

RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA

Zadatak

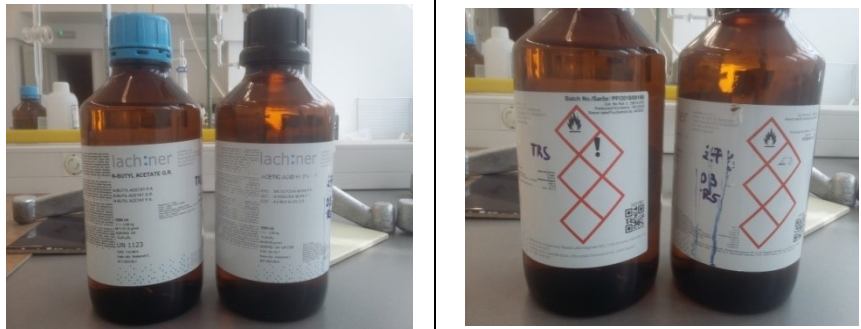



Za trokomponentni sustav voda (1) – octena kiselina (2) – butil-acetat (3) treba:

1. Eksperimentalno odrediti:
 - a) binodalnu krivulju,
 - b) ravnotežne sastave faza i vezne linije.
2. Izračunati
 - a) ravnotežne sastave i udjele faza iz zadanog sastava trokomponentne otopine; koeficijente aktivnosti pritom treba računati prema NRTL modelu.
3. Izraditi dva trokutna dijagrama (sa sastavima iskazanima u masenim, odnosno molarnim udjelima) u kojima treba prikazati:
 - a) eksperimentalno određenu binodalnu krivulju,
 - b) eksperimentalno određene ravnotežne sastave faza i vezne linije,
 - c) računski određene ravnotežne sastave faza i vezne linije za zadane sastave trokomponentne otopine.

Eksperimentalni dio

Na vježbama se određuje ravnoteža kapljevina-kapljevina u trokomponentnom sustavu voda(1) – octena kiselina(2) – butil-acetat(3) pri sobnoj temperaturi. Sobna temperatura od 25 °C postiže se klimatiziranjem laboratorija. Ravnoteža se definira binodalnom krivuljom te ravnotežnim sastavima faza s odgovarajućim veznim linijama, pa se eksperimentalni dio dijeli u dva dijela.

1) Komponente

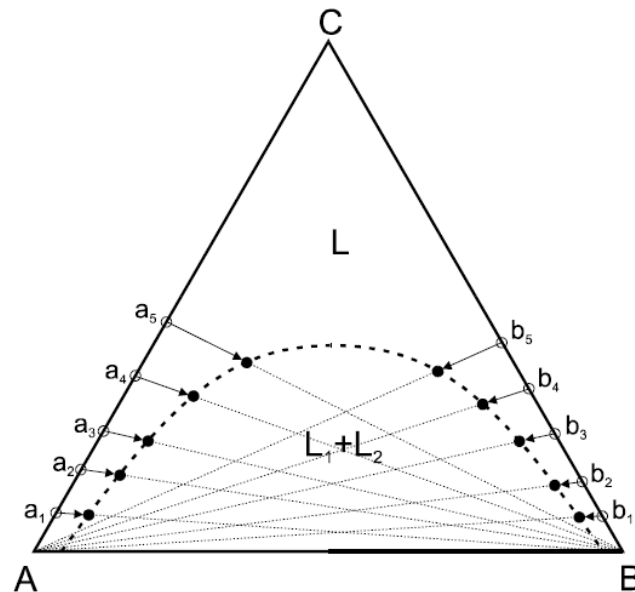
komponenta	proizvođač	čistoća	gustoća (kg L ⁻¹)	M (g mol ⁻¹)	CAS broj
voda Millipore	FKIT	-	997,048	18,0153	-
octena kiselina	Lach:ner	99,8	1049	60,05	64-19-7
butil-acetat	Lach:ner	p.a.	882,5	116,16	123-86-4
PIKTOGRAMI OPASNOSTI					
			GHS 02 	zapaljivo	
			GHS 07 	nadražujuće	
			GHS 05 	nagrizajuće; korozivno	

Voda Millipore dobiva se iz istoimenoga uređaja čiji je princip rada opisan u prvoj laboratorijskoj vježbi. Obavijesti o opasnosti i upute za siguran rad s octenom kiselinom i butil acetatom mogu se pronaći u sigurnosno-tehničkom listu (STL):

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=HR&language=hr&productNumber=320099&brand=SIGALD&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3DAcetic%2Bacid%26interface%3DAll%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26lang%3Den%26region%3DHR%26focus%3Dproduct>

https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=HR&language=hr&productNumber=287725&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DAll%26term%3Dbutyl%2520acetate%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26focus%3Dproduct%26lang%3Den%26region%3DHR%26cm_re%3DDid%2520You%2520Mean-_-butyl%2520acetate-_-buthyl%2520acetate

2) Određivanje binodalne krivulje



Postupak određivanja binodalne krivulje shematski je prikazan na trokutnom dijagramu. Prema položaju binodalne krivulje u trokutu, vrh trokuta A odgovara butil-acetatu, vrh B vodi, a vrh C octenoj kiselini. Za određivanje binodalne krivulje pripreme se dvokomponentne smjese međusobno mješljivih komponenti (voda+octena kiselina ili butil-acetat+octena kiselina) određenog sastava (npr, b_1 i a_3) i ta se smjesa titrira s trećom komponentom, butil-acetatom ili vodom uz intenzivno potresanje do pojave prvog zamućenja. Zamućenje je pokazatelj prisutnosti druge faze u sustavu. Dodavanjem treće komponente ne mijenja se omjer količina prve dvije komponente, a sastav otopine postupno se približava čistim komponentama, butil-acetatu odnosno vodi. Promjena sastava otopine tijekom titracije prikazana je linijom miješanja u trokutnom dijagramu. Linije miješanja povezuju početni sastav dvokomponentne smjese na stranici trokuta s čistom komponentom kojom se titrira, koja se nalazi u suprotnome vrhu trokuta. U konačnici, binodala se krivulja dobiva povezivanjem svih točaka prvog zamućenja i u na gornjoj je slici prikazana isprekidanom krivuljom.

Svaki student određuje jednu točku na svakoj strani binodalne krivulje, stoga priprema po jednu dvokomponentnu smjesu na obje strane trokuta, određenog sastava koji mu zadaje asistent, npr., $w(\text{BuAc})=0,15$, $w(\text{HAc})=0,85$ i $w(\text{H}_2\text{O})=0,10$, $w(\text{HAc})=0,9$. Kako je riječ o kapljevitim komponentama, potrebno je preračunati zadane masene udjele u volumen, V/mL , prema formuli:

$$V = \frac{w \cdot m_{\text{ot}}}{\rho}$$

Vidi se iz formule da je potreban podatak gustoće komponenata; za octenu kiselinu i butil-acetat se očitava gustoća s boce, a za vodu se uzima vrijednost gustoće pri sobnoj temperaturi. Proračun se radi na bazi 30 g otopine.

Kada se izračunaju potrebni volumeni butil-acetata i octene kiseline, otopina se priprema u Erlenmeyerovoj tikvici od 100 mL dodavanjem izračunatih volumena iz bireta:

- Izvaže se prazna Erlenmeyerova tikvica na preciznoj vagi.



Precizna vaga Kern 440-35A s preciznošću ± 0.01

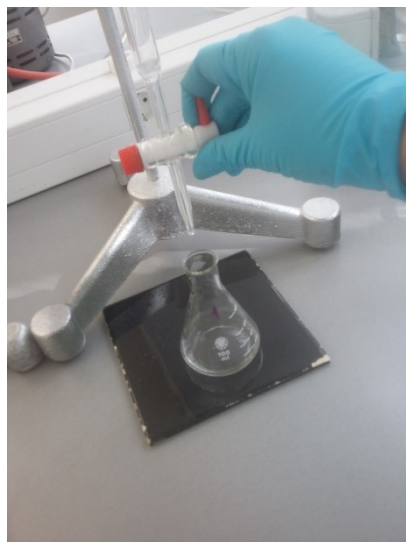
Vagu je prije upotrebe potrebno postaviti u horizontalni položaj što se postiže postavljanjem mjehurića zraka u centar kruga. Mjerno područje vage je 600 g s razlučivošću od 0,01 g.



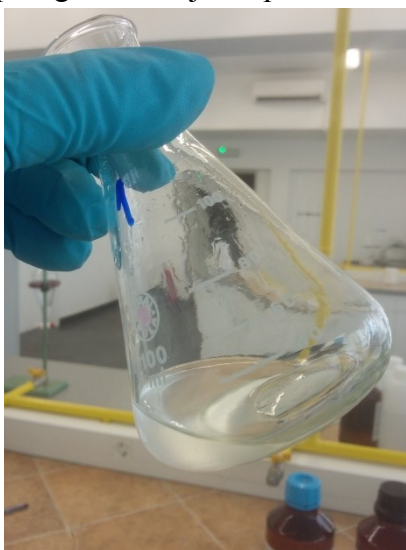
- Iz birete se doda izračunat volumen butil-acetata (prvo se dodaje manje hlapljiva komponenta, $T_v=126,0\text{ }^\circ\text{C}$), pa se tikvica ponovno izvaže.



- Iz birete se doda izračunat volumen octene kiseline (lakše hlapljiva komponenta, $T_v=117,9\text{ }^\circ\text{C}$), pa se tikvica ponovno izvaže.



- Tako pripravljena dvokomponentna otopina titrira se vodom koja se dodaje iz birete uz snažno mućkanje do pojave prvog zamućenja otopine. Zatim se tikvica ponovno izvaže.



Za točku na drugoj strani binodalne krivulje student ponavlja isti postupak s pripremom dvokomponentne otopine voda+octena kiselina koja se titrira s butil-acetatom. OPREZ! Pravilo je da se u pripremi prvo dodaje teže hlapljiva komponenta, zatim lakše hlapljiva. Prema iznosu temperature vrelišta prvo bi se dodala octena kiselina ($T_v=117,9\text{ }^\circ\text{C}$), zatim voda ($T_v=100,0\text{ }^\circ\text{C}$). No kod razrjeđenja kiselina UVIJEK se dodaje kiselina u vodu, obrnut redoslijed može uzrokovati burnu reakciju.

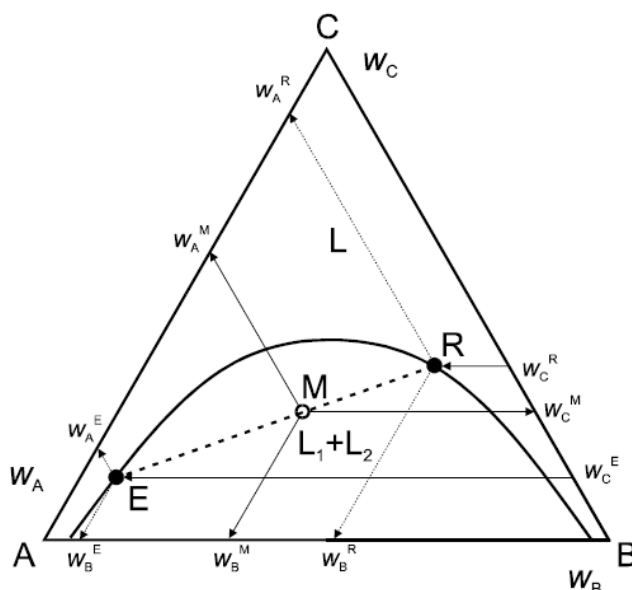
U radni list bilježe se sljedeći podaci:

otopina	Masa prazne tikvice/g	Masa tikvice s butil-acetatom/g	Masa tikvice s butil-acetatom i octenom kiselinom/g	Masa tikvice s butil-acetatom, octenom kiselinom i vodom/g
1	49,98	56,01	80,08	80,43
2				
...				

otopina	Masa prazne tikvice/g	Masa tikvice s vodom/g	Masa tikvice s vodom i octenom kiselinom/g	Masa tikvice s vodom, octenom kiselinom i butil-acetatom/g
1	55,21	57,77	84,84	85,04
2				
...				

Iz razlika izmjerenih masa dobiju se stvarne mase butil-acetata, octene kiseline i vode iz kojih se izračuna stvarni sastav trokomponentne otopine koji predstavlja koordinate točke u trokutnom dijagramu na binodanoj krivulji.

3) Određivanje ravnotežnih sastava faza i veznih linija



Postupak određivanja ravnotežnih sastava faza i njima odgovarajućih veznih linija na temelju podataka o masenom udjelu jedne od komponenata i položaja binodalne krivulje shematski je prikazan na trokutnom dijagramu. Prema položaju binodalne krivulje u trokutu, vrh trokuta A odgovara butil-acetatu, vrh B vodi, a vrh C octenoj kiselini. Trokomponentna smjesa M, zadanog sastava w_A , w_B , w_C , koja se nalazi u nestabilnom području, razdvaja se nakon mućkanja pri stalnom tlaku i temperaturi na dvije faze koje su u međusobnoj ravnoteži. Maseni udio jedne od komponenata (na slici komponente C, octene kiseline) u objema fazama, w_C^E , odnosno w_C^R , odredi se eksperimentalno, nakon čega se ravnotežni sastavi faza određuju kao točke presjecišta linija koje odgovaraju eksperimentalno određenim udjelima octene kiseline s binodalnom krivuljom. Vezne se linije dobivaju spajanjem tako određenih sastava, tj. točaka E i R.

3.1) Priprema trokomponentne smjese

Studenti u ovom dijelu eksperimenta prvo pripremaju trokomponentnu smjesu u nestabilnom području (ispod binodalne krivulje) prema sastavu koji im dodijeli asistent, npr. $w(\text{BuAc})=0,20$, $w(\text{H}_2\text{O})=0,60$ i $w(\text{HAc})=0,20$. Kako je riječ o kapljevitim komponentama, potrebno je preračunati zadane masene udjele u volumen, V/mL , prema formuli:

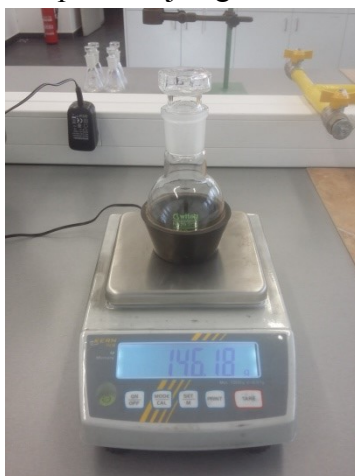
$$V = \frac{w \cdot m_{\text{ot}}}{\rho}$$

Podaci o gustoći komponenata za octenu kiselinu i butil-acetat očitaju se s boce, a za vodu se uzima vrijednost gustoće pri sobnoj temperaturi. Proračun se radi na bazi 40 g otopine.

Kada se izračunaju potrebni volumeni pojedinih komponenata, otopina se priprema u tikvici okruglog dna s ubrušenim čepom od 100 mL dodavanjem izračunatih volumena iz bireta:



- Izvažē se prazna okrugla tikvica na preciznoj vagi.



- Iz birete se u tikvicu ispusti izračunati volumen butil-acetata i tikvica se ponovno izvažē.
- Iz birete se u tikvicu ispusti izračunati volumen vode i tikvica se ponovno izvažē.
- Iz birete se u tikvicu ispusti izračunati volumen octene kiseline i tikvica se ponovno izvažē.
- Trokomponentna se smjesa ručno i intenzivno mućka 20 minuta, zatim se prelije u lijevak za odjeljivanje gdje se ostavlja da se razdvoje slojevi.



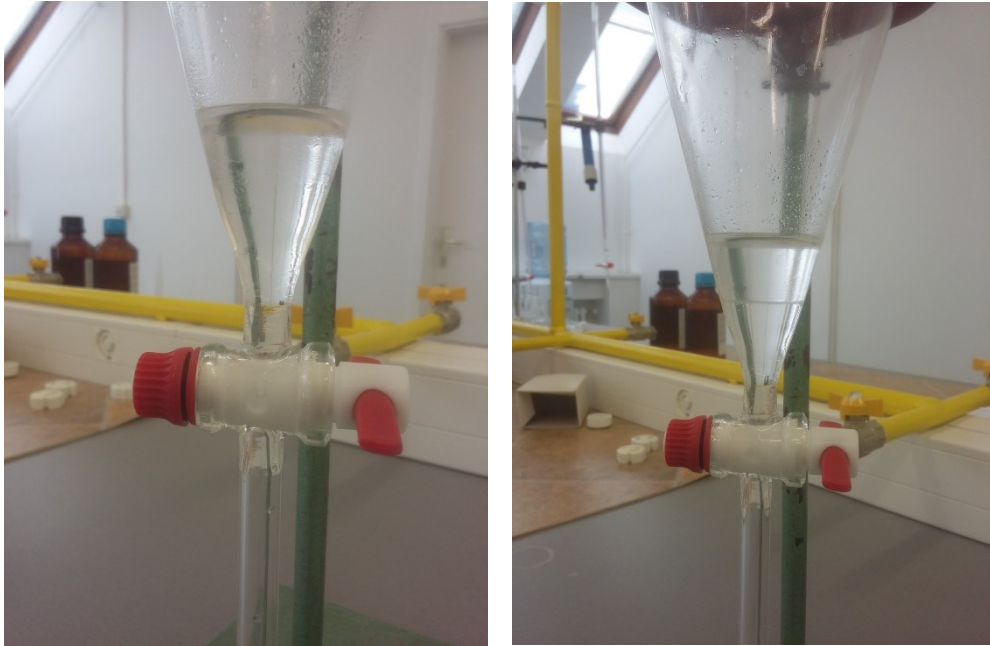
U radni list bilježe se sljedeći podaci:

otopina	Masa prazne tikvice/g	Masa tikvice s butil-acetatom/g	Masa tikvice s butil-acetatom i vodom/g	Masa tikvice s butil-acetatom, vodom i octenom kiselinom/g
1	159,61	167,45	191,14	199,68
2				
...				

Iz razlika izmjerenih masa dobiju se stvarne mase butil-acetata, octene kiseline i vode iz kojih se računa stvarni sastav trokomponentne nestabilne otopine koji predstavlja koordinate točke u trokutnom dijagramu (u trokutu točka M).

3.2) Određivanje ravnotežnih sastava

Nakon što su se razdvojili slojevi u lijevku za odjeljivanje:



- Donji se sloj (vodena faza, $\rho=997,048 \text{ kg L}^{-1}$) ispušta u izvaganu Erlenmeyerovu tikvicu s ubrušenim čepom od 50 mL, te se tikvica ponovno izvažuje.
- Gornji sloj (BuAc faza, $\rho=882,5 \text{ kg L}^{-1}$) se također ispusti u drugu Erlenmeyerovu tikvicu s ubrušenim čepom od 50 mL, pa se tikvica ponovno izvažuje.



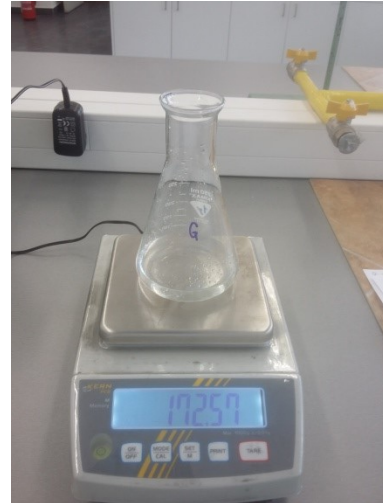
U radni list bilježe se sljedeći podaci:

otopina	Masa prazne tikvice DS/g	Masa tikvice s donjim slojem/g	Masa prazne tikvice GS/g	Masa tikvice s gornjim slojem/g
1	53,60	61,50	66,47	97,74
2				
...				

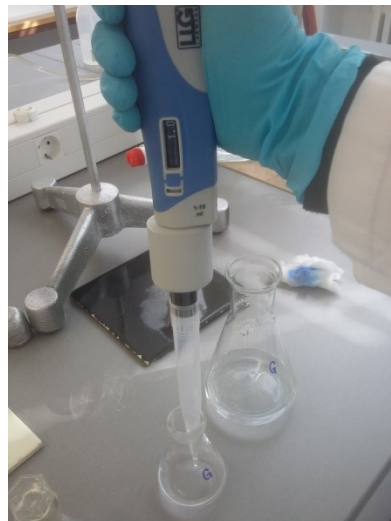
Iz razlika masa pune i prazne tikvice dobiju se stvarne mase gornjeg i donjeg sloja.

Nakon kvantitativnoga određivanja obje faze u sustavu, udio octene kiseline u svakoj fazi određuje se kiselo-baznom titracijom:

- Izvaže se obična Erlenmeyerova tikvica od 250 mL s 50 mL destilirane vode.



- Doda se alikvot donjeg sloja od 1 mL i ponovno se izvaže.



- Dodaju se 2-3 kapi fenolftaleina (indikator) i titrira se s 0,1 M NaOH do promjene boje u ružičastu.

Za titraciju se koristi automatska bireta Solarus. Upute za rad mogu se pronaći na web-stranici FKIT-a: https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/fzk_skripta_vjezbe2016%5B1%5D.pdf



Titracije se provedu tri puta, s tri alikvota. Isti se postupak ponovi s gornjim slojem.

U radni list bilježe se sljedeći podaci:

otopina	Masa tikvice DS s vodom/g	Masa tikvice DS s vodom i alikvotom DS/g	V(NaOH)/mL	f(NaOH)
1.1	171,00	172,02	21,82	0,974
1.2	171,62	172,63	22,01	
1.3	172,36	173,37	21,73	
2.1				
2.2				
...				

otopina	Masa tikvice GS s vodom/g	Masa tikvice GS s vodom i alikvotom DS/g	V(NaOH)/mL	f(NaOH)
1.1	173,41	174,21	9,45	0,974
1.2	173,42	174,25	8,92	

1.3	173,66	174,52	10,17	
2.1				
2.2				
...				

Iz razlike masa tikvice sa smjesom voda+aliquot i tikvice s vodom izračunava se masa aliquota. Na temelju utroška volumena NaOH, odredi se masa, a potom i maseni udio octene kiseline iz svake titracije prema formulama:

$$m(\text{HAc}) = f \times c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times M(\text{HAc})$$

$$w(\text{HAc}) = \frac{m(\text{HAc})}{m(\text{aliquot})}$$

Kako se rade tri titracije, srednja vrijednost masenog udjela octene kiseline izračunata prema formuli:

$$w(\text{HAc}) = \frac{w_1(\text{HAc}) + w_2(\text{HAc}) + w_3(\text{HAc})}{3}$$

dat će eksperimentalnu vrijednost masenog udjela octene kiseline.

3.3) *Određivanje veznih linija*

Vezne linije dobiju se spajanjem prethodno određenih ravnotežnih sastava obje faze u sustavu.

4) *Proračun*

Daljnja obrada eksperimentalno dobivenih rezultata provodi se prema uputama u zbirci Laboratorijske vježbe – radni materijal.