

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta pedagogická

Bakalářská práce

**FÁZOVÁ ROVNOVÁHA KAPALINA – KAPALINA
V TERNÁRNÍCH SYSTÉMECH**

Eva Šebková

Plzeň 2013

Prohlašuji, že jsem práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni, 2013

.....

Poděkování

Ráda bych poděkovala Mgr. Jitce Štrofové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a vstřícnost při vedení práce.

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	2
2.1	Základní pojmy	2
2.2	Extenzivní podmínky termodynamické rovnováhy	3
2.3	Intenzivní podmínky termodynamické rovnováhy	3
2.3.1	Gibbsův fázový zákon	5
2.4	Rovnováha kapalina – kapalina	8
2.4.1	Příklad stanovení bodů rozpustnosti křivky	10
2.4.2	Rovnováha kapalina – kapalina v ternárních systémech	13
2.4.3	Rovnovážné diagramy pro ternární systémy	13
2.4.4	Základní typy rovnovážných diagramů	18
3	Praktická část	21
3.1	Systém 1: toluen(1) + propan-1-ol(2) + voda(3)	23
3.1.1	Postup vlastního měření	23
3.1.2	Výsledky měření	30
3.2	Systém 2 – aceton – ethylacetát – voda	31
3.2.1	Postup vlastního měření	31
3.2.2	Výsledky měření	38
3.3	Diskuze	39
4	Závěr	40
5	Seznam použité literatury	41

1 Úvod

Problematikou fázových rovnováh se zabývá fyzikální chemie. Popisuje chování jednosložkových i vícesložkových systémů. V každodenním životě se můžeme setkat s praktickými aplikacemi fázových rovnováh v ternárních systémech. Příkladem mohou být např. procesy čištění odpadních vod. V poslední době lze zaznamenat použití těchto aplikací i ve vývoji takových produktů, jako je bionafta.¹

Cílem této práce bylo shrnutí základních poznatků o fázové rovnováze kapalina-kapalina v ternárních systémech, praktické proměření dvou vybraných systémů a konstrukce jejich fázových diagramů.

2 Teoretická část

V teoretické části se budu nejprve věnovat základním pojmům, s nimiž jsem se při studiu fázových rovnováh setkala. Patří k nim systém, jeho typy, extenzivní a intenzivní veličiny, rovnovážný stav a další.

2.1 Základní pojmy

Systémem se rozumí část prostoru, která je vymezená skutečnými nebo myšlenými stěnami a v daném okamžiku obsahuje přesně definované množství hmoty. Vše, co je vně systému, se označuje jako okolí. Podle vztahu mezi systémem a jeho okolím se rozlišují 3 typy systémů. **Izolovaný systém** je systém, který s okolím nevyměňuje ani hmotu, ani energii. **Uzavřený systém** s okolím vyměňuje pouze energii, nikoliv hmotu. V případě **otevřeného systému** dochází k výměně energie i hmoty.² Jednoznačný popis systému umožňují fyzikálně-chemické veličiny. Pokud je jejich hodnota závislá na velikosti systému, jedná se o **veličiny extenzivní**, např. objem, hmotnost, počet částic, energie. Naopak hodnoty intenzivních veličin jako např. teplota, tlak, hustota se při dělení systému na části nemění. Systémy lze porovnávat na základě intenzivních veličin. Jakoukoli extenzivní veličinu lze převést na intenzivní, je-li její hodnota vztažena na jednotku hmotnosti či jednotkové látkové množství n .³

Převod extenzivních veličin na intenzivní vystihují vztahy:

$$Y_{spec.} = Y/m \quad \text{nebo} \quad Y_m = Y/n$$

kde Y je libovolná extenzivní veličina, $Y_{spec.}$ měrná veličina a Y_m je molární veličina, m je hmotnost a n látkové množství.

Oblast systému, v níž jsou jeho vlastnosti konstantní nebo se spojitě mění, se označuje jako **fáze**. Pojem fáze zavedl do fyzikální chemie J. W. Gibbs roku 1876. Homogenní systém je tvořen jedinou fází, heterogenní systém obsahuje minimálně dvě fáze.⁴

Mají-li všechny veličiny popisující systém časově stálé hodnoty, je uvedený systém v **rovnovážném stavu**. Jsou-li v rovnováze složky jednotlivých

fází heterogenního systému, pak se v tomto systému ustavila **fázová rovnováha**.²

2.2 Extenzivní podmínky termodynamické rovnováhy

Na základě I. a II. věty termodynamické lze dospět k podmínkám termodynamické rovnováhy. Tyto podmínky jsou shrnuty v tabulce. Je vždy důležité respektovat podmínky za nichž je systém v rovnováze.⁵

Tabulka. 1 **Kritéria rovnováhy za různých podmínek v uzavřeném systému**⁵

Varianta	Funkce	Extrém funkce	Podmínky
1	Entropie S	maximum	$[U, V]$
2	Entropie S	maximum	$[H, p]$
3	Vnitřní energie U	minimum	$[S, V]$
4	Entalpie H	minimum	$[S, p]$
5	Helmholtzova energie F	minimum	$[T, V]$
6	Gibbsova energie G	minimum	$[T, p]$

2.3 Intenzivní podmínky termodynamické rovnováhy

Nejčastěji se jako kritéria rovnováhy používá Gibbsova energie, protože jejími přirozenými proměnnými jsou teplota a tlak a ty jsou při fázových přechodech konstantní. Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za stálé teploty a tlaku klesá, **v rovnováze nabývá minima**. Tato skutečnost nabývá důležitosti především proto, že mnohem častěji lze studovat děje za konstantní teploty a tlaku než např. za konstantní entropie a tlaku nebo za konstantní vnitřní energie a konstantního objemu. Z mechaniky je známo, že systém se snaží dostat do energeticky nejvýhodnějšího stavu tj. do stavu s minimem energie.⁶

„Gibbsova energie uzavřeného systému za konstantní teploty a tlaku nabývá minimální hodnoty. Jakékoli vychýlení z rovnovážného stavu, při kterém teplota a tlak uzavřeného systému zůstávají konstantní, má za následek zvýšení hodnoty Gibbsovy energie systému, tuto vlastnost Gibbsovy energie lze zapsat ve tvaru:

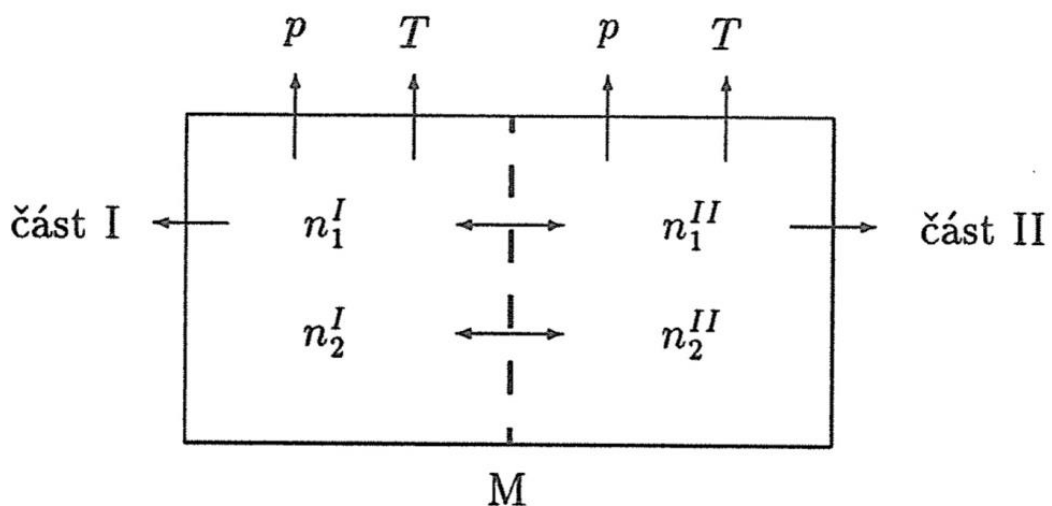
$$dG = 0 [T, p, \text{rovnováha}]''^6$$

K indikaci a výpočtům fázových rovnováh se používá odvozené kritérium. Na obr. 2 je znázorněn systém skládající se ze dvou částí I a II, které jsou odděleny přepážkou s těmito vlastnostmi:

- zajišťuje stejný tlak v obou částech systému tj. je pohyblivá.
- zajišťuje stejnou teplotu na obou stranách přepážky tj. je tepelně vodivá.
- zajišťuje propustnost pro obě složky.

Změna Gibbsovy energie tohoto systému je pak dána součtem změn Gibbsových energií obou částí.⁶

$$dG = dG^I + dG^{II}$$



Obr. 1 Odvození intenzivního kritéria rovnováhy⁶

Rovnici pro Gibbsovu energii lze napsat ve tvaru:

$$dG = (\mu_1^I dn_1^I + \mu_2^I dn_2^I) + (\mu_1^{II} dn_1^{II} + \mu_2^{II} dn_2^{II})$$

kde μ_i^I , μ_i^{II} jsou chemické potenciály i -té složky v I. a II. části,

dn_i^I , dn_i^{II} jsou vyměněná látková množství i -té složky přes rozhraní M mezi oběma částmi.

Intenzivní kritérium rovnováhy pro k -složkový, f -fázový systém lze zapsat následovně:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)}$$

$$\mu^{(1)}_1 = \mu^{(2)}_1 = \dots = \mu^{(f)}_1$$

·

·

·

$$\mu^{(1)}_k = \mu^{(2)}_k = \dots = \mu^{(f)}_k$$

Platí tedy: Jsou-li dvě nebo více fází v rovnováze, musí mít stejnou teplotu a tlak a chemické potenciály jednotlivých složek ve všech fázích musí být totožné. Kdyby tomu tak nebylo, složka by měla tendenci přecházet do fáze, ve které je její chemický potenciál nižší. Uvedené podmínky mohou být splněny i v případě lokálního minima či dokonce maxima Gibbsovy energie, avšak rovnováha nastává pouze v případě absolutního minima Gibbsovy energie. K určení fázové rovnováhy systému nestačí tedy obecně nalezení takového stavu, který splňuje naznačené podmínky, ale je nutno se přesvědčit, že tomuto stavu odpovídá skutečně minimum Gibbsovy energie.⁶

„Uzavřená soustava obsahující jedinou látku ve více fázích je za $[T, p]$ v rovnováze, má-li molární Gibbsova energie této látky ve všech fázích stejnou hodnotu.“³

2.3.1 Gibbsův fázový zákon

Počet proměnných, které jednoznačně popisují daný systém, určuje Gibbsův fázový zákon. Jejich počet odpovídá tzv. počtu stupňů volnosti v .

$$v = k - f + 2$$

Kde v je počet stupňů volnosti, f je počet fází a k je počet složek.

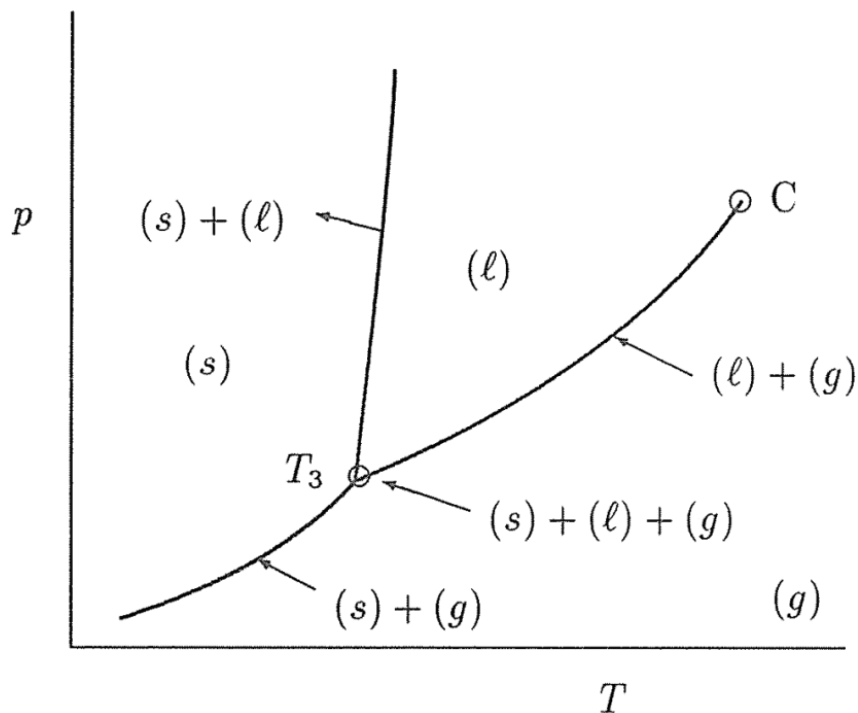
Někdy zahrnuje také dodatečné vazné podmínky C , kterými může být např. podmínka konstantního tlaku, teploty apod.. Počet stupňů volnosti je pak dán vztahem:

$$v = k - f + 2 - C$$

Kde v je počet stupňů volnosti, f je počet fází a k je počet složek.

Grafickým vyjádřením chování systému za daných podmínek jsou tzv. **fázové diagramy**. Podobu fázového diagramu jednosložkového systému přibližuje obr. 2.

Plochy v diagramu odpovídají situaci, kdy je za dané T a p v systému přítomna pouze jediná fáze. Křivky odpovídají rovnováze mezi 2 fázemi.



Obr. 2 **Fázový diagram jednosložkového systému.**
 T_3 je trojný bod, C je bod kritický. ⁶

Dvoufázové oblasti v diagramu vystihují křivky mezi fázemi. Tyto křivky vyjadřují závislost teploty daného fázového přechodu na tlaku.

Křivka $s-l$ je křivka tání nebo tuhnutí, odpovídá rovnováze mezi tuhou a kapalnou fází a vyjadřuje závislost bodu tání (tuhnutí) na tlaku.

Křivka $s-g$ je křivka sublimační, podobně $l-g$ je křivka bodů varu. V kritickém bodě tato křivka vypařování nebo kondenzace končí, protože mizí rozdíl mezi kapalnou a plynnou fází. ³

T_3 je trojný bod, v němž jsou v rovnováze všechny tři fáze a počet stupňů volnosti je v takovém případě nulový. Teplotu a tlak nelze měnit, obě veličiny jsou jednoznačně určeny.⁶

2.4 Rovnováha kapalina – kapalina

Pro binární, ternární a vícesložkové směsi existuje mnoho typů fázových rovnováh např. rovnováha kapalina – pára, kapalina – pevná látka, kapalina – kapalina. Vzhledem k tématu práce se v dalším textu omezím pouze na rovnováhu kapalina – kapalina.

Kapaliny mohou být vůči sobě vzájemně neomezeně mísitelné, omezeně mísitelné nebo nemísitelné. V kapalném stavu tedy mohou nastat následující případy.

Obě látky se buď mísí neomezeně, například směs vody a methanolu nebo benzenu a acetonu.

Látky jsou omezeně mísitelné a v určitém rozsahu koncentrace jsou pak v systému po smíchání dvě fáze – dvě vrstvy, jako příklad může sloužit třeba směs voda a benzen nebo methanol a n-hexan. Na příkladu přidávání malých dávek fenolu do vody lze demonstrovat vznik konjugovaných roztoků. Zprvu se bude fenol zcela rozpouštět, po dosažení určitého poměru obou složek se však již další přídavek nerozpustí a vznikne druhá kapalná vrstva. „Pokud jsou tyto dvě vrstvy – dva roztoky v rovnováze, představují tzv. konjugované roztoky, tzn. dvojici vzájemně nasycených roztoků (voda nasycená fenolem a fenol nasycený vodou).“⁷

Ve své práci neuvažuji přítomnost parní fáze a zanedbávám vliv tlaku. V praxi je totiž častější případ, kdy vliv teploty je kvalitativně mnohem významnější na vzájemnou rozpustnost, zatímco vliv tlaku je velmi malý. „Teplota, při níž dochází ke splývání koexistujících fází, je označována jako horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST) a složení jako kritické. V tabulce 2 jsou uvedeny kritické rozpouštěcí teploty a jim odpovídající složení pro několik binárních systémů.“⁷

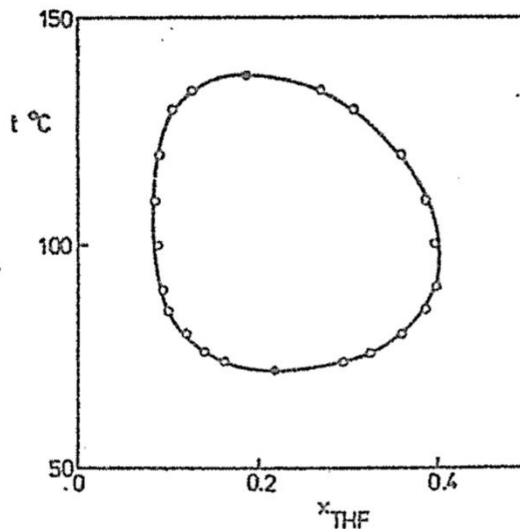
Tabulka 2 **Kritické rozpouštěcí teploty pro některé binární systémy.** ⁷

Kde 1. složka je vždy uvedena na 1. místě, t_c je teplota v kritickém bodě a x_1 je molární zlomek v kritickém bodě

Systém	t_c [°C]	$(x_1)_c$	Systém	t_c °C	$(x_1)_c$
acetonitril+heptan	84,35	0,37	m-kresol+voda	147,3	0,078
nitromethan+hexan	102,3	0,601	p-kresol+voda	143,9	0,077
nitromethan+heptan	108,1	0,65	2-buthanon+voda	143	0,175
nitromethan+oktan	114,4	0,69	akrolein+voda	88,25	0,28
nitromethan+dekan	124,9	0,76	furfural+voda	122,6	0,157
methanol+cyklohexan	45,5	0,51	tetrahydrofuran+voda	71,8	0,22
methanol+hexan	45,78	0,506	tetrahydrofuran+voda	137,1	0,187
methanol+heptan	50,91	0,546	kyselina isomáselná+voda	24,2	0,11
perfluorhexan+hexan	21,5	0,375	kyselina benzoová+voda	116,2	0,064
1-butanol+voda	124,9	0,109	propionitril+voda	113,8	0,21
2-buthanol+voda	117,15	0,131	dipropylamin+voda	-4,9	0,074
isobuthanol+voda	133,1	0,116	1-ethylpiperidin+voda	7,4	0,069
fenol+voda	65,9	0,98	2, 6-dimethylpyridin+voda	45	0,067
cyklohexanol+voda	185,5	0,062	2, 6-dimethylpyridin+voda	165	0,083
nitroethan+voda	170,5	0,227	nitromethan+voda	105	0,214

„Systémy, u nichž se rozpustnost s rostoucí teplotou snižuje, se vyskytují méně často. Teplota, při níž splývají složení koexistujících fází, je v tomto případě označována jako dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST). Tyto systémy jsou obvykle tvořeny vodou a slabě polárními organickými látkami (aminy a ethery).“ ⁷

Jsou známé systémy, které tvoří uzavřenou křivku omezené mísitelnosti, u nichž se pak vyskytuje jak horní, tak i dolní kritická rozpouštěcí teplota, např. systém nikotin + voda nebo tetrahydrofuran + voda.



Obr. 3 Systém s uzavřenou křivkou omezené mísitelnosti tetrahydrofuran + voda⁷

Aplikací Gibbsova fázového pravidla platí:

$$v = s - f + I = 2 - 2 + 1 = 1 \text{ (pro dvousložkovou soustavu)}$$

Stupeň volnosti 1 znamená, že lze měnit pouze teplotu T , přičemž ze závislosti p - T (obr. 3) je zřejmé, že každé teplotě odpovídají zcela jedinečná složení obou kapalných fází, nezávisle na jejich množství.⁷

2.4.1 Příklad stanovení bodů rozpustnostní křivky

K experimentálnímu stanovení bodů rozpustnostní křivky lze využít několik metod, např. metodu analytickou, zákalovou a u binárních systémů též objemovou metodu. Pro potřeby této práce vysvětlím princip stanovení bodů rozpustnostní křivky pomocí zákalové metody.

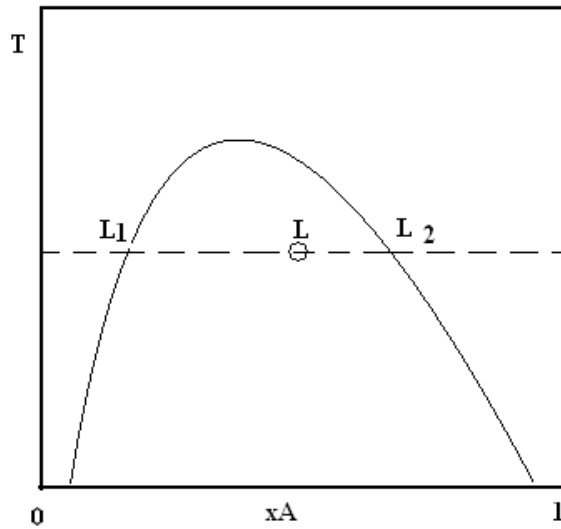
Tato metoda spočívá v tom, že se zaznamenává vznik zákalu (druhé fáze), který je vyvolán buď změnou teploty při konstantním složení, nebo přidáním jedné ze složek (či známé směsi) do systému při konstantní teplotě.

Body pro sestrojení rozpustnostní křivky lze tedy získat dvojím způsobem:

- buď změnou vzájemného poměru obou složek za konstantní teploty T , tj. titrací jednou ze složek při konstantní teplotě až do vzniku zákalu. V laboratorních podmínkách se provádí v termostatované nádobce, v níž se nachází známé množství první složky, přičemž druhá složka se přidává za intenzivního míchání až do vzniku zákalu.
- nebo změnou teploty T při konstantním poměru obou složek. Pro stanovení teploty vzniku dvou fází tzn. (rozpuštěcí teploty) při daném složení se postupuje tak, že při známém složení jednotlivých komponent nebo homogenního vzorku se pozoruje vznik nebo zánik druhé fáze (vznik nebo zánik zákalu) se změnou teploty.

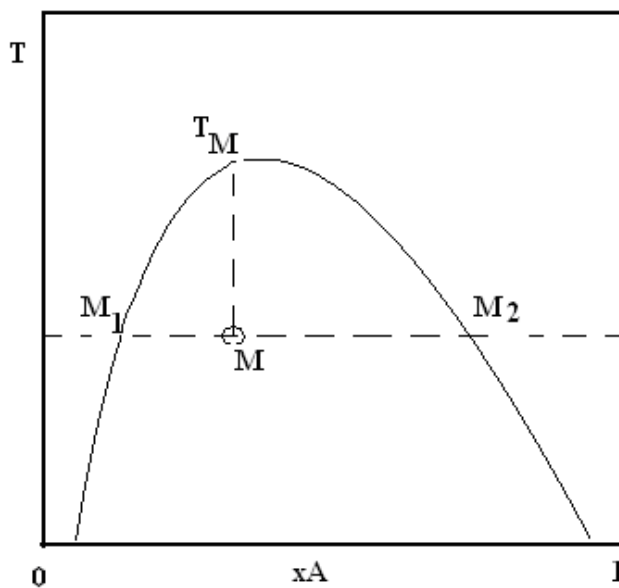
Takto sestrojená křivka, která umožňuje zjistit závislost rozpustnosti složky A v B a B v A se nazývá rozpustnostní křivka a rozděluje fázový diagram na dvě části. Soustava ležící mimo oblast, která je ohraničená rozpustnostní křivkou je tvořena jedinou fází. Soustava, která je dána body v ohraničené části diagramu je dvoufázová.

Situace, kdy je při konstantní teplotě T přidávána složka A k čisté složce B, je znázorněna na obr. 4. V tomto případě dojde při překročení bodu L_1 k zakalení dosud čirého roztoku neboť dochází ke vzniku druhé, konjugované fáze. Dalším přidáváním složky A se složení konjugovaných fází nemění, pouze se mění jejich relativní množství až do bodu L_2 . Po jeho překročení se soustava vyčeří. Dojde k vymizení konjugované fáze a zbývá jednofázová oblast. Tímto postupem se získají dva body na rozpustnostní křivce. Opakováním pro různé teploty se získá vždy dvojice bodů k sestrojení křivky.



Obr. 4 Odvození rozpustnostní křivky³

Ve druhém případě při konstantním poměru obou složek měníme teplotu T , abychom se dostali do dvoufázové oblasti, např. bod M . Směs ohříváme a sledujeme teplotu, při níž se roztok vyčeří. Tímto postupem získáme vždy jeden bod pro daný konstantní poměr obou složek. Opakováním postupu pro různé hodnoty molárního zlomku získáme vždy jeden bod k sestavení křivky.^{7,3}



Obr. 5 Odvození rozpustnostní křivky³

2.4.2 Rovnováha kapalina – kapalina v ternárních systémech

Rovnováha kapalina – kapalina má největší využití při extrakci. Její princip vystihuje následující příklad. Škodlivé (nežádoucí) látky (např. fenol) obsažené v odpadních vodách je nutno především z ekologických důvodů odstranit nebo je z ekonomických důvodů získat. Fenol lze z odpadních vod získat například extrakcí ve vodě málo rozpustným n-butyl-acetátem. Fenol přejde převážně do n-butyl-acetátu, v němž je v rovnováze obsažen v nepoměrně větší koncentraci. Buthylacetátový roztok fenolu se oddělí. Výsledkem opakované extrakce je voda téměř zbavená fenolu a buthylacetátový roztok fenolu. ⁶

2.4.3 Rovnovážné diagramy pro ternární systémy

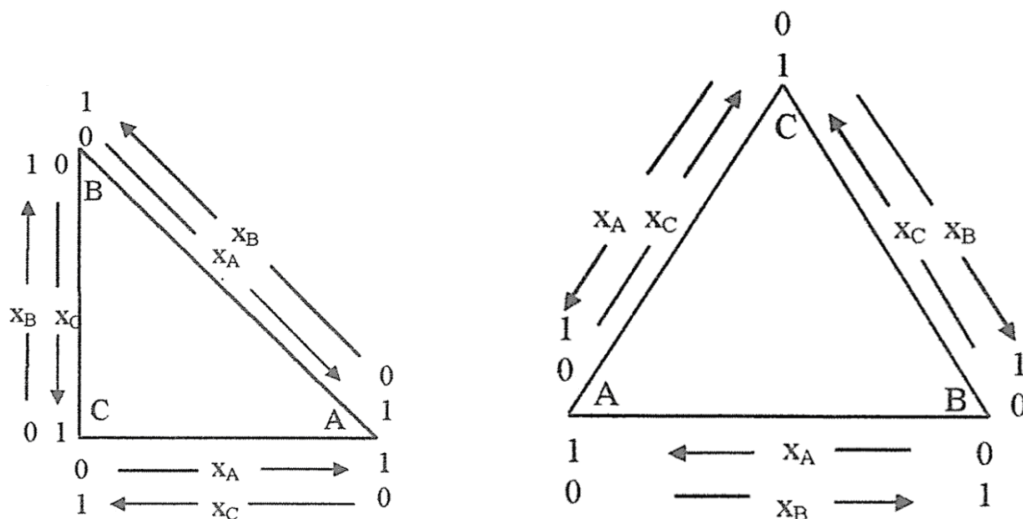
Grafické znázornění tří-složkových soustav je složitější než u soustav binárních, kde se mění složení pouze dvou složek a to lze znázornit na jedné ose.

Gibbsovo pravidlo fází nabývá pro tří-složkovou kondenzovanou soustavu tvar

$$v = 3 - f + 1 = 4 - f^8$$

V případě, že je v soustavě přítomna jen jedna fáze, je počet stupňů volnosti roven 3, a pak může jednofázová tří-složková soustava existovat v širokém rozmezí teplot a složení, které je vyjádřeno koncentrací dvou složek – koncentrace třetí složky je dopočet do jedné, protože platí $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. V těchto případech by bylo nutné sestavit trojrozměrný diagram, kde by dvě souřadnice udávaly obsah dvou složek a třetí teplotu. „Aby bylo možné fázové diagramy tří-složkových soustav zobrazit plošně, je třeba snížit počet stupňů volnosti, tedy počet proměnných o jeden. Toho docílíme tak, že budeme fázový diagram zobrazovat pro určitou teplotu, tj. fázové diagramy tří-složkové soustavy budou izobaricko-izotermické.“⁸ V takovém případě jednofázová tří-složková soustava bude mít $v = 2$ a k zobrazení postačí rovinný obrazec.

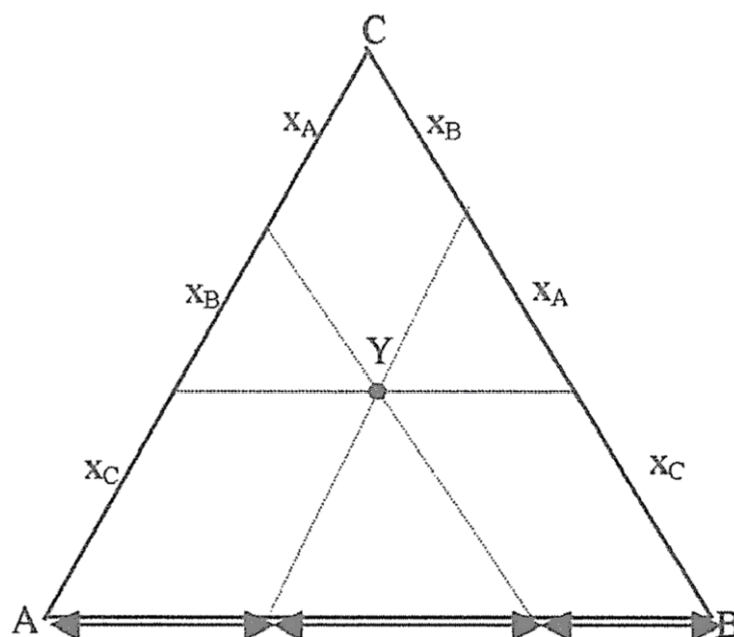
Izobaricko-izotermické fázové diagramy tří-složkových soustav zobrazujeme v rovnostranném nebo rovnoramenném trojúhelníku.



Obr. 6 **Trojúhelníkové diagramy**⁸

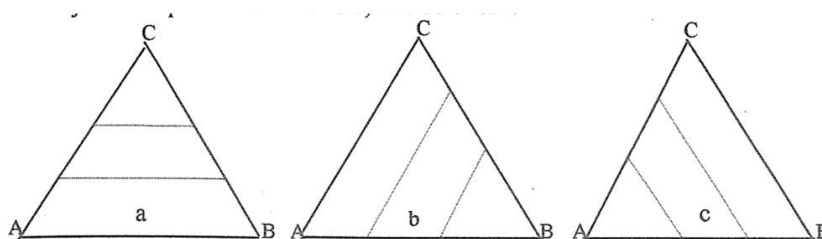
Pro sestrojování těchto diagramů se uplatňují následující zásady:⁸

- Ve vrcholech trojúhelníka se nacházejí čisté složky A, B, C. Složení vynášíme v molárních nebo hmotnostních zlomcích.
- Na stranách trojúhelníka se nacházejí dvousložkové (binární) systémy A – B, A – C a B – C.
- Soustava obsahující všechny tři složky je zobrazena na ploše trojúhelníka. Složení tříložkové soustavy udané bodem Y na obr. 7 určíme tak, že bodem Y vedeme rovnoběžky se stranami trojúhelníka a průsečíky těchto rovnoběžek se stranami vymezují úsečky udávající složení soustavy.⁸



Obr. 7 **Rovnostranný trojúhelníkový diagram**⁸

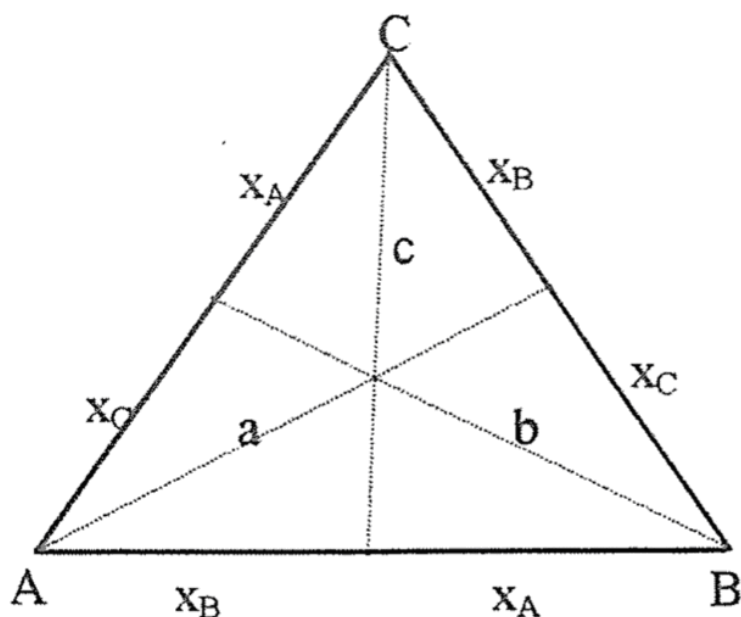
- Na rovnoběžkách s některou ze stran trojúhelníka je konstantní obsah složky nacházející se na protilehlém vrcholu



Obr. 8 **Složky trojúhelníkového diagramu**⁸

a – konstantní obsah složky C, proměnný obsah složek A, B, b – konstantní obsah složky B, proměnný obsah složek A, C, c – konstantní obsah složky A, proměnný obsah složek B, C

- Na čarách vycházejících z některého z vrcholů trojúhelníka je konstantní poměr koncentrací složek nacházejících se na protilehlé straně a mění se obsah složky nacházející se na vrcholu, z něhož čára vychází - viz obr. 9.

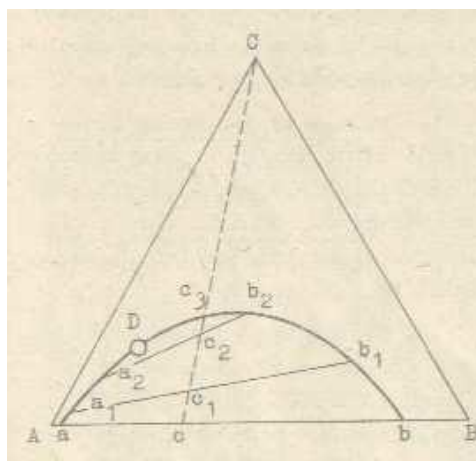


Obr. 9 **Popis trojúhelníkového diagramu.**⁸
 a – konstantní x_B/x_C , b – konstantní x_A/x_C , c – konstantní x_A/x_B

Abychom mohli v systému obsahujícím dvě fáze znázornit rovnovážné složení v rovině ($v = 1$), musíme se dále omezit na konstantní teplotu a tlak. Soubor takových diagramů pro různé T pak představuje soubor izotermních řezů trojrozměrným diagramem dané soustavy.

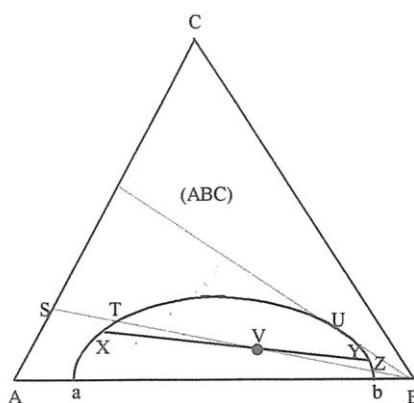
Fázové diagramy se tvoří dvěma způsoby:

1. Buď přidáváme třetí složku ke směsi dvou zbývajících složek za konstantní teploty T a můžeme postupovat dvojím způsobem
 - Ke směsi dvou omezeně mísitelných kapalin přidáme za neustálého míchání třetí složku C tak, až při překročení binodální křivky v bodě c_3 se soustava vyčeří, neboť za tímto bodem jsou všechny složky vzájemně mísitelné. Tímto způsobem získáme jeden bod na rozpustnostní křivce.⁸



Obr. 10 **Konstrukce bodů binodální křivky pro směs dvou omezeně mísitelných kapalin**³

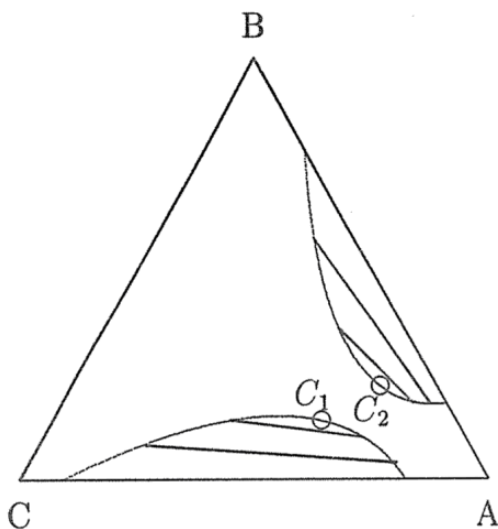
- Ke směsi dvou dokonale mísitelných složek (např. A, C v bodě S) přidáváme za neustálého míchání složku B. V okamžiku, kdy se roztok zakalí, jsme přešli z jednofázové oblasti do dvoufázové – bod T. Dalším přidáváním složky B se složení soustavy mění po spojnici SB směrem k vrcholu B. V okamžiku překročení bodu Z zákal zmizí a soustava přechází z oblasti omezené mísitelnosti do oblasti dokonalé mísitelnosti.⁸



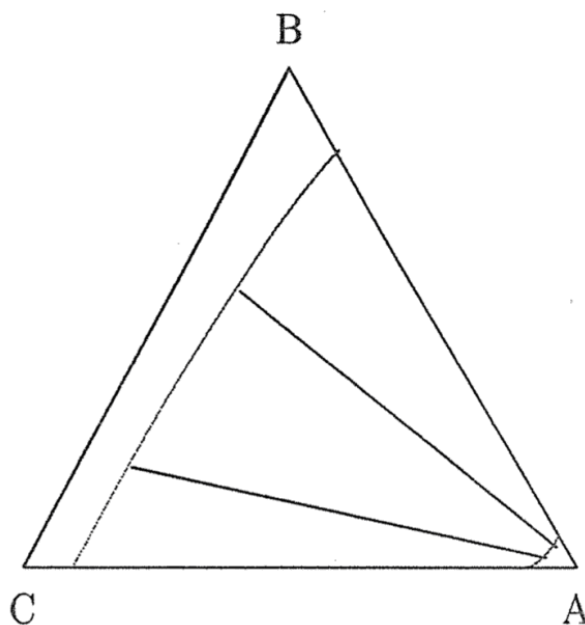
Obr. 11 **Konstrukce bodů binodální křivky pro směs dvou dokonale mísitelných složek**⁸

2. Měníme teplotu soustavy za konstantního složení všech tří složek směsi. Přípravenou sadu směsí s různými obsahy jednotlivých složek pak

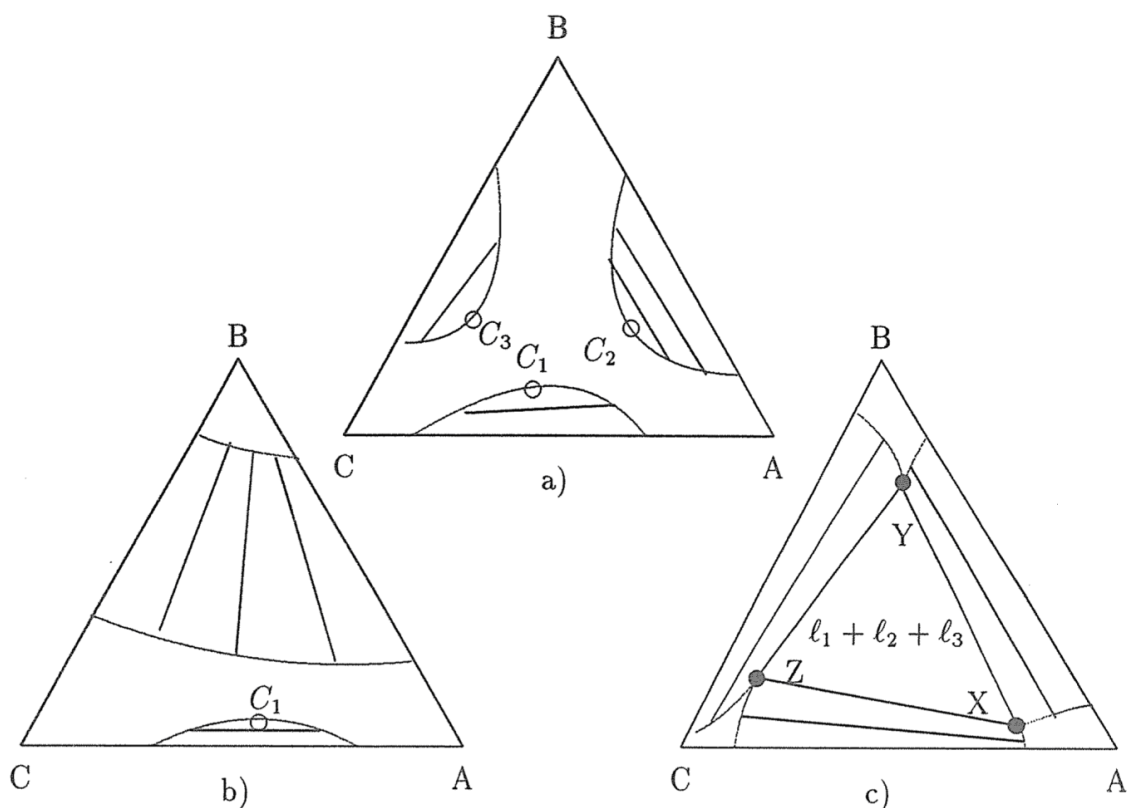
(koexistujících) fází x_{Ab} , $x_{Ab}^{\bar{}}$ k sobě blíží a v bodě C_1 , mají obě fáze (obě kapalné vrstvy) totožná složení. Bod C_1 označujeme jako kritický bod.⁶



Obr. 13 **Heterogenní ternární systém se dvěma navzájem oddělenými heterogenními binárními subsystemy⁹**



Obr. 14 **Heterogenní ternární systém se dvěma heterogenními binárními subsystemy s dostatečně velkou nemísitelností.⁹**



Obr. 15 **Heterogenní ternární systémy se třemi heterogenními binárními subsystemy.**⁹

Poměrně vzácně se vyskytují případy ternárních systémů, u nichž jsou všechny tři binární subsystemy heterogenní. Systém na obrázku 15c) indikuje v blízkosti čistých složek tři oddělené homogenní oblasti. Na tři heterogenní binární subsystemy navazují tři dvofázové oblasti, které ve vnitřním trojúhelníku X, Y, Z vytvářejí třífázovou oblast. Zde se příslušná směs rozpadne na tři fáze, jejichž složení odpovídá bodům X, Y a Z. Příkladem takového systému je směs n-heptan + voda + nitromethan za normálních teplot a tlaků. Poměr, ve kterém smícháme tyto tři látky, určuje, zda získáme jednofázový (homogenní), dvofázový či třífázový systém.

Nejběžnější typ ternárního diagramu je zobrazen na obr. 12, ve kterém jsou složky A – B za dané teploty a tlaku omezeně mísitelné a dvojice složek (A – C, B – C) jsou neomezeně mísitelné. Hranicí mezi homogenní a heterogenní oblastí je tzv. binodální křivka a v diagramu (obr. 16) ji představuje křivka EFKHB. Oblast pod touto křivkou je heterogenní, oblast nad binodální křivkou odpovídá homogenním směsím. Body F a H vyjadřují složení dvou koexistujících fází, které vzniknou rozdělením bodu J. Tento bod udává složení výchozí ternární směsi.¹⁰

3.1 Systém 1: toluen(1) + propan-1-ol(2) + voda(3)

3.1.1 Postup vlastního měření

V systému 1 voda + toluen + propan-1-ol se nachází jedna dvojice omezeně mísitelných kapalin tj. voda – toluen. Titrace dvojice omezeně mísitelných kapalin třetí složkou do vzniku zákalu mi umožnila zjistit průběh binodální křivky v ternárním diagramu. Nejprve jsem titrovala směs toluen + propan-1-ol vodou. Do suchých kádinek jsem si vždy připravila směs toluenu a propan-1-olu o objemech uvedených v tabulce 1a). Před začátkem titrace jsem vždy odebrala určité množství směsi do kapátka. Roztok směsi se míchal pomocí magnetické míchačky a přidávala jsem vodu z byrety až do vzniku zákalu. Poté jsem za stálého míchání vrátila vzorek z kapátka do původního roztoku a směs se opět vyčeřila. Znovu jsem titrovala až do prvního vzniku zákalu. Hmotnost přidané vody jsem určila z rozdílu hmotností před a po titraci. Po každém měření jsem vynesla složení ternární směsi v hmotnostních procentech do trojúhelníkového diagramu. Stejným způsobem jsem postupovala při titraci směsi propan-1-olu + vody toluenem.

Po provedení všech měření jsem vždy naměřené hodnoty zadala do dvou softwarů ProSim Ternary Diagram¹¹ a Triplot¹² a získala jsem průběh binodálních křivek pro jednotlivé systémy viz obr. 17 – 19.

Při výpočtech složení molární směsi v hmotnostních procentech jsem použila následující data: $M(\text{toluen}) = 92 \text{ g/mol}$, $M(\text{propan-1-ol}) = 60 \text{ g/mol}$, $M(\text{voda}) = 18,016 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{toluen}) = 0,867 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{propan-1-ol}) = 0,804 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{voda}) = 0,9969 \text{ g/cm}^3$. Systém jsem měřila při teplotě $T = 298 \text{ K}$.

Naměřené hodnoty, včetně složení výsledné směsi, jsou uvedeny v tabulkách (3, 4). Kde n jsou látková množství příslušných látek, m hmotnosti, V objemy, w hmotnostní zlomky a x molární zlomky příslušných látek.

Tabulka 3 Složení systému 1 vyjádřené hmotnostními zlomky

a) ke směsi toluen + propan-1-ol jsem přidávala vodu

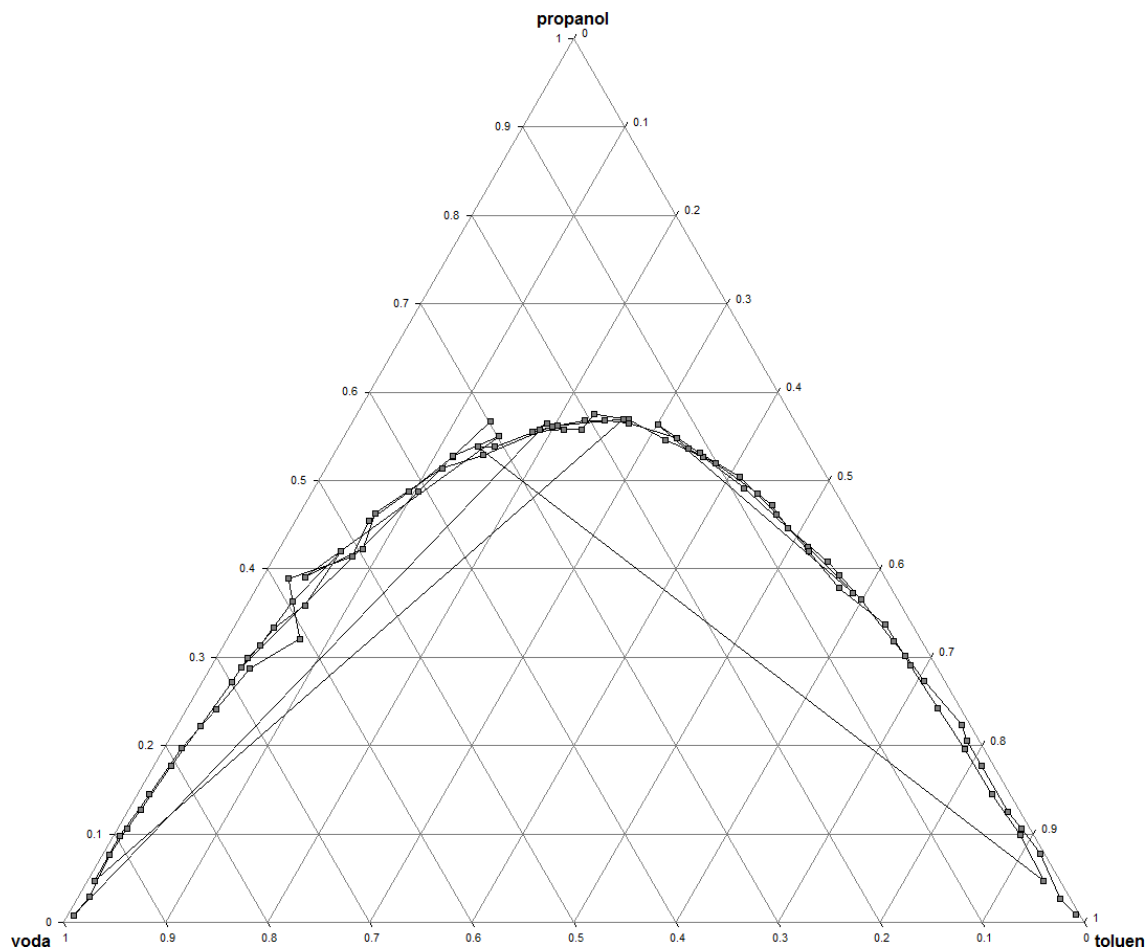
Měření	V_{toluen} [cm ³]	V_{propanol} [cm ³]	m_{toluen} [g]	m_{propanol} [g]	m_{voda} [g]	$m_{\text{celk.}}$ [g]	w_{toluen}	w_{propanol}	w_{voda}
1	8,1	16,2	6,692	12,744	3,029	22,465	0,298	0,567	0,135
2	9,2	14,9	7,915	11,76	2,621	22,296	0,355	0,527	0,118
3	10,4	13,7	8,977	10,48	2,046	21,503	0,417	0,487	0,095
4	11,5	12,4	9,848	9,453	1,488	20,789	0,474	0,455	0,072
5	12,7	11,2	10,905	8,833	1,623	21,361	0,511	0,414	0,076
6	13,8	10	11,883	7,904	0,526	20,313	0,585	0,389	0,026
7	15	8,7	13,054	6,894	1,53	21,478	0,608	0,321	0,071
8	16,1	7,5	13,889	5,925	0,814	20,628	0,673	0,287	0,039
9	17,3	6,2	14,862	4,91	0,586	20,358	0,73	0,241	0,029
10	18,5	5	15,781	3,947	0,344	20,072	0,786	0,197	0,017
11	19,6	3,7	16,915	2,916	0,241	20,072	0,843	0,145	0,012
12	20,8	2,5	17,991	1,96	0,124	20,075	0,896	0,098	0,006
13	21,9	1,2	19	0,937	0,146	20,083	0,946	0,047	0,007
14	6,9	17,4	5,933	13,848	4,892	24,673	0,24	0,561	0,198
15	8,8	15,4	7,519	12,254	3,414	23,187	0,324	0,528	0,147
16	9,7	14,4	8,326	11,496	2,561	22,383	0,372	0,514	0,114
17	11,1	12,9	9,518	9,516	1,518	20,552	0,463	0,463	0,074
18	12	11,9	10,287	8,796	1,706	20,789	0,495	0,423	0,082
19	13,4	10,4	11,555	7,966	0,827	20,348	0,568	0,391	0,041
20	8,1	16,2	6,972	12,87	3,547	23,389	0,298	0,55	0,152
21	9,2	14,9	7,975	11,882	2,657	22,514	0,354	0,528	0,118
22	10,4	13,7	8,924	10,674	2,273	21,871	0,408	0,488	0,104
23	16,1	7,5	13,793	5,865	0,605	20,263	0,681	0,289	0,03
24	15	8,7	12,895	6,853	0,832	20,58	0,627	0,333	0,04
25	13,8	10	11,878	7,312	1,163	20,353	0,584	0,359	0,057
26	12,7	11,2	10,88	8,83	1,301	21,011	0,518	0,42	0,062
27	14,3	9,5	12,293	7,509	0,895	20,697	0,594	0,363	0,043
28	15,5	8,2	13,409	6,465	0,738	20,612	0,651	0,314	0,036
29	15,9	7,7	13,733	6,12	0,645	20,498	0,67	0,299	0,031
30	16,6	7	14,25	5,532	0,587	20,369	0,7	0,272	0,029
31	17,8	5,7	15,358	4,515	0,459	20,332	0,755	0,222	0,023
32	18,9	4,5	16,288	3,575	0,343	20,206	0,806	0,177	0,017
33	20,1	3,2	17,275	2,542	0,245	20,062	0,861	0,127	0,012
34	20,5	2,7	17,62	2,101	0,187	19,908	0,885	0,106	0,009
35	21,2	2	18,273	1,514	0,149	19,936	0,917	0,076	0,007
36	22,4	0,7	19,393	0,58	0,216	20,189	0,961	0,029	0,011
37	22,8	0,2	19,681	0,158	0,12	19,959	0,986	0,008	0,006
38	6,9	17,4	5,954	13,782	4,652	24,388	0,244	0,565	0,191
39	7,4	16,9	6,343	13,385	4,403	24,131	0,263	0,555	0,182
40	6,7	17,7	5,782	13,958	5,29	25,03	0,231	0,558	0,211
41	6,2	18,2	5,303	13,882	5,698	24,883	0,213	0,558	0,229
42	5,8	18,7	4,967	14,875	6,044	25,886	0,192	0,575	0,233
43	5,1	19,4	4,384	15,402	7,263	27,049	0,162	0,569	0,269
44	4,6	19,9	3,955	15,817	9,175	28,947	0,137	0,546	0,317
45	3,9	20,6	3,322	15,834	10,934	30,09	0,11	0,526	0,363
46	3,5	21,1	2,967	16,735	14,352	34,054	0,087	0,491	0,421
47	2,8	21,9	2,364	17,334	21,095	40,793	0,058	0,425	0,517
48	2,3	22,4	1,895	17,709	27,859	47,463	0,04	0,373	0,587

b) ke směsi voda + propan-1-ol jsem přidávala toluen

Měření	V_{voda} [cm ³]	V_{propanol} [cm ³]	m_{voda} [g]	m_{propanol} [g]	m_{toluen} [g]	$m_{\text{celk.}}$ [g]	w_{voda}	w_{propanol}	w_{toluen}
1	7	16,2	6,881	12,887	3,114	22,882	0,301	0,563	0,136
2	8	14,9	7,976	11,832	2,478	22,286	0,358	0,531	0,111
3	9	13,7	8,845	10,835	1,836	21,516	0,411	0,504	0,085
4	10	12,4	9,987	9,853	1,482	21,322	0,468	0,462	0,07
5	11	11,2	10,992	8,886	1,262	21,14	0,52	0,42	0,06
6	12	10	11,973	7,912	1,073	20,958	0,571	0,378	0,051
7	13	8,7	12,965	6,865	0,536	20,366	0,637	0,337	0,026
8	14	7,5	13,977	5,948	0,504	20,429	0,684	0,291	0,025
9	15	6,2	14,942	4,923	0,453	20,318	0,735	0,242	0,022
10	16	5	15,998	3,998	0,379	20,375	0,785	0,196	0,019
11	17	3,7	16,964	2,947	0,364	20,275	0,837	0,145	0,018
12	18	2,5	17,607	1,962	0,265	19,834	0,888	0,099	0,013
13	19	1,2	18,963	0,958	0,322	20,243	0,937	0,047	0,016
14	4	19,9	3,991	15,653	9,475	29,119	0,137	0,538	0,325
15	4,4	19,4	4,395	15,317	8,774	28,486	0,154	0,538	0,308
16	5	18,7	4,993	14,826	6,773	26,592	0,188	0,558	0,255
17	5,4	18,2	5,217	14,415	6,033	25,665	0,203	0,562	0,235
18	5,8	17,7	5,62	14,036	5,062	24,718	0,227	0,568	0,205
19	6	17,4	5,981	13,794	4,506	24,281	0,246	0,568	0,186
20	6,4	16,9	6,432	13,435	3,893	23,76	0,271	0,565	0,164
21	7,4	15,7	7,397	12,403	2,825	22,625	0,327	0,548	0,125
22	7,8	15,2	7,748	12,058	2,689	22,495	0,344	0,536	0,12
23	8,4	14,4	8,353	11,424	2,23	22,007	0,38	0,519	0,101
24	9,4	13,2	9,364	10,374	1,636	21,374	0,438	0,485	0,077
25	9,8	12,7	9,725	10,026	1,495	21,246	0,458	0,472	0,07
26	10,4	11,9	10,378	9,492	1,433	21,303	0,487	0,446	0,067
27	11,4	10,7	11,352	8,511	0,975	20,838	0,545	0,408	0,047
28	11,8	10,2	11,776	8,197	0,897	20,87	0,564	0,393	0,043
29	12,4	9,5	12,386	7,541	0,742	20,669	0,599	0,365	0,036
30	13,4	8,2	13,378	6,493	0,572	20,443	0,654	0,318	0,028
31	13,8	7,7	13,54	6,066	0,487	20,093	0,674	0,302	0,024
32	14,4	7	14,404	5,568	0,416	20,388	0,706	0,273	0,02
33	15,4	5,7	15,434	4,501	0,155	20,09	0,768	0,224	0,008
34	15,8	5,2	15,752	4,162	0,242	20,156	0,782	0,206	0,012
35	16,4	4,5	16,35	3,573	0,238	20,161	0,811	0,177	0,012
36	17,4	3,2	17,37	2,506	0,232	20,108	0,864	0,125	0,012
37	17,8	2,7	17,793	2,128	0,165	20,086	0,886	0,106	0,008
38	18,4	2	18,405	1,558	0,087	20,05	0,918	0,078	0,004
39	19,4	0,7	19,362	0,549	0,195	20,106	0,963	0,027	0,01
40	19,8	0,2	19,798	0,174	0,089	20,061	0,987	0,009	0,004

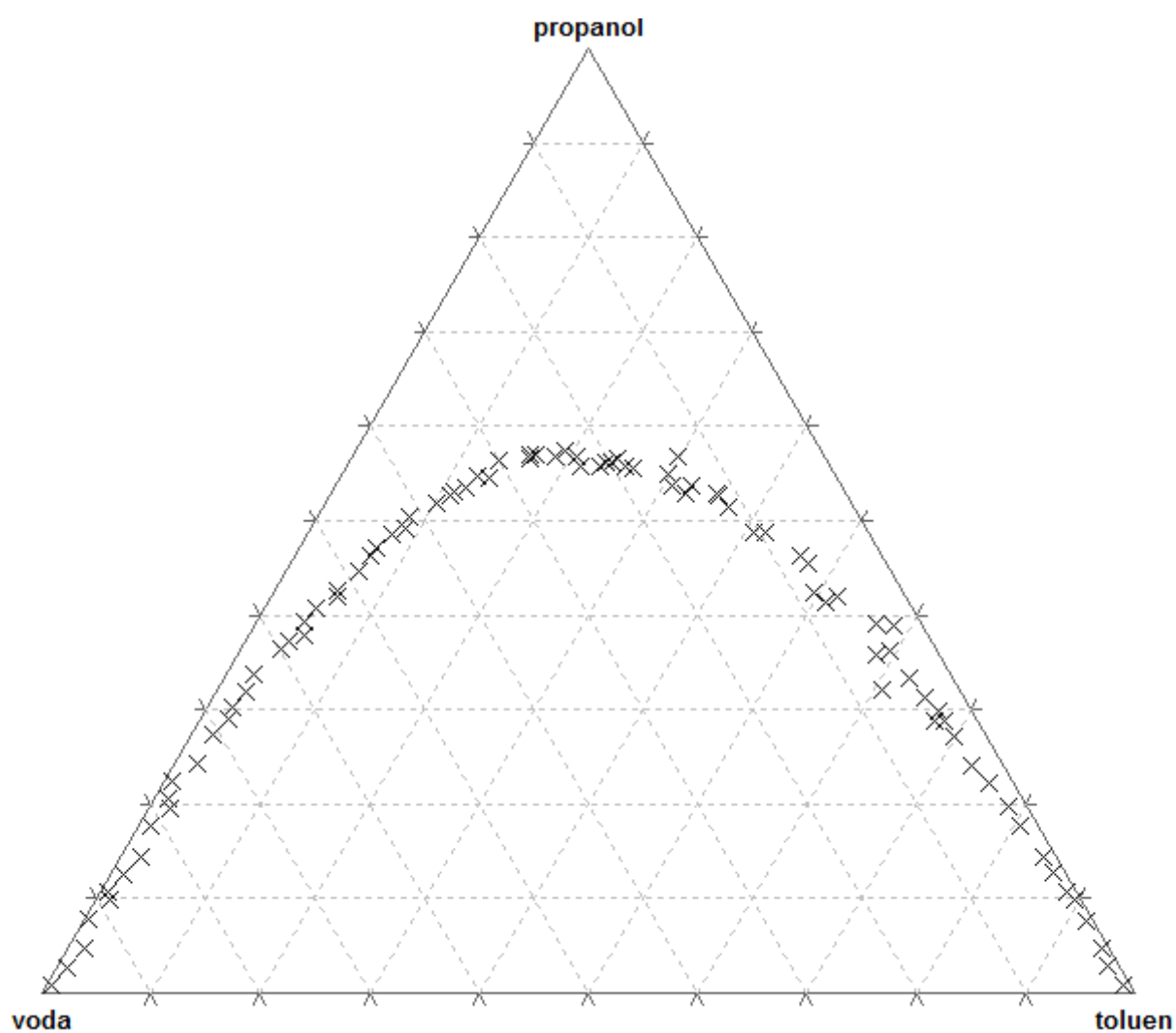
Kde $m_{\text{celk.}}$ je celková hmotnost směsi, m hmotnost jednotlivých látek, V objem a w hmotností zlomek příslušných látek.

Zobrazení softwarem ProSim Ternary diagram



Obr. 17 **Fázový diagram systému toluen(1) + propan-1-ol(2) + voda(3)**
Binodální křivka sestavená softwarem ProSim Ternary diagram.¹¹

Zobrazení softwarem Triplot



Obr. 18 **Fázový diagram systému toluen(1) + propan-1-ol(2) + voda(3)**
Binodální křivka sestavená softwarem Triplot.¹²

Tabulka 4 Složení systému 1 vyjádřené molárními zlomky

a) ke směsi toluen + propan-1-ol jsem přidávala vodu

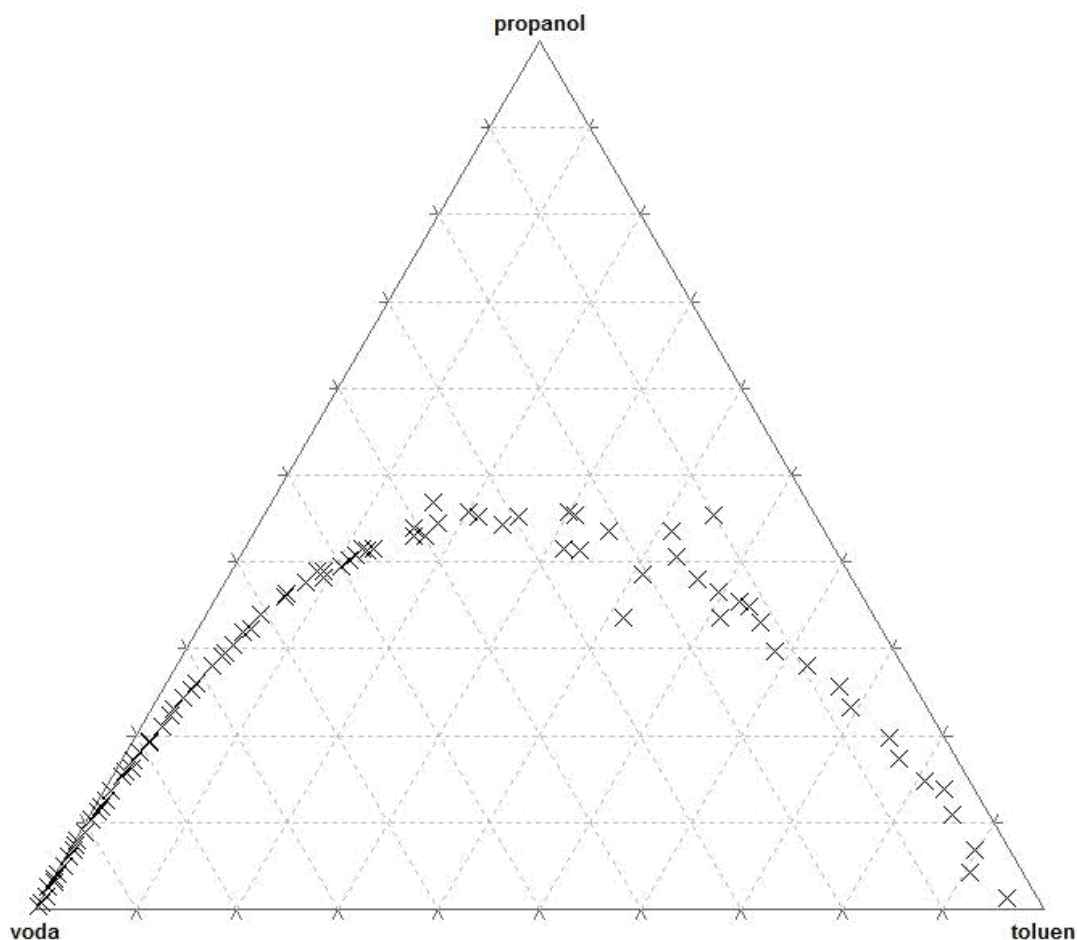
Měření	m_{toluen} [g]	m_{propanol} [g]	m_{voda} [g]	n_{toluen} [mol]	n_{propanol} [mol]	n_{voda} [mol]	$n_{\text{celk.}}$ [mol]	x_{toluen}	x_{propanol}	x_{voda}
1	6,692	12,744	3,029	0,073	0,212	0,168	0,453	0,16	0,468	0,371
2	7,915	11,76	2,621	0,086	0,196	0,146	0,428	0,201	0,458	0,34
3	8,977	10,48	2,046	0,098	0,175	0,114	0,386	0,253	0,453	0,295
4	9,848	9,453	1,488	0,107	0,158	0,083	0,347	0,308	0,454	0,238
5	10,905	8,833	1,623	0,119	0,147	0,09	0,356	0,333	0,414	0,253
6	11,883	7,904	0,526	0,129	0,132	0,029	0,29	0,445	0,454	0,101
7	13,054	6,894	1,53	0,142	0,115	0,085	0,342	0,415	0,336	0,249
8	13,889	5,925	0,814	0,151	0,099	0,045	0,295	0,512	0,335	0,153
9	14,862	4,91	0,586	0,162	0,082	0,033	0,276	0,585	0,297	0,118
10	15,781	3,947	0,344	0,172	0,066	0,019	0,256	0,669	0,257	0,075
11	16,915	2,916	0,241	0,184	0,049	0,013	0,246	0,748	0,198	0,054
12	17,991	1,96	0,124	0,196	0,033	0,007	0,235	0,832	0,139	0,029
13	19	0,937	0,146	0,207	0,016	0,008	0,23	0,897	0,068	0,035
14	5,933	13,848	4,892	0,064	0,231	0,272	0,567	0,114	0,407	0,479
15	7,519	12,254	3,414	0,082	0,204	0,19	0,476	0,172	0,429	0,399
16	8,326	11,496	2,561	0,091	0,192	0,142	0,424	0,213	0,451	0,335
17	9,518	9,516	1,518	0,103	0,159	0,084	0,346	0,299	0,458	0,243
18	10,287	8,796	1,706	0,112	0,147	0,095	0,353	0,317	0,415	0,268
19	11,555	7,966	0,827	0,126	0,133	0,046	0,304	0,413	0,436	0,151
20	6,972	12,87	3,547	0,076	0,215	0,197	0,487	0,156	0,44	0,404
21	7,975	11,882	2,657	0,087	0,198	0,148	0,432	0,201	0,458	0,341
22	8,924	10,674	2,273	0,097	0,178	0,126	0,401	0,242	0,443	0,315
23	13,793	5,865	0,605	0,15	0,098	0,034	0,281	0,533	0,348	0,119
24	12,895	6,853	0,832	0,14	0,114	0,046	0,301	0,466	0,38	0,154
25	11,878	7,312	1,163	0,129	0,122	0,065	0,316	0,409	0,386	0,205
26	10,88	8,83	1,301	0,118	0,147	0,072	0,338	0,35	0,436	0,214
27	12,293	7,509	0,895	0,134	0,125	0,05	0,308	0,433	0,406	0,161
28	13,409	6,465	0,738	0,146	0,108	0,041	0,295	0,495	0,366	0,139
29	13,733	6,12	0,645	0,149	0,102	0,036	0,287	0,52	0,355	0,125
30	14,25	5,532	0,587	0,155	0,092	0,033	0,28	0,554	0,33	0,117
31	15,358	4,515	0,459	0,167	0,075	0,026	0,268	0,624	0,281	0,095
32	16,288	3,575	0,343	0,177	0,06	0,019	0,256	0,692	0,233	0,075
33	17,275	2,542	0,245	0,188	0,042	0,014	0,244	0,77	0,174	0,056
34	17,62	2,101	0,187	0,192	0,035	0,01	0,237	0,808	0,148	0,044
35	18,273	1,514	0,149	0,199	0,025	0,008	0,232	0,856	0,109	0,036
36	19,393	0,58	0,216	0,211	0,01	0,012	0,232	0,907	0,042	0,052
37	19,681	0,158	0,12	0,214	0,003	0,007	0,223	0,958	0,012	0,03
38	5,954	13,782	4,652	0,065	0,23	0,258	0,553	0,117	0,415	0,467
39	6,343	13,385	4,403	0,069	0,223	0,245	0,537	0,128	0,416	0,456
40	5,782	13,958	5,29	0,063	0,233	0,294	0,589	0,107	0,395	0,499
41	5,303	13,882	5,698	0,058	0,231	0,317	0,606	0,095	0,382	0,523
42	4,967	14,875	6,044	0,054	0,248	0,336	0,638	0,085	0,389	0,527
43	4,384	15,402	7,263	0,048	0,257	0,404	0,708	0,067	0,363	0,57
44	3,955	15,817	9,175	0,043	0,264	0,51	0,816	0,053	0,323	0,624
45	3,322	15,834	10,934	0,036	0,264	0,607	0,907	0,04	0,291	0,669
46	2,967	16,735	14,352	0,032	0,279	0,797	1,109	0,029	0,252	0,719
47	2,364	17,334	21,095	0,026	0,289	1,172	1,487	0,017	0,194	0,788
48	1,895	17,709	27,859	0,021	0,295	1,548	1,863	0,011	0,158	0,831

b) ke směsi voda + propan-1-ol jsem přidávala toluen

Měření	m_{voda} [g]	m_{propanol} [g]	m_{toluen} [g]	n_{voda} [mol]	n_{propanol} [mol]	n_{toluen} [mol]	$n_{\text{celk.}}$ [mol]	x_{voda}	x_{propanol}	x_{toluen}
1	6,881	12,887	3,114	0,382	0,215	0,034	0,631	0,606	0,34	0,054
2	7,976	11,832	2,478	0,443	0,197	0,027	0,667	0,664	0,296	0,04
3	8,845	10,835	1,836	0,491	0,181	0,02	0,692	0,71	0,261	0,029
4	9,987	9,853	1,482	0,555	0,164	0,016	0,735	0,755	0,223	0,022
5	10,992	8,886	1,262	0,611	0,148	0,014	0,772	0,791	0,192	0,018
6	11,973	7,912	1,073	0,665	0,132	0,012	0,809	0,823	0,163	0,014
7	12,965	6,865	0,536	0,72	0,114	0,006	0,841	0,857	0,136	0,007
8	13,977	5,948	0,504	0,777	0,099	0,005	0,881	0,881	0,113	0,006
9	14,942	4,923	0,453	0,83	0,082	0,005	0,917	0,905	0,089	0,005
10	15,998	3,998	0,379	0,889	0,067	0,004	0,96	0,926	0,069	0,004
11	16,964	2,947	0,364	0,942	0,049	0,004	0,996	0,947	0,049	0,004
12	17,607	1,962	0,265	0,978	0,033	0,003	1,014	0,965	0,032	0,003
13	18,963	0,958	0,322	1,054	0,016	0,004	1,073	0,982	0,015	0,003
14	3,991	15,653	9,475	0,222	0,261	0,103	0,586	0,379	0,446	0,176
15	4,395	15,317	8,774	0,244	0,255	0,095	0,595	0,41	0,429	0,16
16	4,993	14,826	6,773	0,277	0,247	0,074	0,598	0,464	0,413	0,123
17	5,217	14,415	6,033	0,29	0,24	0,066	0,596	0,487	0,403	0,11
18	5,62	14,036	5,062	0,312	0,234	0,055	0,601	0,519	0,389	0,092
19	5,981	13,794	4,506	0,332	0,23	0,049	0,611	0,544	0,376	0,08
20	6,432	13,435	3,893	0,357	0,224	0,042	0,624	0,573	0,359	0,068
21	7,397	12,403	2,825	0,411	0,207	0,031	0,648	0,634	0,319	0,047
22	7,748	12,058	2,689	0,43	0,201	0,029	0,661	0,652	0,304	0,044
23	8,353	11,424	2,23	0,464	0,19	0,024	0,679	0,684	0,281	0,036
24	9,364	10,374	1,636	0,52	0,173	0,018	0,711	0,732	0,243	0,025
25	9,725	10,026	1,495	0,54	0,167	0,016	0,724	0,747	0,231	0,022
26	10,378	9,492	1,433	0,577	0,158	0,016	0,75	0,768	0,211	0,021
27	11,352	8,511	0,975	0,631	0,142	0,011	0,783	0,805	0,181	0,014
28	11,776	8,197	0,897	0,654	0,137	0,01	0,801	0,817	0,171	0,012
29	12,386	7,541	0,742	0,688	0,126	0,008	0,822	0,837	0,153	0,01
30	13,378	6,493	0,572	0,743	0,108	0,006	0,858	0,867	0,126	0,007
31	13,54	6,066	0,487	0,752	0,101	0,005	0,859	0,876	0,118	0,006
32	14,404	5,568	0,416	0,8	0,093	0,005	0,898	0,892	0,103	0,005
33	15,434	4,501	0,155	0,857	0,075	0,002	0,934	0,918	0,08	0,002
34	15,752	4,162	0,242	0,875	0,069	0,003	0,947	0,924	0,073	0,003
35	16,35	3,573	0,238	0,908	0,06	0,003	0,97	0,936	0,061	0,003
36	17,37	2,506	0,232	0,965	0,042	0,003	1,009	0,956	0,041	0,002
37	17,793	2,128	0,165	0,989	0,035	0,002	1,026	0,964	0,035	0,002
38	18,405	1,558	0,087	1,023	0,026	0,001	1,049	0,974	0,025	0,001
39	19,362	0,549	0,195	1,076	0,009	0,002	1,087	0,99	0,008	0,002
40	19,798	0,174	0,089	1,1	0,003	0,001	1,104	0,996	0,003	0,001

Kde $n_{\text{celk.}}$ je celkové látkové množství směsi, m hmotnost jednotlivých látek a x molární zlomek příslušných látek.

Zobrazení softwarem Triplot



Obr. 19 **Fázový diagram systému toluen(1) + propan-1-ol(2) + voda(3)**
Binodální křivka sestavená softwarem Triplot.¹²

3.1.2 Výsledky měření

Po každém měření jsem vypočítala složení systému v hmotnostních zlomcích, které jsou uvedeny v tabulkách 3, 4. Následně jsem složení v hmotnostních zlomcích zadala do softwarů Triplot a ProSim Ternary diagram a sestrojila příslušný fázový diagram (viz. obr.). Složení systému jsme ještě vyjádřila v molárních zlomcích a pomocí výše uvedeného programu jsem sestrojila fázový diagram odpovídající složení v molárních zlomcích. (viz tabulky)

3.2 Systém 2 – aceton – ethylacetát – voda

3.2.1 Postup vlastního měření

Také v systému aceton – ethylacetát – voda se nachází jedna dvojice omezeně mísitelných kapalin tj. voda – aceton. Postup měření pro získání bodů k sestrojení binodální křivky byl stejný jako v případě prvního systému.

Opět jsem titrovala, za stálého míchání, nejprve směs aceton – ethylacetát vodou až do vzniku zákalu. Přidáním odebraného vzorku z kapátka se systém vyčeřil a dále jsem pokračovala v titraci opět do vzniku zákalu.

Při výpočtech složení molární směsi v hmotnostních procentech jsem použila následující data: $M(\text{aceton}) = 58,078 \text{ g/mol}$, $M(\text{ethylacetát}) = 88,104 \text{ g/mol}$, $M(\text{voda}) = 18,016 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{aceton}) = 0,7787 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{ethylacetát}) = 0,8883 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{voda}) = 0,9969 \text{ g/cm}^3$. Systém jsem měřila při teplotě $T = 298 \text{ K}$.

Naměřené hodnoty, včetně složení výsledné směsi, jsou uvedeny v tabulkách (5, 6). Kde n jsou látková množství příslušných látek, m hmotnosti, V objemy, w hmotnostní zlomky a x molární zlomky příslušných látek.

Tabulka 5 Složení systému 2 vyjádřené hmotnostními zlomky

a) Ke směsi ethylacetát +aceton jsem přidávala vodu

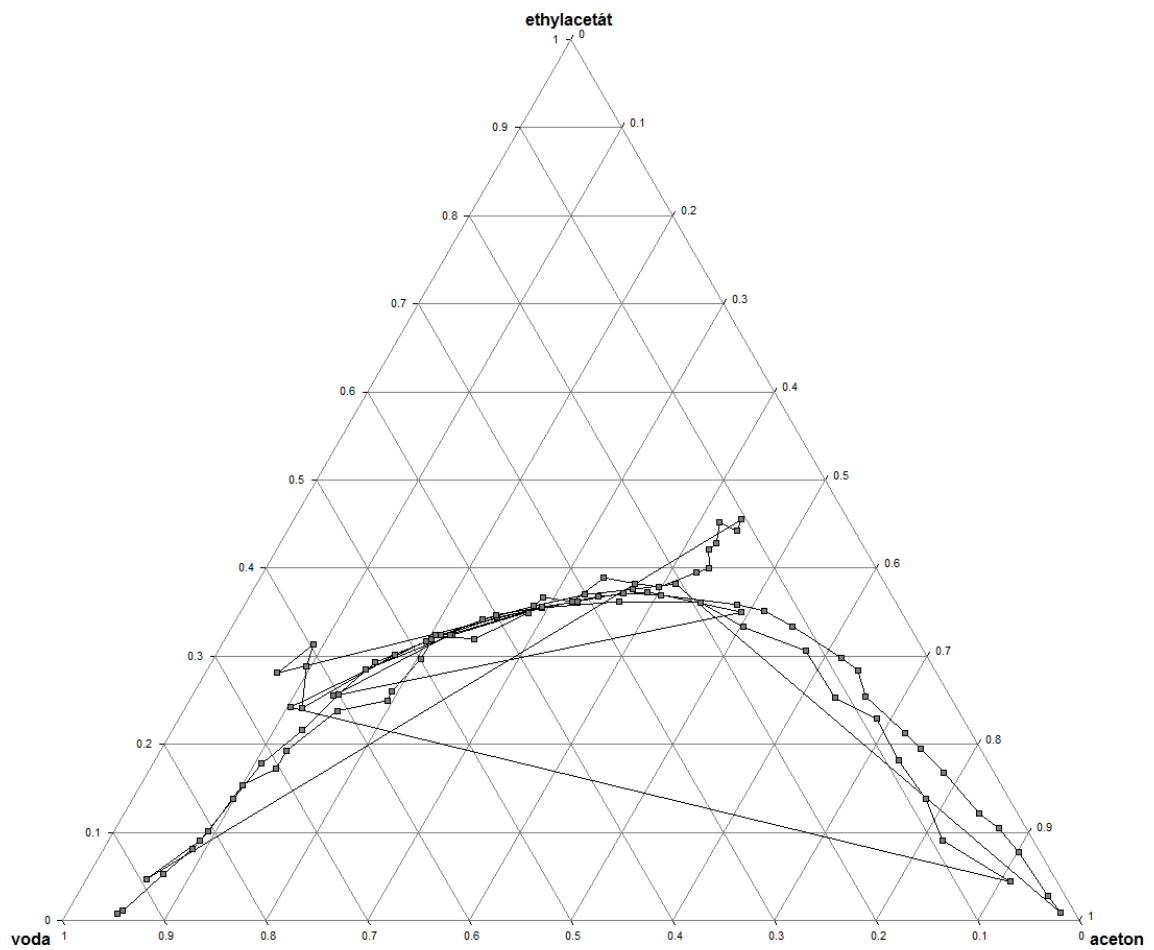
Měření	$V_{ethylacetát}$ [cm ³]	V_{aceton} [cm ³]	$m_{ethylacetát}$ [g]	m_{aceton} [g]	m_{voda} [g]	$m_{celk.}$ [g]	$w_{ethylacetát}$	w_{aceton}	w_{voda}
1	7,9	16,7	7,066	12,901	25,293	45,26	0,156	0,285	0,559
2	9	15,4	8,16	11,973	16,819	36,952	0,221	0,324	0,455
3	10,1	14,1	9,116	11,017	10,907	31,04	0,294	0,355	0,351
4	11,3	12,8	10,105	9,978	7,495	27,578	0,366	0,362	0,272
5	12,4	11,6	11,133	8,995	4,788	24,916	0,447	0,361	0,192
6	13,5	10,3	12,127	8,031	3,943	24,101	0,503	0,333	0,164
7	14,6	9	13,169	6,989	2,649	22,807	0,577	0,306	0,116
8	15,8	7,7	14,137	5,634	2,537	22,308	0,634	0,253	0,114
9	16,9	6,4	15,039	5,01	1,857	21,906	0,687	0,229	0,085
10	18	5,1	16,089	4,018	1,912	22,019	0,731	0,182	0,087
11	19,1	3,9	17,129	3,034	1,792	21,955	0,78	0,138	0,082
12	20,3	2,6	18,207	2,027	1,987	22,221	0,819	0,091	0,089
13	21,4	1,3	19,188	0,931	0,978	21,097	0,91	0,044	0,046
14	6,8	18	5,955	14,001	37,883	57,839	0,103	0,242	0,655
15	8,6	15,9	7,804	12,422	18,931	39,157	0,199	0,317	0,483
16	9,5	14,9	8,606	11,629	13,559	33,794	0,255	0,344	0,401
17	10,8	13,4	9,764	10,475	8,26	28,499	0,343	0,368	0,29
18	11,7	12,3	9,998	9,588	6,128	25,714	0,389	0,373	0,238
19	13,1	10,8	11,823	8,386	3,776	23,985	0,493	0,35	0,157
20	7,9	16,7	7,113	13,033	30,925	51,071	0,139	0,255	0,606
21	9	15,4	8,106	12,04	16,922	37,068	0,219	0,325	0,457
22	10,1	14,1	9,08	10,975	10,792	30,847	0,294	0,356	0,35
23	4,5	20,5	4,055	15,913	36,749	56,717	0,071	0,281	0,648
24	5	20	4,494	15,568	29,6	49,662	0,09	0,313	0,596
25	5,6	19,3	5,022	15,042	32,153	52,217	0,096	0,288	0,616
26	7,2	17,5	6,503	13,618	36,4	56,521	0,115	0,241	0,644
27	8,3	16,2	7,358	12,647	21,895	41,9	0,176	0,302	0,523
28	8,8	15,7	7,88	12,159	17,537	37,576	0,21	0,324	0,467
29	9,5	14,9	8,484	11,612	13,386	33,482	0,253	0,347	0,4
30	10,6	13,6	9,498	10,585	9,123	29,206	0,325	0,362	0,312
31	11	13,1	10,041	10,213	7,21	27,464	0,366	0,372	0,263
32	11,7	12,3	10,475	9,594	5,91	25,979	0,403	0,369	0,227
33	12,8	11	11,529	8,535	3,728	23,792	0,485	0,359	0,157
34	13,3	10,5	11,934	8,151	3,116	23,201	0,514	0,351	0,134
35	14	9,8	12,572	7,632	2,621	22,825	0,551	0,334	0,115
36	15,1	8,5	13,593	6,562	1,872	22,027	0,617	0,298	0,085
37	15,5	8	14,015	6,215	1,669	21,899	0,64	0,284	0,076
38	16,2	7,2	14,539	5,574	1,815	21,928	0,663	0,254	0,083
39	17,3	5,9	15,438	4,547	1,384	21,369	0,722	0,213	0,065
40	17,8	5,4	15,992	4,172	1,265	21,429	0,746	0,195	0,059
41	18,5	4,6	16,635	3,579	1,043	21,257	0,783	0,168	0,049
42	19,6	3,3	17,602	2,559	0,792	20,953	0,84	0,122	0,038
43	20	2,8	17,905	2,165	0,551	20,621	0,868	0,105	0,027
44	20,7	2,1	18,522	1,599	0,432	20,553	0,901	0,078	0,021
45	21,8	0,8	19,535	0,578	0,344	20,457	0,955	0,028	0,017
46	22,3	0,3	19,962	0,192	0,287	20,441	0,977	0,009	0,014

b) Ke směsi voda +aceton jsem přidávala ethylacetát

Měření	V_{voda} [cm ³]	V_{aceton} [cm ³]	m_{voda} [g]	m_{aceton} [g]	$m_{\text{ethylacetát}}$ [g]	$m_{\text{celk.}}$ [g]	w_{voda}	w_{aceton}	$w_{\text{ethylacetát}}$
1	7	16,7	7,02	13,001	14,003	34,024	0,206	0,382	0,412
2	8	15,4	7,997	11,975	11,895	31,867	0,251	0,376	0,373
3	9	14,1	8,967	11,014	9,781	29,762	0,301	0,37	0,329
4	10	12,8	10,017	9,977	7,97	27,964	0,358	0,357	0,285
5	11	11,6	10,96	8,988	6,373	26,321	0,416	0,341	0,242
6	12	10,3	12,008	8,009	5,105	25,122	0,478	0,319	0,203
7	13	9	12,981	6,972	3,833	23,786	0,546	0,293	0,161
8	14	7,7	13,962	5,981	3,336	23,279	0,6	0,257	0,143
9	15	6,4	15,036	4,954	2,922	22,912	0,656	0,216	0,128
10	16	5,1	16,014	3,977	2,388	22,379	0,716	0,178	0,107
11	17,1	3,9	16,921	3,056	2,198	22,175	0,763	0,138	0,099
12	18,1	2,6	18,126	2,015	1,998	22,139	0,819	0,091	0,09
13	19,1	1,3	19,118	1,006	1,272	21,396	0,894	0,047	0,059
14	4	20,5	4,023	17,413	16,832	38,268	0,105	0,455	0,44
15	4,4	20	4,398	16,732	16,764	37,894	0,116	0,442	0,442
16	5	19,3	4,997	17,643	16,432	39,072	0,128	0,452	0,421
17	5,4	18,7	5,403	16,124	16,154	37,681	0,143	0,428	0,429
18	5,8	18,2	5,798	15,849	16,012	37,659	0,154	0,421	0,425
19	6	18	5,996	14,678	15,987	36,661	0,164	0,4	0,436
20	6,4	17,5	6,374	14,053	15,146	35,573	0,179	0,395	0,426
21	7,4	16,2	7,402	12,522	13,159	33,083	0,224	0,379	0,398
22	7,8	15,7	7,788	12,113	11,765	31,666	0,246	0,383	0,372
23	8,4	14,9	8,359	11,903	10,345	30,607	0,273	0,389	0,338
24	9,4	13,6	9,405	10,715	9,456	29,576	0,318	0,362	0,32
25	9,8	13,1	9,785	10,465	8,232	28,482	0,344	0,367	0,289
26	10,4	12,3	10,364	9,854	7,987	28,205	0,367	0,349	0,283
27	11,4	11	11,413	8,368	6,435	26,216	0,435	0,319	0,245
28	11,8	10,5	11,779	8,088	5,126	24,993	0,471	0,324	0,205
29	12,4	9,8	12,376	7,348	5,043	24,767	0,5	0,297	0,204
30	13,4	8,5	13,398	6,364	4,752	24,514	0,547	0,26	0,194
31	13,8	8	13,806	6,203	4,834	24,843	0,556	0,25	0,195
32	15,7	6,1	15,689	6,123	3,876	25,688	0,611	0,238	0,151
33	15,4	5,9	15,385	4,337	2,788	22,51	0,683	0,193	0,124
34	15,8	5,4	15,803	3,876	2,792	22,471	0,703	0,172	0,124
35	16,5	4,6	16,494	3,396	2,214	22,104	0,746	0,154	0,1
36	17,5	3,3	17,502	2,186	2,023	21,711	0,806	0,101	0,093
37	17,9	2,8	17,911	1,745	1,872	21,528	0,832	0,081	0,087
38	18,5	2,1	18,486	1,132	1,547	21,165	0,873	0,053	0,073
39	19,5	0,8	19,496	0,238	1,117	20,851	0,935	0,011	0,054
40	19,9	0,3	19,893	0,176	1,063	21,132	0,941	0,008	0,05

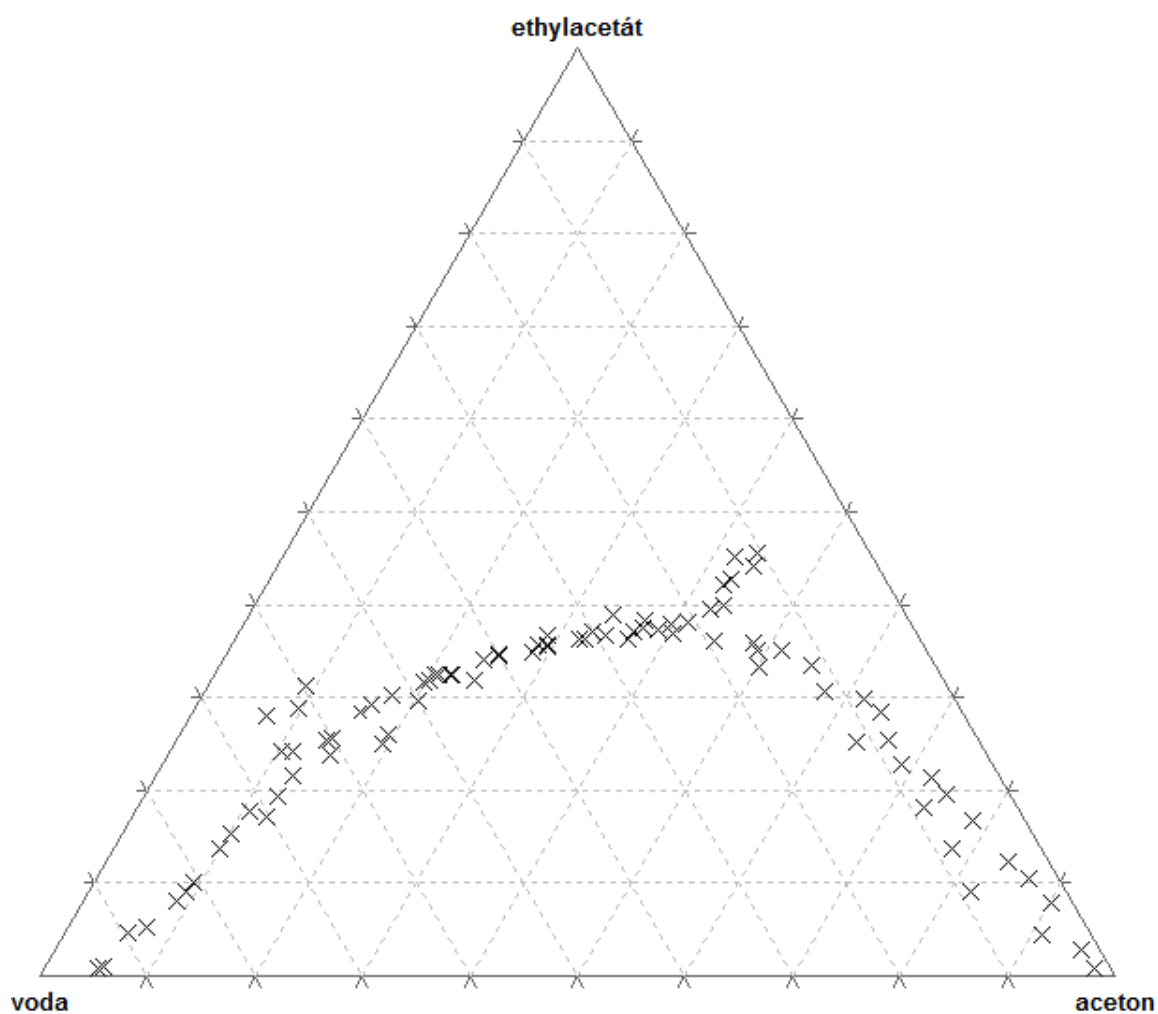
Kde $m_{\text{celk.}}$ je celková hmotnost směsi, m hmotnost jednotlivých látek, V objem a w hmotností zlomek příslušných látek.

Zobrazení softwarem ProSim Ternary diagram



Obr. 20 **Fázový diagram systému ethylacetát(1) + aceton(2) + voda(3)**
Binodální křivka sestavená softwarem ProSim Ternary diagram.¹¹

Zobrazení softwarem Triplot



Obr. 21 **Fázový diagram systému ethylacetát(1) + aceton(2) + voda(3)**
Body binodální křivky sestrojené softwarem Triplot.¹²

Tabulka 6 Složení systému 2 vyjádřené molárními zlomky

a) Ke směsi ethylacetát + aceton jsem přidávala vodu

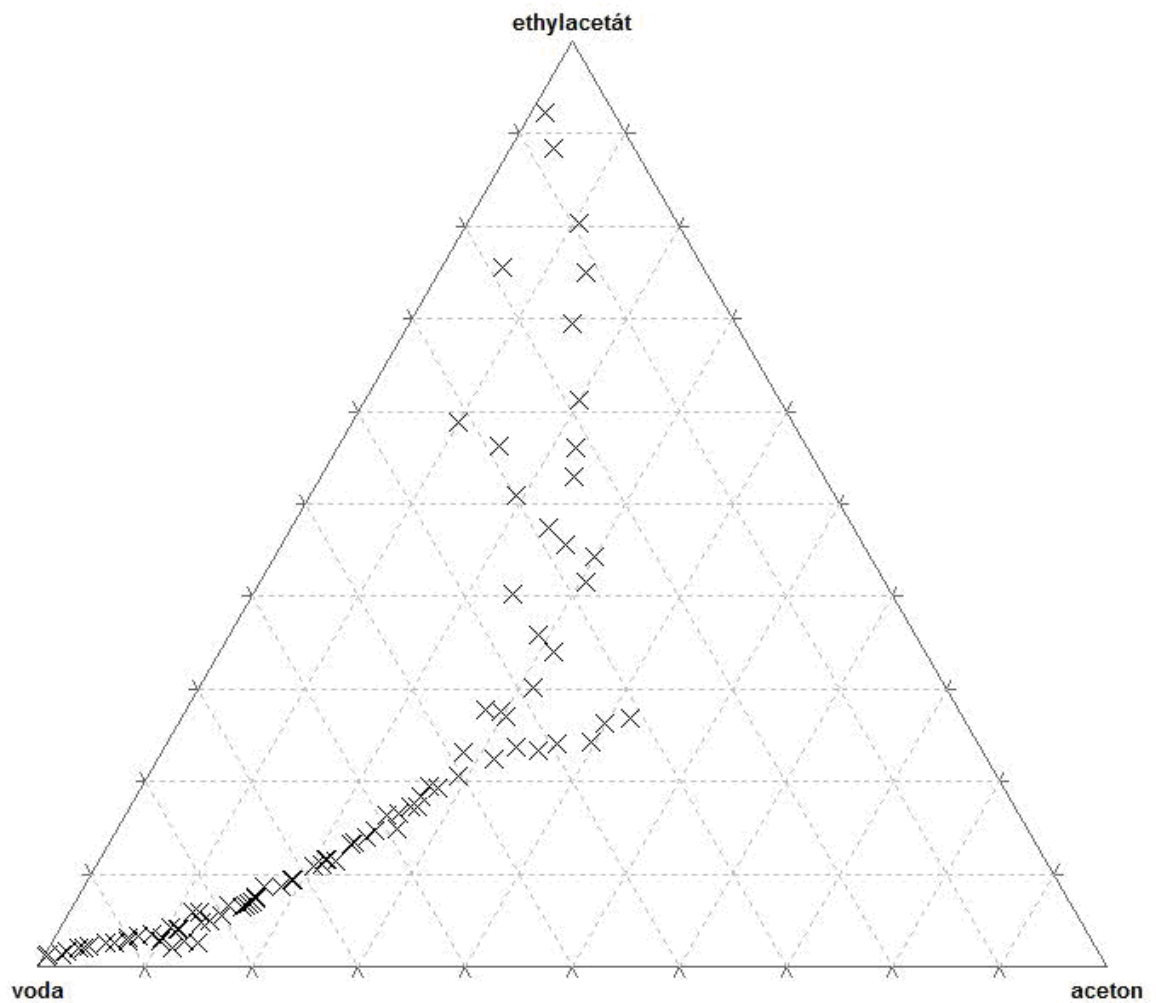
Měření	$m_{ethylacetát}$ [g]	m_{aceton} [g]	m_{voda} [g]	$n_{ethylacetát}$ [mol]	n_{aceton} [mol]	n_{voda} [mol]	$n_{celk.}$ [mol]	$x_{ethylacetát}$	x_{aceton}	x_{voda}
1	7,066	12,901	25,293	0,080	0,222	1,404	1,706	0,047	0,130	0,823
2	8,160	11,973	16,819	0,093	0,206	0,934	1,232	0,075	0,167	0,758
3	9,116	11,017	10,907	0,103	0,190	0,605	0,899	0,115	0,211	0,674
4	10,105	9,978	7,495	0,115	0,172	0,416	0,703	0,163	0,245	0,592
5	11,133	8,995	4,788	0,126	0,155	0,266	0,547	0,231	0,283	0,486
6	12,127	8,031	3,943	0,138	0,138	0,219	0,495	0,278	0,279	0,442
7	13,169	6,989	2,649	0,149	0,120	0,147	0,417	0,359	0,289	0,353
8	14,137	5,634	2,537	0,160	0,097	0,141	0,398	0,403	0,244	0,354
9	15,039	5,010	1,857	0,171	0,086	0,103	0,360	0,474	0,240	0,286
10	16,089	4,018	1,912	0,183	0,069	0,106	0,358	0,510	0,193	0,297
11	17,129	3,034	1,792	0,194	0,052	0,099	0,346	0,562	0,151	0,287
12	18,207	2,027	1,987	0,207	0,035	0,110	0,352	0,587	0,099	0,313
13	19,188	0,931	0,978	0,218	0,016	0,054	0,288	0,756	0,056	0,188
14	5,955	14,001	37,883	0,068	0,241	2,103	2,411	0,028	0,100	0,872
15	7,804	12,422	18,931	0,089	0,214	1,051	1,353	0,065	0,158	0,776
16	8,606	11,629	13,559	0,098	0,200	0,753	1,051	0,093	0,191	0,716
17	9,764	10,475	8,26	0,111	0,180	0,458	0,750	0,148	0,241	0,612
18	9,998	9,588	6,128	0,113	0,165	0,340	0,619	0,183	0,267	0,550
19	11,823	8,386	3,776	0,134	0,144	0,210	0,488	0,275	0,296	0,429
20	7,113	13,033	30,925	0,081	0,224	1,717	2,022	0,040	0,111	0,849
21	8,106	12,04	16,922	0,092	0,207	0,939	1,239	0,074	0,167	0,758
22	9,08	10,975	10,792	0,103	0,189	0,599	0,891	0,116	0,212	0,672
23	4,055	15,913	36,749	0,046	0,274	2,040	2,360	0,020	0,116	0,864
24	4,494	15,568	29,6	0,051	0,268	1,643	1,962	0,026	0,137	0,837
25	5,022	15,042	32,153	0,057	0,259	1,785	2,101	0,027	0,123	0,850
26	6,503	13,618	36,4	0,074	0,234	2,020	2,329	0,032	0,101	0,868
27	7,358	12,647	21,895	0,084	0,218	1,215	1,517	0,055	0,144	0,801
28	7,88	12,159	17,537	0,089	0,209	0,973	1,272	0,070	0,165	0,765
29	8,484	11,612	13,386	0,096	0,200	0,743	1,039	0,093	0,192	0,715
30	9,498	10,585	9,123	0,108	0,182	0,506	0,796	0,135	0,229	0,636
31	10,041	10,213	7,21	0,114	0,176	0,400	0,690	0,165	0,255	0,580
32	10,475	9,594	5,91	0,119	0,165	0,328	0,612	0,194	0,270	0,536
33	11,529	8,535	3,728	0,131	0,147	0,207	0,485	0,270	0,303	0,427
34	11,934	8,151	3,116	0,135	0,140	0,173	0,449	0,302	0,313	0,385
35	12,572	7,632	2,621	0,143	0,131	0,145	0,420	0,340	0,313	0,347
36	13,593	6,562	1,872	0,154	0,113	0,104	0,371	0,416	0,304	0,280
37	14,015	6,215	1,669	0,159	0,107	0,093	0,359	0,443	0,298	0,258
38	14,539	5,574	1,815	0,165	0,096	0,101	0,362	0,456	0,265	0,278
39	15,438	4,547	1,384	0,175	0,078	0,077	0,330	0,530	0,237	0,233
40	15,992	4,172	1,265	0,182	0,072	0,070	0,324	0,561	0,222	0,217
41	16,635	3,579	1,043	0,189	0,062	0,058	0,308	0,612	0,200	0,188
42	17,602	2,559	0,792	0,200	0,044	0,044	0,288	0,694	0,153	0,153
43	17,905	2,165	0,551	0,203	0,037	0,031	0,271	0,750	0,138	0,113
44	18,522	1,599	0,432	0,210	0,028	0,024	0,262	0,803	0,105	0,092
45	19,535	0,578	0,344	0,222	0,010	0,019	0,251	0,884	0,040	0,076
46	19,962	0,192	0,287	0,227	0,003	0,016	0,246	0,922	0,013	0,065

b) Ke směsi voda + aceton jsem přidávala ethylacetát

Měření	m_{voda} [g]	m_{aceton} [g]	$m_{\text{ethylacetát}}$ [g]	n_{voda} [mol]	n_{aceton} [mol]	$n_{\text{ethylacetát}}$ [mol]	$n_{\text{celk.}}$ [mol]	x_{voda}	x_{aceton}	$x_{\text{ethylacetát}}$
1	7,020	13,001	14,003	0,390	0,224	0,159	0,772	0,504	0,290	0,206
2	7,997	11,975	11,895	0,444	0,206	0,135	0,785	0,565	0,263	0,172
3	8,967	11,014	9,781	0,498	0,190	0,111	0,798	0,623	0,238	0,139
4	10,017	9,977	7,970	0,556	0,172	0,090	0,818	0,680	0,210	0,111
5	10,960	8,988	6,373	0,608	0,155	0,072	0,835	0,728	0,185	0,087
6	12,008	8,009	5,105	0,667	0,138	0,058	0,862	0,773	0,160	0,067
7	12,981	6,972	3,833	0,721	0,120	0,044	0,884	0,815	0,136	0,049
8	13,962	5,981	3,336	0,775	0,103	0,038	0,916	0,846	0,112	0,041
9	15,036	4,954	2,922	0,835	0,085	0,033	0,953	0,876	0,090	0,035
10	16,014	3,977	2,388	0,889	0,068	0,027	0,984	0,903	0,070	0,028
11	16,921	3,056	2,198	0,939	0,053	0,025	1,017	0,924	0,052	0,025
12	18,126	2,015	1,998	1,006	0,035	0,023	1,063	0,946	0,033	0,021
13	19,118	1,006	1,272	1,061	0,017	0,014	1,093	0,971	0,016	0,013
14	4,023	17,413	16,832	0,223	0,300	0,191	0,714	0,313	0,420	0,268
15	4,398	16,732	16,764	0,244	0,288	0,190	0,722	0,338	0,399	0,263
16	4,997	17,643	16,432	0,277	0,304	0,187	0,768	0,361	0,396	0,243
17	5,403	16,124	16,154	0,300	0,278	0,183	0,761	0,394	0,365	0,241
18	5,798	15,849	16,012	0,322	0,273	0,182	0,776	0,414	0,351	0,234
19	5,996	14,678	15,987	0,333	0,253	0,181	0,767	0,434	0,330	0,237
20	6,374	14,053	15,146	0,354	0,242	0,172	0,768	0,461	0,315	0,224
21	7,402	12,522	13,159	0,411	0,216	0,149	0,776	0,530	0,278	0,193
22	7,788	12,113	11,765	0,432	0,209	0,134	0,774	0,558	0,269	0,172
23	8,359	11,903	10,345	0,464	0,205	0,117	0,786	0,590	0,261	0,149
24	9,405	10,715	9,456	0,522	0,184	0,107	0,814	0,641	0,227	0,132
25	9,785	10,465	8,232	0,543	0,180	0,093	0,817	0,665	0,221	0,114
26	10,364	9,854	7,987	0,575	0,170	0,091	0,836	0,688	0,203	0,108
27	11,413	8,368	6,435	0,633	0,144	0,073	0,851	0,745	0,169	0,086
28	11,779	8,088	5,126	0,654	0,139	0,058	0,851	0,768	0,164	0,068
29	12,376	7,348	5,043	0,687	0,127	0,057	0,871	0,789	0,145	0,066
30	13,398	6,364	4,752	0,744	0,110	0,054	0,907	0,820	0,121	0,059
31	13,806	6,203	4,834	0,766	0,107	0,055	0,928	0,826	0,115	0,059
32	15,689	6,123	3,876	0,871	0,105	0,044	1,020	0,854	0,103	0,043
33	15,385	4,337	2,788	0,854	0,075	0,032	0,960	0,889	0,078	0,033
34	15,803	3,876	2,792	0,877	0,067	0,032	0,976	0,899	0,068	0,032
35	16,494	3,396	2,214	0,916	0,058	0,025	0,999	0,916	0,059	0,025
36	17,502	2,186	2,023	0,971	0,038	0,023	1,032	0,941	0,036	0,022
37	17,911	1,745	1,872	0,994	0,030	0,021	1,045	0,951	0,029	0,020
38	18,486	1,132	1,547	1,026	0,019	0,018	1,063	0,965	0,018	0,017
39	19,496	0,238	1,117	1,082	0,004	0,013	1,099	0,985	0,004	0,012
40	19,893	0,176	1,063	1,104	0,003	0,012	1,119	0,987	0,003	0,011

Kde $n_{\text{celk.}}$ je celkové látkové množství směsi, m hmotnost jednotlivých látek a x molární zlomek příslušných látek.

Zobrazení softwarem Triplot



Obr. 22 **Fázový diagram systému ethylacetát(1) + aceton(2) + voda(3)**
Binodální křivka sestavená softwarem Triplot.¹²

3.2.2 Výsledky měření

Podobně jako u systému 1 jsem výsledky měření uspořádala do tabulek (5, 6) a prostřednictvím softwarů ProSim Ternary diagram a Triplot jsem sestrojila fázové diagramy, které jsou na obr. 20, 21, 22.

3.3 Diskuze

Dle předpokladu jsou v obou vybraných systémech omezeně mísitelné pouze dvě složky. Výsledkem jsou fázové diagramy, v nichž je heterogenní oblast oddělena binodální křivkou. Větší rozptyl bodů na rozpustnostní křivce u systému 2 je pravděpodobně způsoben subjektivním hodnocením pozorovatele, který vznik zákalu stanovuje vizuálně.

Získaná data jsem dále zpracovávala ve dvou softwarech Triplot a ProSim Ternary diagram. Z nichž software Triplot považuji za uživatelsky přístupnější, ačkoli možnosti zobrazení jsou více omezené.

4 Závěr

Na základě provedených experimentálních měření na vzorku dvou ternárních systémů a následného zpracování výsledků těchto měření do tabulky a fázových diagramů bylo ověřeno, že dosažené výsledky jsou v souladu s teoretickými předpoklady z první části práce.

Celá práce mi přinesla mnoho nových poznatků, pomohla mi lépe pochopit problematiku fázových rovnováh a ověřit si získané informace v praxi při měření dvou konkrétních systémů. Dále jsem se naučila pracovat se dvěma softwary Triplot a ProSim Ternary diagram.

5 Seznam použité literatury

1. Ming – Jer Lee, Yu – Ching Kuo, Pei – Jung Lien, Ho – Mu Lin: Liquid – Liquid Phase Equilibria for Ternary Mixtures Containing Vegetable Oils, Methanol and Cosolvents. In: The Open Thermodynamics Journal. 2010, 4, s. 122 – 128.
2. ČVUT v Praze, Ústav procesní a zpracovatelské techniky, fázové rovnováhy, http://fsinet.fsid.cvut.cz/cz/u218/pedagog/PREDMETY/1ROCNIK/chemie1r/prednes/CH_predn07-Fr2.pdf, staženo 7. 5. 2012.
3. Kolská Z.: Fyzikální chemie I. a seminář z fyzikální chemie 2. část. PřF UJP 2007.
4. Wald F.: Chemie fasí. Univerzita Karlova, Karolinum 2004.
5. Novák J., Štrofová J., Kraitr M.: Extenzivní a intenzivní podmínky rovnováhy. Sborník Pedagogické fakulty Západočeské univerzity v Plzni. ZČU Pedagogická fakulta, Plzeň 2004.
6. Novák J., a kolektiv: Fyzikální chemie I. VŠCHT, Praha 1996.
7. Dohnal V., Novák J., Matouš J.: Chemická termodynamika II
8. Sohnel O.: Fyzikální chemie I., chemická termodynamika, fázové a chemické rovnováhy. Univerzita J. E. Purkyně 2002.
9. Novák J., a kolektiv: Fyzikální chemie II. VŠCHT, Praha 2001.
10. Portál ZČU, katedra chemie FPE – materiál k laboratornímu cvičení z fyzikální chemie, staženo 15. 4. 2012.
https://portal.zcu.cz/wps/myportal!/ut/p/c5/hY7LDoIwFES_xS_obYGCy0JJf dBKERDZEKLGsBRdGHx8vYoxGuNj7vLMnRmUo-vVZbNalvvVti7XKEM5LUAAjZjhpRwoHni8izGGVlc-pYUnWM-0AwBhEwuIssZEshSgb_z5nqAMzGJcOTt52mfB2Wvi6qxPMtAHWfmgUD5KFYbzNEpc5pqzKgvvje-Z5jPzX2N-c_xa3CZ8EYM7t0daGCEnIPrEBmKRWOkhx23_pwWv-

z5xkbgPrnrbzQLtNkkT0MiPHNa5AK4Xe48!/dl3/d3/L2dJQSEvUUt3QS9Z
QnZ3LzZfMEcwNIJBM0NWRDA2MUpDRDcxMTEwMDAwMDA!/\

11. Software ProSim Ternary diagram <http://www.softpedia.com/get/Science-CAD/Ternary-Diagram.shtml>, staženo 22. 06. 2012.
12. Software Triplot <http://triplot.software.informer.com/>, staženo 25. 1. 2012.

Summery

This paper is focused on a problem of liquid – liquid equilibria for the ternary systems. The paper is divided on two parts. The first part is theoretical and the second is experimental section.

In the theoretical part were introduced basic theses referred to the field. The paper provided essential theorems, figures and diagrams for understanding method of design of the liquid – liquid equilibrium phase boundaries.

In the experimental section is shortly described process obtaining sets of data for two selected ternary systems. Both types are characterized by the total miscibility between two pairs and partial miscibility in the third pair. For example, in toluene, propan-1-ol, water system, the liquid pairs, propan-1-ol – water and propanol – toluene are miscible while toluene – water are dissolved to a limited extent. In the method of titration the binodal curve is established using the cloud point method. Data were processed by software ProSim Ternary diagram and Triplot.