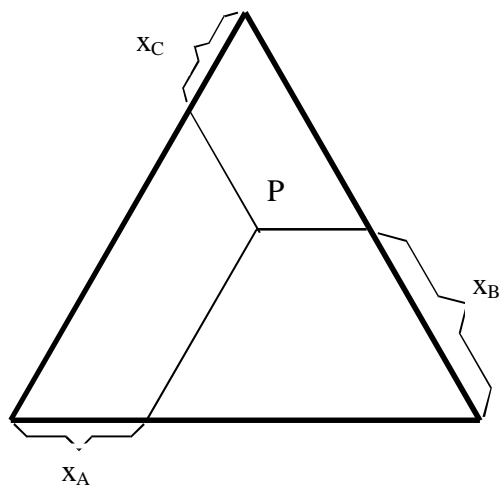


Terner rendszer vizsgálata

1. Bevezetés

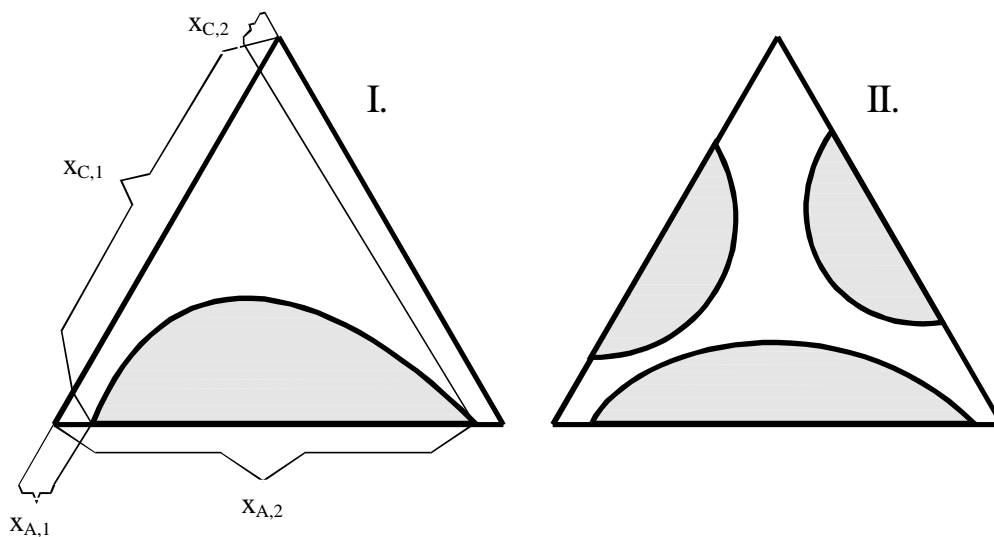
A háromkomponensű vagy terner rendszerek nem csak elméleti szempontból vetnek fel érdekes kérdéseket, de nagy gyakorlati jelentőségük is van, például a kohászatban, műanyagiparban (gondoljunk az olvadékokra, ötvözetekre, melyekben egy vagy több szilárd fázis tarthat egyensúlyt egy vagy két közös anyagot tartalmazó folyadékfázissal, vagy a polimerek oldására stb.). A terner rendszerekben a komponensek egymásban való kölcsönös oldhatósága különböző. Minden ilyen rendszernél található olyan nyomás és/vagy hőmérséklet tartomány, melynél legalább két összetevő csak korlátozottan elegyedik. A harmadik komponens jelenléte - amennyiben ez részben vagy teljesen elegyedik a két másik komponenssel - megváltoztatja a két részben elegyedő komponens kölcsönös oldhatóságát.

A terner rendszerek állapotának leírásához a nyomáson és hőmérsékleten kívül az összetételre van szükség, amennyiben a rendszerben kémiai reakció nem játszódik le. Minthogy két komponens móltörtjének ismeretében a harmadik komponens móltörtje kiszámítható, ezért a szabadsági fokok száma egy ilyen rendszerben 4. Adott hőmérsékleten és nyomáson tehát a rendszer állapotát a 2 összetétel adat egyértelműen meghatározza. Ahhoz, hogy egy terner rendszer fázisdiagramját síkban ábrázolhassuk, két paramétert -célszerűen a nyomást és hőmérsékletet- állandónak kell vennünk. Ez esetben a három komponens által meghatározott összetételt egyenlő oldalú háromszögben tüntethetjük fel. A háromszög csúcsai jelentik a tiszta komponensekből álló egykomponensű rendszereket. A könnyebb átláthatóságért célszerű a háromszögre egy körüljárási irányt meghatározni, amely a mi esetünkben az óramutató járásával ellentétes lesz. A háromszög oldalain az egyes komponensek móltörtjét -vagy tömegszázalékát- szokás feltüntetni (1. ábra).



1. ábra Terner rendszer összetételének meghatározása háromszögdiagramon. Az egyes komponensek móltörtjei az óramutató járásával ellenkező irányban nőnek

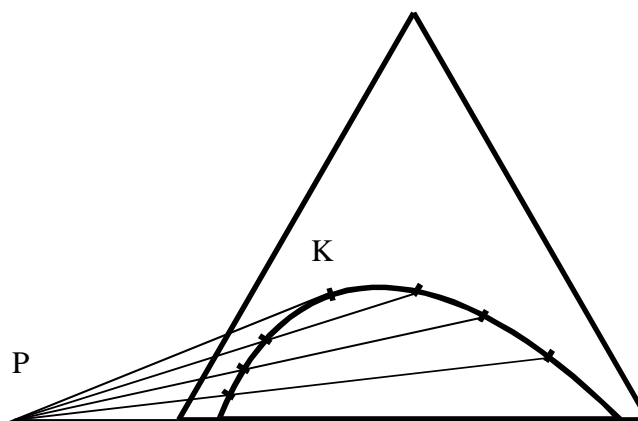
A háromszög belsejében elhelyezkedő P ponton összetételét tehát úgy kapjuk meg, ha a ponton keresztül az oldalakkal párhuzamos egyeneseket rajzolunk és az egyes komponensek móltörtjeit a megfelelő oldalakon leolvassuk. A diagram oldalai egyúttal a folyadékpáronkénti kétkomponensű rendszerek összetételét is megadja (2. ábra I.)



2. ábra Terner rendszerek fázisdiagramjai. **I.** Egy folyadékpár korlátozottan elegyedik: a görbe alatti sötét területen a rendszer heterogén, a világos területeken a rendszer homogén. **II.** Mindhárom folyadék páronként korlátozottan elegyedik.

A 2. ábrán (I.) olyan terner rendszer összetételét mutatjuk be, melyben két komponens korlátozottan elegyedik egymással (víz-kloroform), míg a harmadik (gyengésav, pl. ecetsav) mindkettővel korlátlanul elegyedik. A görbe alatti terület heterogén fázist jelöl. A rendszer ilyenkor két fázisra esik szét, melyeket konjugált fázisoknak nevezünk. A háromszögben a görbén kívüli területen a rendszer homogén. Ahol a görbe a háromszög oldalát érinti, a rendszer két komponensű: Az $x_{A,1}$, $x_{C,1}$ pont a víz kloroformban való oldhatóságát, az $x_{A,2}$, $x_{C,2}$ a kloroform vízben való oldhatóságát adja meg, ha A-víz, B-gyengésav, C-kloroform jelölést alkalmazunk. Amennyiben a folyadékok páronként korlátozottan elegyednek, a 2. ábra (II.) típusú diagramhoz jutunk.

A továbbiakban a víz-kloroform-ecetsav rendszeren mutatjuk be a terner rendszerek tulajdonságait. Amint már említettük, a görbe alatti terület bármely pontjának megfelelő összetételű rendszer két, egymással egyensúlyban lévő konjugált fázisra esik szét.



3. ábra A kritikus elegyedési pont meghatározása olyan terner rendszerben, amely esetén két komponens korlátozottan elegyedik. P- a konódák meghosszabbításának metszéspontja, K- a kritikus elegyedési pont

A két konjugált fázis összetételét megadó két pontot összekötve ún. konódát kapunk. A különböző konjugált rendszereket összekötő konódák meghosszabbításai egy, a háromszögön rendszerint kívül eső P pontban metszik egymást (lásd 3. ábra). A konódák a háromszög alapjával rendszerint nem párhuzamosak, mivel a harmadik komponens nem egyenlő mértékben oldódik a két fázisban. A konódák meghosszabbításának metszéspontjából szerkesztett érintő a rendszer (adott hőmérsékleten és nyomáson érvényes) kritikus elegyedési pontját adja meg, ahol a

rendszer homogénné válik. Amennyiben nem egy, hanem kettő vagy mindhárom folyadékpár korlátozottan elegyedik, a fentiek értelmében a korlátozottan elegyedő folyadékpárok számának megfelelő kritikus elegyedési pont található a rendszerben.

A gyakorlat során víz - szerves oldószer - szerves gyengésav terner rendszer fázisdiagramját határozzuk meg.

2. A gyakorlat leírása

Készítsünk a gyakorlatvezető által kijelölt szerves oldószerből valamint gyengésavból 20 cm³ össztérfogatú, a szerves oldószerre nézve 15, 30, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95 térfogat%-os elegyeket. A komponenseket automata bürettából tiszta, száraz Erlenmeyer-lombikokba adagoljuk, majd lezárjuk. Az elegyeket 10 cm³-es, 0.05 cm³ osztású automata bürettából desztillált vízzel óvatosan titráljuk, míg enyhe zavarosodást nem észlelünk. A komponensek sűrűségeit keressük ki táblázatban és ezek, valamint a fogyások felhasználásával számítsuk ki az egyes komponensek móltörtjeit és az oldatok tömegszázalékos összetételét is. Szerkesszünk meg két fázisdiagramot: az elsőnél a komponensek móltörtjeit, a másodiknál a tömegszázalékot használjuk fel az egyensúlyi diagram megszerkesztéséhez. Az eredményeket a következő formában adjuk meg:

| szerves oldószer M _r = g mól ⁻¹ ρ= g cm ⁻³ | | | | gyengésav M _r = g mól ⁻¹ ρ= g cm ⁻³ | | | | víz M _r = g mól ⁻¹ ρ= 1.00 g cm ⁻³ | | | |
|---|-----|---|-----|--|-----|---|----|---|-----|---|----|
| cm ³ | mól | x | m % | cm ³ | mól | x | m% | cm ³ | mól | x | m% |
| 2 | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | |
| ... | | | | | | | | | | | |

A kritikus elegyedési pont meghatározását úgy végezzük, hogy összeállítunk olyan rendszereket, melyek két -egymással egyensúlyban lévő- fázist képeznek, majd NaOH-dal történő titrálással meghatározzuk gyengésav tartalmukat és kiszámítjuk tömegszázalékos összetételüket. Így megkapjuk az eredeti összetételhez tartozó konódát. Abból a pontból, ahol a konódák

meghosszabbítása metszi egymást, megszerkeszthetjük az egyensúlyi görbét érintő egyenest, és megkaphatjuk a kritikus elegyedési pontot, illetve ennek összetételét.

Tiszta száraz Erlenmeyer-lombikba mérjük össze az alábbi elegyeket:

A : 20 cm³ desztillált víz, 25 cm³ szerves oldószer, 1 cm³ gyengésav

B : 25 cm³ desztillált víz, 25 cm³ szerves oldószer, 5 cm³ gyengésav

Zárjuk le a lombikokat és rázzuk az A elegyet kb. 5 percig. Vigyük választótölcsérbe az elegyet, a fázisok elkülönítése után a vizes fázis 1.0 cm³-ét és a szerves fázis 2.0 cm³-ét előbb mérjük le analitikai mérlegen, majd 0.1 mol dm³ faktorozott NaOH oldattal fenolftalein indikátor mellett titráljuk meg. A B elegynél mind a vizes, mind a szerves fázisból 0.5 cm³ mintát veszünk.

Készítsük el az alábbi táblázatot:

| elegy | fogyás (sz. fázis) cm ³ | m _{sav} g | m _{fázis} g | m% | fogyás (v. fázis) cm ³ | m _{sav} g | m _{fázis} g | m% |
|-------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|----|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|----|
| A | | | | | | | | |
| B | | | | | | | | |

A fázisok tömegeinek ismeretében kiszámítható a gyengésav tömegszázaléka. A tömegszázalék alapján megszerkesztett egyensúlyi diagramon megkeressük és bejelöljük elegyenként azt a két pontot, ahol a gyengésav tömegszázalékának megfelelő egyenes metszi az egyensúlyi diagramot. Megállapítjuk a két-két pont által kijelölt konódák meghosszabításának metszetét, és e pontból érintőt szerkesztünk az egyensúlyi görbéhez. Olvassuk le és adjuk meg a kritikus elegyedési pont tömegszázalékos összetételét.

Melléklet

F. 1. táblázat Gyakrabban használt oldószerek adatai

| | Moláris tömeg (g mol ⁻¹) | Sűrűség (20 °C) | Viszkozitás (20 °C) mPa·s | Törésmutató n _D (20 °C) | Forráspont (101325 Pa) °C | Dielektromos állandó (20 °C) |
|------------------|---|--------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|------------------------------------|
| Aceton | 58,08 | 0,7900 | 0,30(25) | 1,359 | 56,1 | 20,7(25) |
| Benzol | 78,11 | 0,8750 | 0,65 | 1,501 | 80,1 | 2,284 |
| n-Butanol | 74,12 | 0,8098 | 2,95 | 1,399 | 117,7 | 17,8 |
| Izobutanol | 74,12 | 0,8063 | 4,21 | 1,397 | 99,5 | 15,8(25) |
| Ciklohexán | 84,16 | 0,7786 | 0,98 | 1,426 | 80,7 | 2,023 |
| Ecetsav | 60,05 | 1,0497 | 1,31(15) | 1,372 | 117,9 | 6,15 |
| Etil-acetát | 88,11 | 0,9006 | 0,46 | 1,372 | 77,1 | 6,02(25) |
| n-Hexán | 86,18 | 0,6593 | 0,31 | 1,375 | 68,7 | 1,890 |
| Kloroform | 119,38 | 1,4891 | 0,58 | 1,446 | 61,2 | 4,806 |
| Metanol | 32,04 | 0,7910 | 0,55 | 1,328 | 64,6 | 32,63(25) |
| n-Propanol | 60,10 | 0,8036 | 2,26 | 1,386 | 97,2 | 20,1(25) |
| Szén-tetraklorid | 153,84 | 1,5940 | 0,97 | 1,460 | 76,8 | 2,238 |
| Toluol | 92,14 | 0,8668 | 0,59 | 1,497 | 110,6 | 2,379(25) |
| Víz | 18,02 | 0,9982 | 1,00 | 1,333 | 100,0 | 78,54 |