové

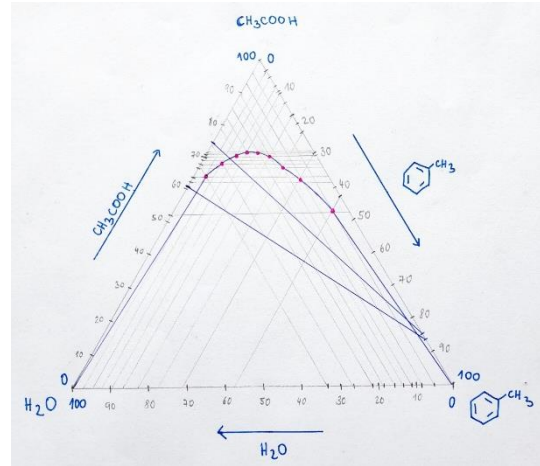
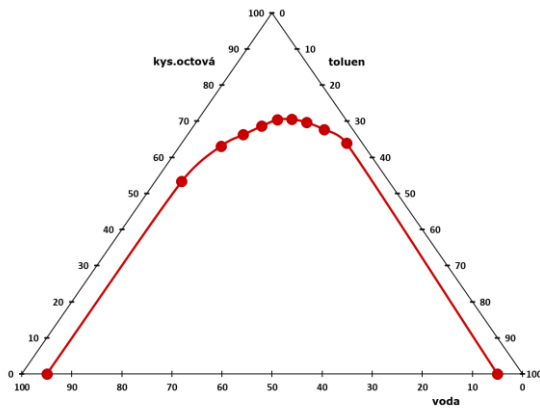
- Vypočítané výsledky doplníme do tabulky (Tabulka VI-2) a sestrojíme fázový diagram s binodální křivkou i s konodami (Obr. VI-3)

Tabulka VI-2: Hodnoty pro sestrojení konod

Vrstva	Objem vzorku k titraci [cm^3]	Hmotnost vzorku [g]	Spotřeba 1 M – NaOH (cm^3)	Hmotnostní % CH ₃ COOH
dolní	1			
dolní	1			

horní 3

horní 3



Obr. VI-3: Fázový diagram tříložkové soustavy toluen, voda, kyselina octová

(binodální křivka,

binodální křivka s konodami)

(dvě různá stanovení)

- Pro sestrojení konod budeme vynášet hmotnostní % kyseliny octové
dolní vrstvy vlevo (jak jsme vynášeli % kyseliny octové)
horní vrstvy vpravo (jak jsme vynášeli % toluenu)
- Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:
 - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
 - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a grafické závislosti (např. Obr. 1 atd.)
 - pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti