

*Grażyna Nowicka, Waldemar Nowicki***BADANIE RÓWNOWAG FAZOWYCH
W UKŁADACH TRZECH CIECZY**

Zagadnienia: Faza, składnik niezależny, liczba stopni swobody układu. Termodynamiczne kryterium równowagi w układzie wieloskładnikowym i wielofazowym. Reguła faz. Diagramy fazowe i ich interpretacja ze szczególnym uwzględnieniem układów dwóch i trzech cieczy. Emulsje. Rozpraszanie światła przez układy koloidalne.

Układ, w którym współlistnieją ze sobą co najmniej dwie fazy, znajduje się w stanie równowagi fazowej, jeżeli dla ustalonych wartości zmiennych intensywnych masy tych faz pozostają stałe. W układzie wieloskładnikowym maksymalną liczbę faz, które mogą ze sobą współlistnieć w równowadze, można znaleźć na podstawie tzw. reguły faz (zwanej również regułą Gibbsa), wiążącej liczbę stopni swobody układu, F , z liczbą składników, C , i liczbą faz, P , w układzie:

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

W układzie trójskładnikowym może współlistnieć ze sobą w równowadze maksymalnie 5 faz, układ taki może jednak istnieć jedynie w ściśle określonych warunkach ciśnienia i temperatury; zazwyczaj mamy do czynienia z układem jedno-, dwu- lub trójfazowym.

Wśród wszystkich zmiennych intensywnych określających stan fazowy układu tylko część jest niezależna, zaś pozostałe są ich jednoznaczными funkcjami. Graficzne przedstawienie tych zależności nazywa się wykresem (lub diagramem) fazowym. Diagram fazowy informuje nas zatem, jakie fazy będą współlistnieć w równowadze w układzie o określonym składzie, temperaturze oraz ciśnieniu.

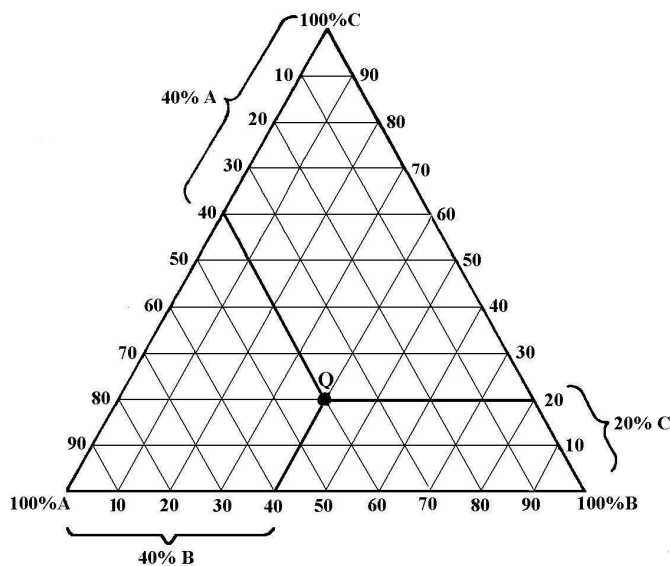
Dla układu trójskładnikowego liczba zmiennych niezależnych – jak wynika z równania 1 – może wynosić nawet 4, co sprawia, że graficzne przedstawienie pełnego wykresu fazowego na płaszczyźnie nie jest możliwe. Nawet jeżeli ustali się wartości ciśnienia i temperatury, to dla

skonstruowania wykresu fazowego potrzebne będą trzy osie, gdyż układ będzie posiadał jeszcze dwa stopnie swobody (ułamki molowe lub wagowe dwóch składników).

Zauważmy jednak, że w układzie trójskładnikowym spełniony jest warunek:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (2)$$

gdzie x_A , x_B i x_C oznaczają ułamki molowe (wagowe) poszczególnych składników, który redukuje liczbę zmiennych niezależnych do dwóch przy ustalonych wartościach ciśnienia i temperatury. Jeżeli skład takiego układu przedstawić na płaszczyźnie w układzie współrzędnych, którego osie stanowią boki trójkąta równobocznego, to warunek (2) zostanie spełniony automatycznie, ponieważ dowolny punkt Q leżący wewnątrz trójkąta ma tę właściwość, że suma jego odległości od boków trójkąta – mierzonych równoległe do boków – jest równa długości boku trójkąta. Taki trójkątny układ współrzędnych, zwany także trójkątem Gibbsa-Roozebooma, przedstawiono na rysunku 1.

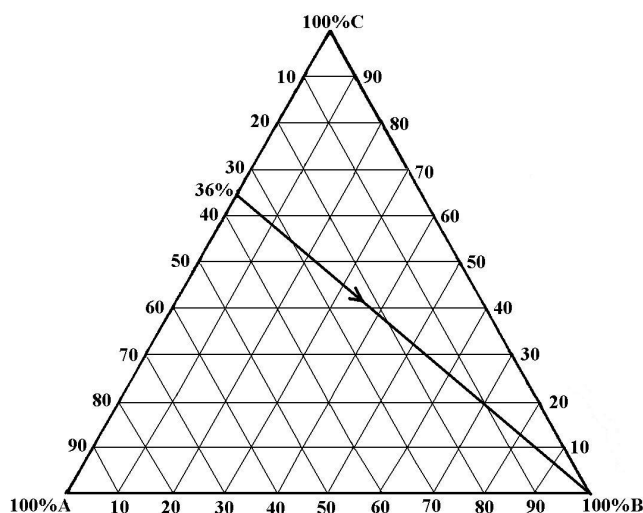


Rys. 1. Trójkąt stężeń Gibbsa

Wierzchołki A, B i C trójkąta reprezentują czyste składniki, boki – układy dwuskładnikowe, a pole trójkąta – układy trójskładnikowe. Jeżeli długość

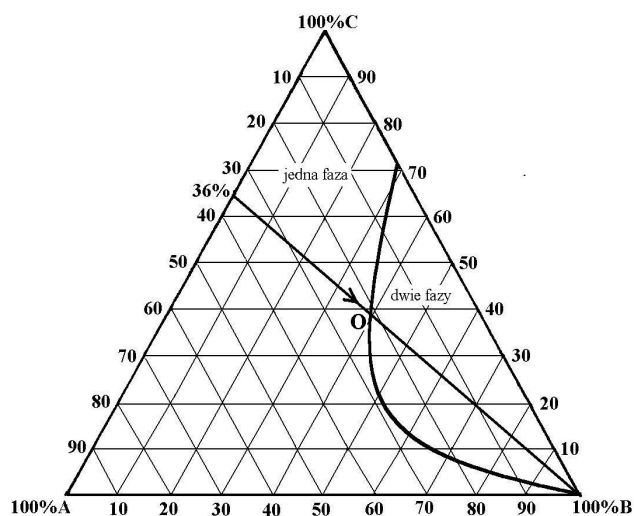
boku trójkąta przyjąć za jednostkę, to punkty leżące na bokach określają bezpośrednio ułamki molowe (lub wagowe) dwóch z trzech składników, natomiast punkty leżące wewnątrz trójkąta – ułamki molowe (wagowe) wszystkich trzech składników. Składy odpowiadające tym punktom (np. punktowi Q) najprościej można znaleźć biorąc pod uwagę, że układy o jednakowej zawartości określonego składnika reprezentuje linia prosta poprowadzona równolegle do boku leżącego naprzeciw wierzchołka odpowiadającego danemu składnikowi i w odpowiedniej od tego wierzchołka odległości. Na rysunku 1 punkt Q reprezentuje układ o składzie: $x_A = x_B = 0,4$ oraz $x_C = 0,2$. Właściwość tę wykorzystuje się także dla umieszczenia na wykresie punktu odpowiadającego danemu układowi.

Jeżeli do układu dwuskładnikowego wprowadzać będziemy stopniowo trzeci składnik, to współrzędne punktów opisujących całkowity skład układu będą się przesuwac, w miarę dodawania trzeciego składnika, wzdłuż linii prostej łączącej punkt reprezentujący początkowy skład układu z wierzchołkiem odpowiadającym dodawanemu składnikowi. Na przykład, jeżeli składnik B będzie dodawany do układu zawierającego początkowo jedynie składniki A i C, w którym stężenie składnika A wynosiło 36 %, to całkowity skład układu będzie się zmieniał w sposób pokazany na rysunku 2.



Rys. 2. Zmiana składu układu w wyniku dodawania czystego składnika B do układu dwuskładnikowego zawierającego składniki A i C w stężeniach odpowiednio: 36% i 64%.

W układzie, w którym dwie ciecze wykazują ograniczoną mieszalność (rozpuszczalność wzajemną), zaś trzeci składnik ciekły miesza się nieograniczenie z pozostałymi, obserwuje się wzrost rozpuszczalności wzajemnej składników o ograniczonej mieszalności. Krzywa równowagi fazowej w takim układzie, wyznaczona dla określonych wartości ciśnienia i temperatury, nazywana jest krzywą binodalną lub krócej – binodą. Niekiedy linia ta nazywana jest też krzywą rozpuszczalności. Binoda wsparta jest na boku reprezentującym stężenia cieczy o ograniczonej mieszalności. Jeżeli cieczami o ograniczonej mieszalności będą ciecze B i C (przypadek przedstawiony na rysunku 3), to obszar zamknięty ramionami krzywej binodalnej odpowiada warunkom, w których tworzą się dwie fazy: nasycony roztwór cieczy B w cieczy C lub w ciekłej mieszaninie cieczy A i C oraz nasycony roztwór cieczy C w cieczy B lub w ciekłej mieszaninie cieczy A i B.

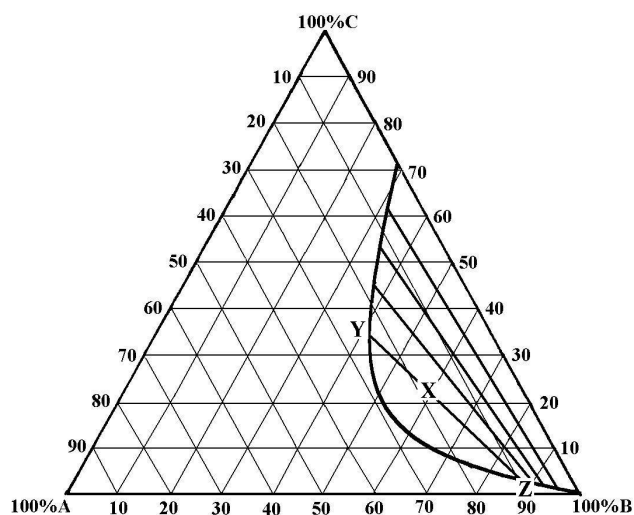


Rys. 3. Zmiana składu i liczby faz w układzie w wyniku dodawania do mieszaniny dwóch cieczy o nieograniczonej mieszalności trzeciej cieczy mieszającej się nieograniczenie tylko z jednym z pozostałych składników, zaś ograniczenie z drugim.

Binodę można wyznaczyć przez stopniowe dodawanie do układu dwuskładnikowego i jednofazowego (tj. utworzonego przez ciecze o nieograniczonej mieszalności) trzeciej cieczy mieszającej się nieograniczenie tylko z jednym ze składników, zaś ograniczenie z drugim – przy pewnym określonym składzie (oznaczonym na rysunku 3 przez punkt O) w układzie

pojawi się druga stabilna faza ciekła. Wizualnym przejawem powstania drugiej fazy ciekłej będzie pojawienie się zmętnienia w wyniku energicznego wytrząsania próbki. Przyczyną zmętnienia jest rozpraszanie światła przez układ dyspersyjny powstały wskutek wytrząsania układu dwufazowego.

Jeżeli sumaryczny skład układu będzie reprezentować punkt leżący w polu zamkniętym ramionami krzywej binodalnej, to należy wnioskować, że układ rozdzieli się na dwie fazy. Składy tych faz wyznaczą tzw. linię koniugacji lub krótko – konodę. Konoda ma tę właściwość, że wszystkie układy reprezentowane przez leżące na niej punkty rozdzielają się na fazy o składach określonych punktami końcowymi konody, tj. wyznaczonymi przez jej przecięcie z krzywą binodalną. Położenie konody wyznacza się doświadczalnie poprzez analizę składu faz współistniejących w stanie równowagi. Najczęściej konody tworzą pęk prostych wychodzących z jednego punktu lub, co zachodzi rzadziej, pęk prostych równoległych do podstawy trójkąta.



Rys. 4. Linie koniugacji (konody) wyznaczone przez punkty reprezentujące skład fazy pozostających względem siebie w równowadze. Układ o składzie wyznaczonym współrzędnymi punktu X rozdzieli się na dwie fazy o składzie odpowiadającym punktom Y i Z.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie binody dla układu: kwas octowy – woda – chloroform oraz określenie położenia konody, na której leży punkt reprezentujący skład dowolnie wybranego układu dwufazowego.

Wyznaczanie binody

W butelkach ze szczelnym zamknięciem sporządzamy serię 4 układów zawierających kwas octowy i wodę oraz 4 układów zawierających kwas octowy i chloroform. Proponowany skład podano w tabeli 1. Układy te można przygotować odmierzając odpowiednie objętości poszczególnych składników, przyjmując następujące przybliżone wartości ich gęstości, ρ_i , stosowalne w przedziale temperatur od około 285 do około 300K: $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ g/cm}^3$.

Po dokładnym wymieszaniu składników butelki odstawić na około 10 minut, a następnie dodawać stopniowo z biurety trzeci składnik (wodę w przypadku układów kwas octowy – chloroform, a chloroform w przypadku układów kwas octowy – woda), aż do pierwszego zmętnienia, nie znikającego podczas energicznego wytrząsania układu. (Zanikanie zmętnienia podczas wytrząsania oznacza, że w układzie nie ustaliła się jeszcze równowaga fazowa, natomiast zanikanie zmętnienia w układach pozostawionych w spoczynku jest spowodowane zmniejszeniem się stopnia dyspersji fazy rozproszonej). Wyniki zanotować w tabeli.

Tabela 1. Proponowany skład układów dwuskładnikowych służących wyznaczaniu binody

składnik	nr wielkość	1	2	3	4	5	6	7	8
kwas octowy	objętość [cm ³]								
	masa [g]	5	10	15	18	5	10	15	18
	% wagowy								
chloroform	objętość [cm ³]								
	masa [g]	25	20	15	12				
	% wagowy								
woda	masa [g]					25	20	15	12
	% wagowy								

Wyznaczanie konody

Korzystając z wyznaczonego w pierwszej części ćwiczenia wykresu fazowego wybrać punkt znajdujący się na obszarze zamkniętym ramionami

krzywej binodalnej, najlepiej leżący pośrodku przypuszczalnej konody (wybór należy skonsultować z asystentem prowadzącym ćwiczenie). W czystym i suchym rozdzielaczu przygotować 50 cm³ mieszaniny o składzie określonym przez współrzędne punktu i energicznie wymieszać, po czym mieszaninę pozostawić w spokoju aż do całkowitego rozwarstwienia się faz. Zanotować skład przygotowanego układu (przykładowy sposób – tabela 2). Następnie bardzo uważnie rozdzielić warstwy przenosząc każdą z nich do uprzednio zważonego (z dokładnością do 0,01g). naczynia wagowego. Z taką samą dokładnością zważyć naczynia zawierające poszczególne fazy. Wyniki zanotować (proponowany sposób przedstawia tabela 3). Po zważeniu określić zawartość kwasu octowego w każdej z faz. W tym celu należy pobrać próbki cieczy (najlepiej o objętości 2 cm³), przenieść je do czystych, suchych i wcześniej zważonych kolbek stożkowych, i zważyć. Poprzez miareczkowanie mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,250 mola/dm³ wobec fenoloftaleiny określić zawartość kwasu octowego w każdej z prób. (*Uwaga:* Jeżeli wybrany do badań układ będzie zawierać stosunkowo nieduże ilości kwasu octowego, może okazać się koniecznym użycie roztworu NaOH o niższym stężeniu – należy wówczas odpowiednio rozcieńczyć roztwór znajdujący się przy ćwiczeniu). Wyniki zestawień w tabeli (proponowany sposób – tabela 4). Odnotować stężenie roztworu NaOH użytego do miareczkowania.

Tabela 2. Skład układu

składnik	objętość [cm ³]	masa [g]
woda		
chloroform		
kwas octowy		

Tabela 3. Określanie masy faz

faza	masa pustego naczynia [g]	masa naczynia z fazą [g]	masa fazy [g]
dolna			
górna			

Tabela 4. Określanie zawartości kwasu octowego w fazach

faza	masa pustej kolby [g]	masa kolby z roztworem [g]	objętość roztworu NaOH zużyta do miareczkowania [cm ³]	zawartość kwasu octowego w próbie [g]
dolna				
górna				

Stężenie roztworu NaOH użytego do miareczkowania:

Opracowanie wyników

Wyznaczanie binody

Na podstawie mas wszystkich trzech składników obliczyć ich procenty wagowe w mieszaninie. Wyniki, po uprzednim zestawieniu w tabeli, nanieść na trójkąt stężeń Gibbsa. Otrzymane punkty wytyczą przebieg binody.

Wyznaczanie konody

Na podstawie wyników miareczkowania kwasu octowego wyliczyć całkowitą masę CH_3COOH w poszczególnych fazach oraz jego procentową zawartość (w % wagowych). Ustalić, która z warstw jest warstwą „bogată” w chloroform, a która – w wodę. Zaznaczyć, na uprzednio sporządzonym wykresie fazowym, położenie szukanej konody, pamiętając, że punkty końcowe konody powinny leżeć na binodzie. Nanieść także punkt reprezentujący skład badanego układu. Z wykresu odczytać skład (w % wagowych) pozostających w równowadze faz, na które rozdzieliła się sporządzona mieszanina trzech cieczy. Wyniki zestawić w tabeli (proponowany sposób – tabela 5).

Tabela 5. Skład (w % wagowych) pozostających w równowadze faz, na które rozdzielił się układ o całkowitej zawartości poszczególnych składników podanej w tabeli 2.

składnik	faza dolna	faza górna
woda		
chloroform		
kwas octowy		