

Terner rendszer vizsgálata

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia* (4. kiadás) 8.7–8.9 fejezetek, (6. kiadás) 8.1–8.7 fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Egymással nem tetszőleges arányban elegyedő oldószerek kölcsönös oldhatósági viszonyainak feltárása egy háromkomponensű (terner) rendszer vizsgálatával, a fázisszabály gyakorlati alkalmazása, valamint a háromszögdiagram használata a meghatározandó fázisgörbe ábrázolására.

1. Bevezetés

A Gibbs-féle fázisszabály általánosan érvényes összefüggést ad egy rendszerben a szabadsági fokok száma (SZ),¹ a fázisok száma (F), valamint a komponensek száma (K) között:

$$SZ + F = K + 2.$$

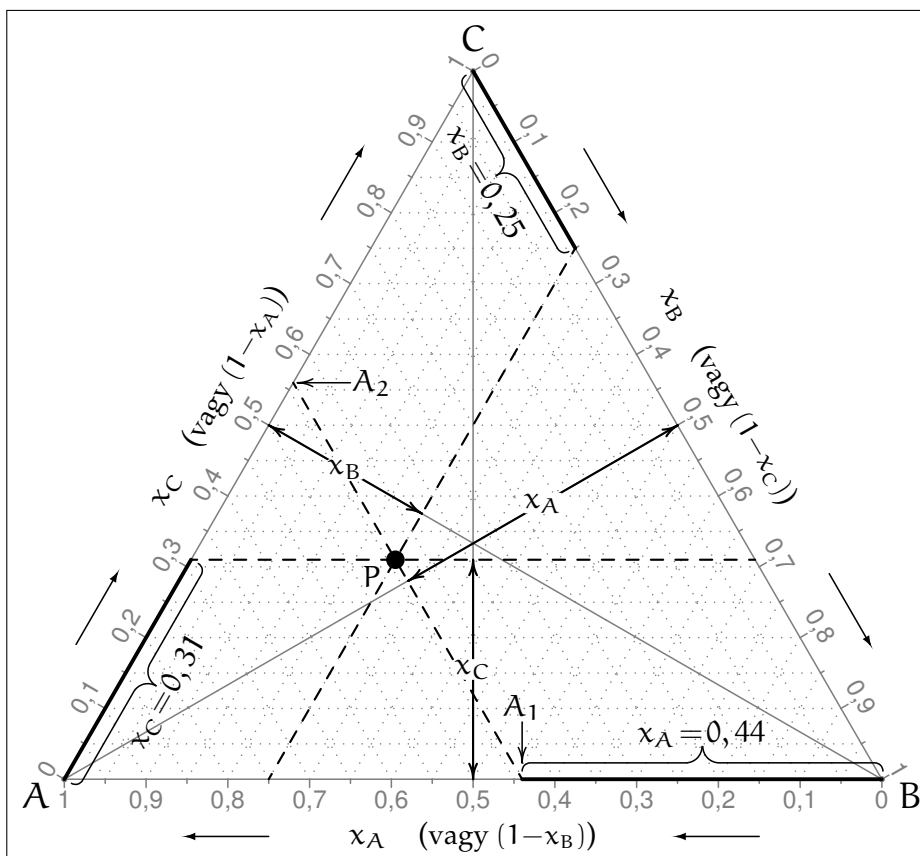
Ennek értelmében egy háromkomponensű rendszernek maximálisan négy szabadsági foka van, hiszen a fázisok minimális száma egy. Egy ilyen rendszer leírása négy állapotjelző megadásával történhet, célszerűen pl. a hőmérséklet (T), a nyomás (p) és két komponens móltörtjének az értékeivel. Az ilyen rendszerek teljes ábrázolása csak négy dimenzióban lenne lehetséges. Ha két állapotjelzőt állandó értéken tartunk (pl. T és p), akkor lehetőség nyílik a rendszer két dimenziós ábrázolására (amely természetesen csak az adott T és p érték mellett jellemzi a rendszert). Egy ilyen ábrázolás megmutathatja, hogy adott összetétel mellett a rendszerben hány különálló fázis van.

Az ábrázolás történhetne a szokásos Descartes-féle koordináta-rendszerben, ha az egyik komponens (A) móltörtjét a vízszintes, a másikat (B) a függőleges tengelyen tüntetjük fel. Ez a mód azonban elrejtí a három komponens egyenértékűségét, hiszen a harmadik komponens (C) adatai csak közvetetten, az $x_A + x_B + x_C = 1$ összefüggés segítségével állapíthatók meg. Emiatt az ilyen rendszereket ún. háromszögdiagramban szokás ábrázolni úgy, hogy az adott pontokat egy egyenlő oldalú háromszögben rajzoljuk fel a következő (az 1. ábrán szemléltetett) szabályok alapján:

- A háromszög minden oldalának hossza egy egység, móltörtben kifejezve.²
- A háromszög csúcsai egykomponensű rendszereknek, vagyis a tiszta A, B és C anyagoknak felelnek meg.
- A háromszög oldalain a kétkomponensű rendszerek összetétele adható meg. Pl. az A és B csúcsot összekötő oldal minden pontja egy olyan rendszer móltörtjeit adja meg, amelyben csak A és B anyag van, C nincsen. Minél messzebb van egy adott pont az A csúcstól, annál kisebb az A anyag móltörtje az adott rendszerben. A skála lineáris, pl. az $x_A = 0,8$, $x_B = 0,2$ és $x_C = 0,0$ pont az A és B csúcsot összekötő oldalon helyezkedik el, az A csúcstól 0,2, a B csúcstól 0,8 távolságra.
- A háromszög minden belső pontja egy háromkomponensű rendszernek felel meg. Az 1. ábra szemlélteti, hogyan rajzolhatunk meg egy adott pontot a háromszögdiagramban. A legcélszerűbb ábrázolási módszer az, hogy a háromszög oldalain bejelöljük az egyes komponensek móltörtjeit, majd ezeket egyenesekkel összekötjük. Az 1. ábrán a szaggatott vonalak mutatnak ezekre példát. Az A_1 és A_2 pontok a háromszög két megfelelő oldalán az A komponens móltörtjét mutatják, ezeket szaggatott vonal köti össze. Az A_1 pont megjelölésének módját a B csúcstól induló vastagított vonal és kapcsos zárójel is mutatja. A B és C komponensek móltörtjeit hasonlóan, szaggatott vonalak jelölik az ábrán.
- A szaggatott vonalakkal jelölt három egyenes egy pontban metszi egymást. Ez a metszéspont (P) az ábrázolandó összetétel helye a háromszögdiagramon. A metszéspontot már két egyenes is egyértelműen meghatározza, ezért elegendő a három egyenes közül bármelyik kettő használata. Ez megfelel

¹A szabadsági fokok száma lényegileg megegyezik a változtatható értékű paraméterek számával.

²Az irodalomban ritkábban, de használják még a tömeg- és térfogattörtöket, ill. ezek százalékos értékeit is. Ezek használatára a gyakorlaton nem kerül sor.



1. ábra. A háromszögdiagram használata háromkomponensű (A, B és C) rendszerek összetételének ábrázolására, az $x_A = 0,44$, $x_B = 0,25$ és $x_C = 1 - x_A - x_B = 0,31$ móltörtökkel megadható P pont példáján keresztül. Részletes magyarázat a szövegben.

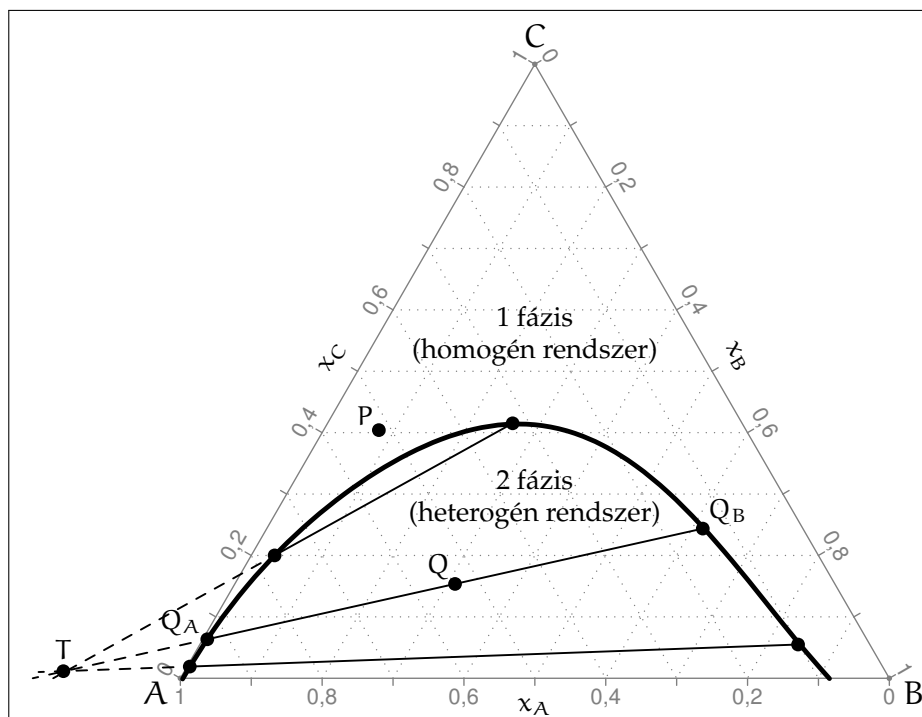
annak a ténynek, hogy egy háromkomponensű rendszerben két komponens móltörtjének az ismerete egyértelműen meghatározza a harmadikat.³

Ha nem ábrázolni szeretnénk, hanem egy már ábrázolt ponthoz tartozó móltörtöket akarjuk megkapni, akkor a ponton keresztül meghúzzuk a háromszög oldalaival párhuzamos három egyenest (szaggatott vonalak az 1. ábrán). Ezen egyenesek, valamint a háromszög oldalainak vagy magasságvonalainak metszéspontjaiból visszaolvashatók a kérdéses móltörtök.

2. Fázisdiagramok ábrázolása háromszögdiagramban

A terner rendszerek egyik legfontosabb csoportja a korlátozottan elegyedő folyadékok. Ezekben a rendszer lehet egy- vagy kétfázisú, az aktuális összetételtől függően. Háromszög-fázisdiagramban szokás feltüntetni az(oka)t a fázisgörbé(ke)t, amely az egy- és kétfázisú rendszereket eredményező összetételek határán van(nak). Többféle lehetőség van a korlátozott elegyedésre, amelyek közül a gyakorlaton csak eggyel foglalkozunk. Ebben az esetben a három folyadék közül A és B korlátozottan elegyednek egymással, míg a

³Egy másik – szinte minden tankönyvben részletezett – módszer szerint először meghúzzuk a háromszög magasságvonalait. Ezeket jelöljük be a megfelelő komponensek móltörtjét, és a bejelölt pontokon keresztül merőlegeseket állítunk a magasságvonalakra. Így jutunk el az 1. ábrán szaggatott vonalakkal jelölt egyenesekig, amelyek metszéspontja adja meg a kérdéses pont helyét. Pl. az ábrán a B komponens móltörtjét a B csúcsból kiinduló magasságvonalon jelöljük úgy, hogy a megjelölt pont a csúccsal szembeni oldaltól a magasságvonal hosszának 0,25-szorosára van, ahogyan azt az x_B feliratú, két irányba mutató nyíl jelzi. Az ábra azt is mutatja, hogy ez a pont rajta van az előző módszerrel megrajzolt vonalon, amely merőleges a B csúcsból kiinduló magasságvonalra. Gyakorlati szempontból ez a módszer kicsit célszerűtlenebb, mint az előző, mert több segédvonalat kell berajzolni a háromszögdiagramba, nehezebben átláthatóvá téve azt.



2. ábra. A korlátozott elegyedés szemléltetése az A: víz, B: propil-acetát és C: aceton háromkomponensű rendszerben légköri nyomáson és 30°C-on.

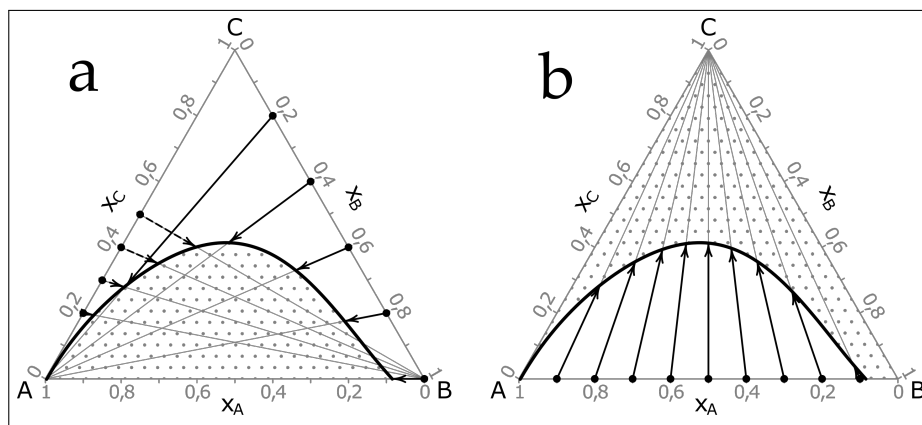
harmadik C folyadék mind A-val, mind B-vel korlátlanul elegyedhet. Egy ilyen rendszer fázisgörbéjét mutatja a 2. ábra. A fázisgörbe a diagramot két részre osztja:

1. Bizonyos összetételeknél (P pont) egyfázisú rendszer képződik. Ebben a tartományban a háromszögdiagramról visszaolvasható móltörtök pontosan megadják a rendszer összetételét.
2. Más összetételeknél (Q pont) a rendszer két fázist képez. Az egyik fázis túlnyomóan az A komponensből áll (a konkrét rendszerben ez a víz), a másik fázis pedig nagyrészt B komponenst (propil-acetátot) tartalmaz. A C komponens (aceton) megoszlik a két fázis között. Heterogén rendszerekben a Q pontot definiáló móltörtök a két fázist *együttesen jellemzik*, az egyes fázisokra jellemző összetételeket a fázisgörbe két pontja (a Q pont esetében a Q_A és Q_B) adják meg. A Q_A pont megadja a propil-acetáttal telített víz acetontartalmát, míg Q_B pontból a vízzel telített propil-acetát acetontartalma adható meg az adott Q együttes összetétel mellett.

A Q ponton keresztül sok egyenes húzható, amely két pontban metszi a fázisgörbét. Ezek közül csak egy lesz az, amelyik a valós Q_A és Q_B pontot adja meg, ezt bekötővonalnak nevezzük. A gyakorlatban ezt úgy határozzák meg, hogy elválasztják a kétfázisú rendszer fázisait, majd külön-külön meghatározzák az összetételüket. Segít még a bekötővonalak meghatározásában a Taraszenkov-szabály is, amely kimondja, hogy a két fázist adó összetételek bekötővonalai egy pontban metszik egymást a háromszögdiagram területén kívül (T pont).

Meg kell jegyezni, hogy a Q_A és Q_B pontok ismerete még nem jellemzi egyértelműen a rendszert. Bármely olyan kétfázisú rendszer, amelynek együttes összetétele a Q_A -t és Q_B -t összekötő egyenesen van, két olyan fázisra válik szét, amelyek móltörtjeit Q_A és Q_B adja meg, de az egyes fázisok mennyisége változik. A T pont ismeretében viszont Q_A és Q_B egyértelműen megadható adott Q együttes összetétel mellett, mert – ahogyan azt az ábra is mutatja – a T -t és Q -t összekötő egyenes a fázisgörbét a Q_A és Q_B pontokban metszi.

Az ilyen típusú terner rendszereknek két fontos gyakorlati alkalmazása van, amelyekben szükség van a fázisgörbe ismeretére:



3. ábra. A titrálási görbék szemléltetése. A nyilak a titrálás folyamatát szemléltetik a pontokkal jelölt kezdeti összetételekből indulva. A pontozott területek a titrálás során nem érintett összetételeknek felelnek meg. További magyarázat a szövegben.

- Oldatokban végrehajtandó reakciónál előfordulhat, hogy a két reaktánsnak nincs megfelelő közös oldószere. Ilyen esetekben a terner rendszerek lehetőséget biztosíthatnak arra, hogy a reagáló anyagokat külön oldószerekben oldják, majd egy harmadik oldószer segítségével egy fázist hozzanak létre.
- A terner rendszerek lehetőséget adnak arra, hogy egymással korlátlanul elegyedő folyadékokat – bizonyos határok között – elválasszunk. Pl. a 2. ábra szemlélteti, hogy a propil-acetát alkalmas az acetone eltávolítására vízből. Az ábrán látható, hogy a Q együttes összetétellel megadható rendszer két olyan fázist eredményez, amelyben a túlnyomórészt vizes fázisban (Q_A) jóval kevesebb az acetone, mint a nagyrészt propil-acetátos fázisban (Q_B). A két fázis pontos összetételét és mennyiségeik arányát a Taraszenkov-szabály segítségével lehet megállapítani.

3. A fázisgörbe meghatározásának kísérleti módszere

A gyakorlat során egy terner rendszer fázisgörbéjének meghatározása a feladat titrálás sorozatával. A titrálás során különböző összetételű, kétkomponensű rendszereket titrálunk a harmadik komponenssel, és meghatározzuk azt a végpontot, amelynél a fázisok száma változik. Egy titrálási görbének a háromszögdiagramban egy olyan egyenes szakasz felel meg, amely egy csúcsot köt össze a szembe lévő oldal egyik pontjával. Pl. a 3a ábrán az A csúcsot a szemközti oldal $x_B = 0,4$ -nek megfelelő pontjával összekötő egyenes egy olyan titrálásnak felel meg, amelynél a titrálendő oldatban a B és a C komponensek vannak – a móltörtre vonatkoztatott – $0,4 : 0,6$ arányban, és a titráló oldat az A komponens. A titrálás előrehaladtával egyre távolodunk a \overline{BC} oldaltól a kérdéses egyenes mentén, és közelítünk az A csúcshoz. Ha az egyenes metszi a fázisgörbét (és a példánkban ez történik), akkor a metszéspontnak megfelelő összetételnél megváltozik a fázisok száma. A további szemléltetésekben mindig feltüntetjük a titrálási görbéket megadó szakaszokat szürke vonalakkal.

A fázisgörbe pontjait titrálás szisztematikus sorozatával határozzuk meg. Összeállítunk több, eltérő összetételű kétkomponensű elegyet, majd ezeket külön-külön titráljuk a harmadik komponenssel, amíg a fázisok számának változását nem tapasztaljuk. Erre a kísérletsorozatra mutatnak példát a 3a ábra folytonos vonallal megrajzolt nyilai. Ezekben az esetekben a titrálendő elegyek a B és a C komponenseket tartalmazzák, sorban az $x_B = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ és $1,0$ móltörtökkel megadható összeállításokban. Ezeket az elegyeket az A komponenssel titrálva, a nyilak végpontjai mutatják azokat az összetételeket, amelyeknél az eredetileg egyfázisú elegy kétfázisúvá válik. Egy másik példa a 3a ábra szaggatott vonallal megrajzolt nyilai, amelyek egy olyan mérésorozatot illusztrálnak, ahol a titrálendő oldat az A és a C komponensekből áll, míg a B komponens a titráló oldat. Egy harmadik lehetőség is van, amelyben a titrálendő oldatok az egymással csak korlátozottan elegyedő A és B komponenseket tartalmazzák, és a C komponenssel titrálunk. Erre példát a 3b ábra nyilai adnak. Ilyen esetekben a végpont nem egy új fázis kialakulásának kezdete, hanem az egyik

fázis eltűnésének befejeződése. Látható, hogy a fázisgörbe pontjai háromféle titrálási sorozattal is meghatározhatók. Az mindig a konkrét esetben használt vegyületektől függ, hogy melyik sorozatot, vagy a sorozatok milyen kombinációját érdemes használni.

4. A gyakorlat kivitelezése

A vizsgálandó rendszer A komponense mindig a víz, a B és C komponenst pedig ismeretlenként adjuk ki. A továbbiakban mindig a B komponenst tekintjük a vízzel *korlátoltan*, míg a C komponenst a vízzel *korlátlanul* elegyedőnek. Mivel ismeretlen szerves vegyületekkel dolgozunk, ezért *a kísérleti munkát bekapcsolt elszívófülke alatt kell végezni!*

A gyakorlat elején a hallgató megkapja a két ismeretlent és azok moláris tömegét. Az első feladat annak megállapítása, hogy melyik ismeretlen a B és melyik a C komponens. A rendelkezésre álló két kémcső egyikébe adjunk $\sim 1 \text{ cm}^3$ első ismeretlent, a másik kémcsőbe $\sim 1 \text{ cm}^3$ második ismeretlent, majd mindkettőhöz ugyanennyi vizet. A kémcsöveket összerázza homogén elegyet kapunk a vízzel korlátlanul elegyedő komponens esetében, míg a másik komponens heterogén elegyet képez. Az előbbi a C , míg az utóbbi a B komponens.

A gyakorlat során (tetszőleges időpontban) meg kell határozni a kiadott ismeretlenek sűrűségét is. A megfelelő buretta segítségével $5,00 \text{ cm}^3$ ismeretlent kimérünk egy dugóval együtt előre lemért, száraz, csiszolatos, 50 cm^3 es Erlenmeyer lombikba, és megmérjük a tömegét. A leengedett minta tömegének és térfogatának ismeretében az anyag sűrűsége számolható. A víz sűrűségét a Függelékben található egyenlettel is számolhatjuk.

Ezek után a fázisgörbe pontjainak meghatározásához kell a titrálásokat végrehajtani. *Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond*, akkor B és C komponenseket tartalmazó mintákat kell titrálni az A komponenssel úgy, hogy B -re nézve a titrálendő minták 95, 90, 80, ..., 10 V/V%-osak kezdetben. A titrálendő minta kiindulási térfogata minden esetben 10 cm^3 , és a titrálást nem kell folytatni, ha a fogyás túlhaladta a 25 cm^3 -t.

A fenti titrálások után – amennyiben ezekre a titrálásokra korábban nem került sor – az A és B komponensek kölcsönös oldhatóságát határozzuk meg, vagyis a fázisgörbe alappontjait (ld. a 3a ábrán a fázisgörbe végpontjait az \overline{AB} szakaszon). Ehhez $10,00 \text{ cm}^3$ B komponenst kimérünk egy csiszolatos Erlenmeyer lombikba, majd ezt titráljuk az A anyaggal addig, amíg meg nem jelenik a két fázis. Ezt szemlélteti a 3a ábrán a B csúcsból kiinduló vízszintes nyíl. Ezután ugyanezt a titrálást fordítva is végrehajtjuk, vagyis A -t titráljuk a B -vel.

A titrálások során felmerülhet néhány gyakorlati nehézség:

1. A titráló oldat részleteinek hozzáadása után a titrált mintát mindig *erősen* rázzuk oldalirányban, leszorított csiszolattal, hogy a kölcsönös oldhatósági egyensúlyok beálljanak.
2. A titrálás végpontja sokak számára nehezen észlelhető, főleg a gyakorlatlanság miatt. A következő észlelések *bármelyike* új fázis megjelenésére utal:
 - az elegy opálossá válik és ez a zavarosság erős rázás után az elegyet pihentetve sem tűnik el;
 - a mintában nagyon apró cseppek formájában megjelenik egy új fázis; vagy
 - a titráló lombik belső falára cseppecskék „ragadnak” fel (főleg az első titrálások során szembeütő).

Ha nem egy új fázis megjelenése, hanem egy fázis eltűnése a titrálás végpontja, akkor *a fentiek egyikét sem szabad észlelni*. A végpont meghatározásának bármilyen nehézsége esetén kérjünk segítséget a gyakorlatvezetőtől!

3. A titrálási végpontokhoz tartozó térfogatok nagyságrendekkel különbözhetnek egymástól. Ez ennél a gyakorlatnál természetes, de sok hallgatót elbizonytalaníthat, akik arra emlékeznek, hogy a térfogatos

analízis laboratóriumi gyakorlatainál a fogyások maximum 20–30 %-kal tértek el egymástól. Ez a bizonytalanság a rossz végpontjelzéssel együtt értékelhetetlen mérési adatokat eredményezhet.

- Amikor a végpontról még semmilyen információnk nincs, a titrálásokat érdemes cseppenként (nagyobb fogyásoknál néhány cseppenként) végrehajtani, nehogy túltitráljuk az oldatot.
- Ha a gyakorlat során ki kell szárítani egy csiszolatos Erlenmeyer lombikot, akkor mossuk át 3–4-szer 2–3 cm³ technikai acetonnal és vízsugárszivattyúval szárítsuk ki. Ne használjunk szárítószekrényt, mert a vastag falú lombik csak lassan hűl le.

Az előírt kísérletek befejeztével mutassuk meg a mérési adatokat az oktatónak, és ha szükséges, végezzünk további titrálásokat a fázisgörbe hiányzó részeinek meghatározására.

A kísérletek során elhasznált vegyszereket a rendelkezésre álló gyűjtőedényekbe kell tölteni, nem szabad a lefolyóba kiönteni!

5. A mért adatok értékelése

- Írjuk le, hogy mely fizikai tulajdonság(ok) változása(i) alapján volt észlelhető a végpont a vizsgált rendszerben.
- A mérési adatokat és a számolások eredményeit foglaljuk össze az alábbi táblázatnak megfelelően:

$A = \text{H}_2\text{O}$, $B = \dots$ jelű ismeretlen, $C = \dots$ jelű ismeretlen

$M_r(A) = \dots$, $M_r(B) = \dots$, $M_r(C) = \dots$

$\rho(A) = \dots \text{ g/cm}^3$, $\rho(B) = \dots \text{ g/cm}^3$, $\rho(C) = \dots \text{ g/cm}^3$

V_A (cm ³)	V_B (cm ³)	V_C (cm ³)	n_A (mol)	n_B (mol)	n_C (mol)	$n_{\text{összes}}$ (mol)	x_A	x_B	x_C

- A móltörteket ábrázolva készítsük el az A , B és C komponensekből álló terner rendszer fázisdiagramját egy háromszögdiagramban, és elemezzük azt 4–5 mondatban (pl. egy, illetve két fázisú területek aránya és ennek gyakorlati következménye, a fázisgörbe lassú/hirtelen változása, stb.)!

Ellenőrző kérdések

1. Adja meg a Gibbs-féle fázisszabályt!
2. Egy háromkomponensű rendszerben maximálisan hány fázis lehet egymással egyensúlyban? Indokolja válaszát!
3. Jelölje meg egy háromszögdiagramon az egy-, két- és háromkomponensű rendszerek helyeit!
4. Írja le 4–5 mondatban, hogyan ábrázol egy pontot a háromszögdiagramban (bármelyik módszerrel)!
5. Mit nevezünk fázisgörbének?
6. Rajzolja fel egy háromszögdiagramban egy olyan terner rendszer sematikus fázisgörbéjét, amelyben két komponens egymással korlátoltan elegyedik, a harmadik komponens pedig mindkettővel korlátlanul! Adja meg az egyes területeken a fázisok számát!
7. Adja meg a Taraszenkov-szabályt!
8. Milyen gyakorlati alkalmazása lehet a 6. kérdésnél részletezett terner rendszernek?
9. Ismertesse 4–5 mondatban a titrálás menetét!
10. Jelölje meg egy háromszögdiagramon, hogy milyen irányban változik egy tetszőleges A , B és C komponensekből álló terner elegy összetétele, ha tiszta A anyagot adunk hozzá!
11. Hogyan határozza meg a kiadott ismeretlenek sűrűségét a gyakorlaton?
12. 10 cm^3 térfogatú, B és C komponenseket tartalmazó oldatot kell titrálnia az A komponenssel. Az oldatnak B -re nézve $85\text{ V/V}\%$ -osnak kell lennie. Hogyan készíti elő az oldatot?
13. 3 cm^3 B és 7 cm^3 C komponenset tartalmazó egyfázisú mintát az A komponenssel titrálva $12,8\text{ cm}^3$ -nél tapasztalta egy új fázis megjelenését. Mekkora ebben a titrálási pontban az A anyag móltörtje?
 $\rho_A = 0,997$; $\rho_B = 0,867$; $\rho_C = 0,792$; $M_{r,A} = 18,02$; $M_{r,B} = 116,16$; $M_{r,C} = 32,04$