

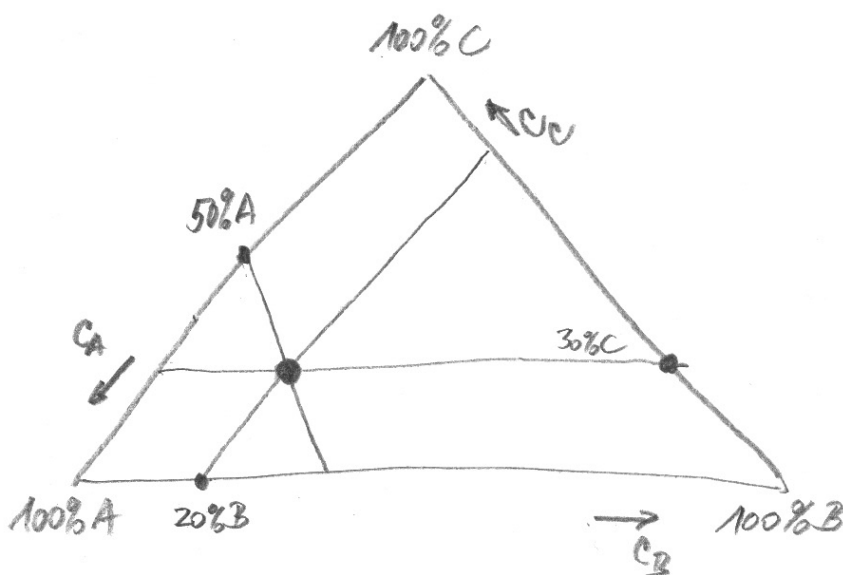
Fázové rovnováhy – tříložková soustava

A) Fázový diagram tříložkové soustavy

Za situace, kdy se v tříložkové soustavě vyskytuje jediná kapalná fáze, podle Gibbsova fázového zákona pro počet stupňů volnosti vychází

$$v = s + 2 - f = 3 + 2 - 1 = 4 \quad (1)$$

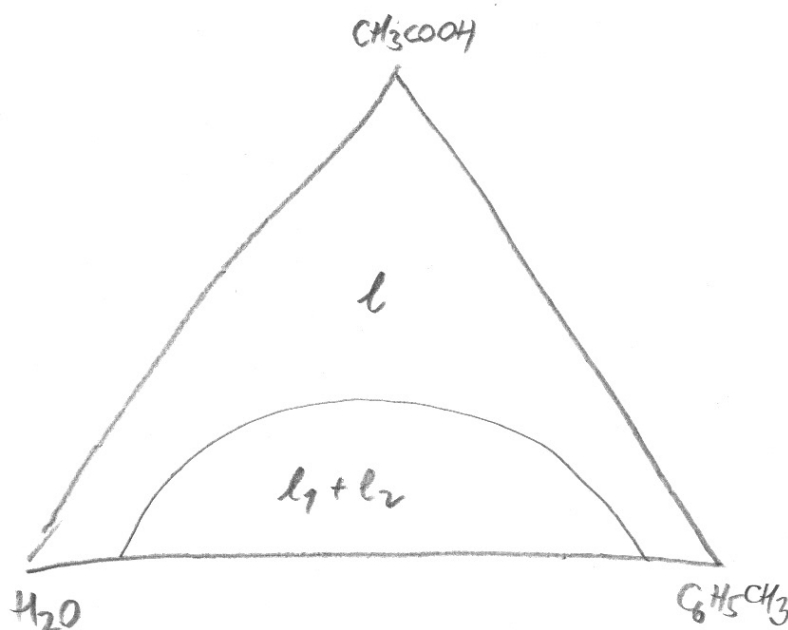
a tedy potřebujeme čtyři proměnné (teplotu, tlak a koncentrace dvou složek), abychom tuto soustavu plně popsali. Konstrukce čtyřrozměrného fázového diagramu by tedy byla ještě komplikovanější než tomu bylo v případě dvousložkové soustavy, kde by stačil trojrozměrný fázový diagram. Obdobně jako u dvousložkové soustavy je tedy třeba zvolit tentokrát ale dvě proměnné za konstantní, aby mohl být fázový diagram zobrazen ve dvourozměrném prostoru. Pokud zvolíme za konstantní teplotu a tlak, potřebujeme ale do diagramu vynést pro danou situaci fázového uspořádání koncentrace tří složek, takže klasický čtyřúhelníkový diagram je nepoužitelný. Pro tento případ navrhl Gibbs použití trojúhelníkového diagramu, přičemž každý vrchol rovnostranného trojúhelníka odpovídá čisté složce a protilehlá strana naopak nulové koncentraci této složky v soustavě (Obr. 1).



Obr. 1: Trojúhelníkový fázový diagram a vynesení konkrétního bodu do diagramu.

Konstrukci takového fázového diagramu si vysvětlíme na soustavě dvou nemísitelných kapalin, které jsou každá s třetí kapalinou neomezeně mísitelné (např. soustava voda-toluen-octová kyselina). Ve zkumavce smícháme ve zvoleném poměru vodu a toluen a poté po kapkách přidáváme octovou kyselinu do chvíle, kdy se původně zakalená heterogenní

disperze vyčíří (stane se průhlednou - přejde do homogenního roztoku). Zjištěné koncentrace všech tří složek pro tuto situaci (fázový přechod heterogenní-homogenní systém) pak vyneseme do diagramu podle Obr. 1 tak, že zkonstruujeme tři rovnoběžky s příslušnými stranami trojúhelníka, odpovídající koncentracím jednotlivých složek z experimentu. Všechny tři úsečky se musí protnout v jediném bodě – to je jeden z bodů křivky fázového přechodu mezi dvěma roztoky octové kyseliny ve vodě a v toluenu a na jediný homogenní roztok všech tří složek. Postup se opakuje pro další koncentrace, až se získá dostatek bodů pro přesnou konstrukci příslušné křivky koexistence obou případů mísitelnosti všech tří složek (Obr. 2).



Obr. 2: Izotermicko-izobarický fázový diagram tříložkové soustavy voda-toluen-octová kyselina s vyznačením koexistence jednotlivých stavů mísitelnosti všech tří složek.

B) Soustava dvou nemísitelných kapalin a tuhé látky rozpustné v obou kapalinách

U tříložkové soustavy dvou nemísitelných kapalin s tuhou látkou rozpustnou v obou kapalinách se ustavuje rovnováha mezi roztoky této látky v obou kapalinách, přičemž poměr koncentrací rozpuštěné látky v obou roztocích je při konstantní teplotě nezávislý na množství látky a objemu soustavy – Nernstova rozdělovací rovnováha. Uvedený poměr vyjadřuje tzv. Nernstův rozdělovací koeficient

$$k = \frac{c_2}{c_1} \quad (2)$$

a je totožný s poměrem rozpustnosti dané tuhé látky v rozpouštědlech 1 a 2. I když tento tvar platí přesně pouze pro ideálně se chovající soustavy, v prvním přiblížení je použitelný pro většinu praktických případů. Protože se rozpuštěná látka rozděluje mezi obě kapalně fáze na základě rozdílné rozpustnosti, lze vhodným výběrem rozpouštědla převést většinu látky z původního rozpouštědla do nového a při použití menšího objemu tohoto druhého rozpouštědla se navíc rozpuštěná látka zkoncentruje – tento proces se nazývá extrakce. Základní princip efektivního provedení extrakce spočívá v tom, že je výhodnější provést extrakci v několika krocích, kdy i při celkovém použití stejného množství druhého rozpouštědla dojde k převodu většího množství látky z původního rozpouštědla, než by nastalo v případě jednorázového použití stejného množství druhého rozpouštědla (extrakčního činidla).

Rozdíl si ukážeme na extrakci fenolu z vody toluenem. Výchozí koncentrace fenolu ve vodě c_1 je 1g/l, objem vody (rozpouštědlo 1) je 1 l (V_1) a máme k dispozici 100 ml (V_2) toluenu (rozpouštědlo 2). Rozdělovací koeficient bude pro tento případ 10, tedy $k=c_2/c_1=10$.

Jednorázová extrakce

$$c_1=c_1^1 \cdot V_1+c_2^1 \cdot V_2=c_1^1 \cdot V_1+k \cdot c_1^1 \cdot V_2 \rightarrow c_1^1=c_1/(V_1+k \cdot V_2)=1/(1+10 \cdot 0,1)=\underline{0,5 \text{ g/l}}$$

kde c_1^1 je koncentrace fenolu ve vodě po extrakci a c_2^1 je koncentrace fenolu v toluenu po extrakci.

Dvoukroková extrakce po 50 ml (V_2) toluenu (celkem 100 ml)

1. krok

$$c_1=c_1^1 \cdot V_1+c_2^1 \cdot V_2=c_1^1 \cdot V_1+k \cdot c_1^1 \cdot V_2 \rightarrow c_1^1=c_1/(V_1+k \cdot V_2)=1/(1+10 \cdot 0,05)=\underline{0,667 \text{ g/l}}$$

kde c_1^1 je koncentrace fenolu ve vodě po prvním kroku extrakce a c_2^1 je koncentrace fenolu v toluenu po prvním kroku extrakce.

2. krok

$$c_1^1=c_1^2 \cdot V_1+c_2^2 \cdot V_2=c_1^2 \cdot V_1+k \cdot c_1^2 \cdot V_2 \rightarrow c_1^2=c_1^1/(V_1+k \cdot V_2)=0,667/(1+10 \cdot 0,05)=\underline{0,444 \text{ g/l}}$$

kde c_1^2 je koncentrace fenolu ve vodě po druhém kroku extrakce a c_2^2 je koncentrace fenolu v toluenu po druhém kroku extrakce.

Z příkladu je vidět, že pouhé rozdělení do dvou kroků výrazně zlepší výtěžnost extrahování látky z prvního rozpouštědla. Pokud upravíme vztah získaný v druhém kroku dosazením za c_1^1 z kroku prvního, získáme výraz

$$c_1^2 = c_1^1 / (V_1 + k \cdot V_2) = c_1 / [(V_1 + k \cdot V_2) \cdot (V_1 + k \cdot V_2)] = c_1 / (V_1 + k \cdot V_2)^2$$

můžeme zobecnit postup extrakce na libovolný počet n-kroků

$$c_1^n = c_1 / (V_1 + k \cdot V_2)^n \quad (3)$$

A na závěr využití rovnice (3) pro případ extrakce v 10 krocích po 10 ml toluenu:

$$c_1^{10} = 1 / (1 + 10 \cdot 0,01)^{10} = 1 / 2,594 = \underline{0,386 \text{ g/l}}$$

Nutno poznamenat, že v mnoha případech hodnoty rozdělovacích koeficientů dosahují řádu tisíců až desetitisíců, takže efektivita extrakce je pak výrazně vyšší. Rozdělovací rovnováha je rovněž jeden z mechanismů využitých v chromatografii, kde dochází k ustavení rozdělovací rovnováhy mezi mobilní a stacionární (zakotvenou na nosiči uvnitř chromatografické kolony) kapalnou fází. V tomto případě probíhá ustavení rovnováhy v mnoha krocích, které od sebe nelze jednoznačně oddělit v rámci délky kolony, takže podobně jako u rektifikace se účinnost chromatografické kolony v takovém případě vyjadřuje počtem jednotlivých rovnovážných kroků nutných pro dosažení stejného výsledku rozdělení.