

## Ćwiczenie nr 21

# RÓWNOWAGI FAZOWE W UKŁADACH TRÓJSKŁADNIKOWYCH TYPU CIECZ–CIECZ

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej binodalnej (izotermy) rozpuszczalności układów trójskładnikowych:

- woda – toluen – metanol,
- woda – toluen – aceton.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Wzajemna rozpuszczalność cieczy – zależność od temperatury.
2. Wzajemna rozpuszczalność cieczy w układzie trójskładnikowym.
3. Zasada konstrukcji trójkąta Gibbsa.
4. Sposoby wyznaczania składu roztworów zawartych wewnątrz trójkąta Gibbsa.
5. Definicja binody i konody.

### Literatura obowiązuja:

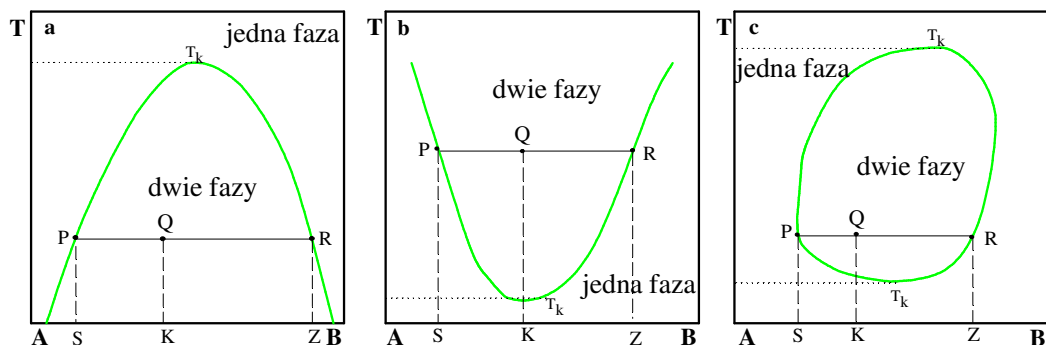
1. P. W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
2. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
3. S. Bursa, *Chemia fizyczna*, PWN, 1976.
4. L. Sobczyk, A. Kisza, *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, 1975.

### III. Część teoretyczna

Rozpuszczalność różnych substancji w danym rozpuszczalniku jest uzależniona od oddziaływań międzycząsteczkowych i warunków zewnętrznych. W przypadku cieczy ich wzajemna rozpuszczalność zależy między innymi od podobieństwa strukturalnego cząsteczek. Jeżeli zmieszamy dwie ciecze o podobnej polarności (a tym samym o podobnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych) to utworzą one jednorodny roztwór. Przykłady tego typu roztworów to: *benzyna* (mieszanka rozpuszczalników organicznych, takich jak benzen, toluen, ksyleny i inne), *napoje alkoholowe* (etanol i woda), *roztopiona miedź i cynk*.

Nie wszystkie ciecze mieszają się ze sobą całkowicie w całym zakresie stężeń. Znane są układy cieczy mieszających się ze sobą jedynie częściowo np. anilina + woda, fenol + woda, heksan + nitrobenzen. Jeżeli w przypadku dwóch cieczy, A i B, oddziaływania A–A oraz B–B są silniejsze niż A–B, to wystąpi ograniczona ich wzajemna rozpuszczalność. Po zmieszaniu dwóch takich cieczy otrzymuje się dwie fazy ciekłe: jedną jest nasycony roztwór cieczy A w B, drugą – nasycony roztwór cieczy B w A. Obie fazy ciekłe będą pozostawać ze sobą w równowadze w danej temperaturze.

Wzajemna rozpuszczalność cieczy zależna jest również od temperatury – w określonej temperaturze analizowane dwie ciecze mogą się mieszać w każdym stosunku (nieograniczenie), w innej temperaturze mogą wykazywać ograniczoną wzajemną rozpuszczalność. Wraz ze zmianą temperatury będą zmieniać się również skład i proporcje ilościowe obu faz. Można to przedstawić na wykresie zależności temperatura – skład roztworu (rys. 1a,b,c).



**Rys. 1.** Przykłady wzajemnej rozpuszczalności dwóch cieczy.

Rys. 1 przedstawia charakterystyczne krzywe określające obszar ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności dwóch cieczy. Na rys. 1a obserwujemy układ dwóch cieczy, których wzajemna rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury (np.

*heksan i nitrobenzen*). Ze wzrostem temperatury, obszar układu dwufazowego staje się mniej rozległy ponieważ w stanie równowagi każda z cieczy jest bogatsza w drugi składnik: ciecz A - jest bogatsza w składnik B i ciecz B – jest bogatsza w składnik A, Powtarzając obserwacje w różnych temperaturach możemy skonstruować cały diagram fazowy.

**Górna krytyczna temperatura rozpuszczalności,  $T_{gkr}$**  to najwyższa temperatura przy której następuje rozdział faz. Powyżej górnej krytycznej temperatury rozpuszczalności, ciecze mieszają się ze sobą w pełnym zakresie stężeń tworząc układ homogeniczny, jednofazowy – dwuskładnikowy. Lepszą rozpuszczalność w wyższej temperaturze można tłumaczyć silniejszym ruchem cieplnym cząsteczek. W opisie termodynamicznym stwierdzamy, że powyżej pewnej temperatury entalpia swobodna mieszania jest ujemna, niezależnie od stosunku w jakim zmieszano składniki.

Obszar występowania ograniczonej rozpuszczalności (obszar współistnienia dwóch faz ciekłych) wyznacza krzywa rozpuszczalności. Poniżej krzywej zmieszane dwie ciecze rozdziela się zawsze na dwie fazy ciekłe. Dwie fazy ciekłe będące ze sobą w równowadze muszą być roztworami nasyconymi – są to tzw. roztwory sprężone (roztwory skoniugowane).

Na rys. 1b układ dwóch cieczy charakteryzuje się **dolną krytyczną temperaturą rozpuszczalności  $T_{dkr}$** , poniżej której składniki mieszają się ze sobą w każdym stosunku, natomiast powyżej, wykazują ograniczoną rozpuszczalność i mogą tworzyć dwie fazy ciekłe. Zachowanie takie spotykamy w układzie *woda - trietyloamina*. W tym układzie składniki rozpuszczają się lepiej w niskiej temperaturze dlatego, że tworzą wówczas kompleks. W wyższej temperaturze słaby kompleks rozpada się i składniki wykazują gorszą wzajemną rozpuszczalność.

Zamknięty obszar wzajemnej rozpuszczalności oraz obecność dolnej i górnej krytycznej temperatury rozpuszczalności obserwujemy na rys. 1c. Powyżej górnej i poniżej dolnej krytycznej temperatury rozpuszczalności składniki układu mieszają się wzajemnie bez ograniczeń. Przyczynę takiego zachowania można widzieć w tworzeniu kompleksu rozpadającego się w temperaturze wyższej, czemu towarzyszy pojawienie się dwóch faz ciekłych. Dalsze zwiększanie temperatury powoduje ponowną homogenizację tych faz, tak jak w przypadku większości układów cieczy o częściowej mieszalności. Przykład tego typu zachowania stanowi układ *woda – nikotyna*, wykazujący ograniczoną mieszalność między 61°C a 210°C.

Na rys. 1 punkt Q leżący na polu objętym krzywą rozpuszczalności opisuje układ, który zawiera dwie fazy ciekłe. Średni skład dwufazowego układu odczytujemy na osi składu – punkt K. Punkt K umożliwia określenie średnich ułamków molowych układu (AK i KB), nie informuje natomiast o podziale składników między dwie fazy ciekłe. Dwie występujące fazy ciekłe P i R są roztworami nasyconymi i ich skład, w danej temperaturze, odczytujemy po zrzutowaniu ich na oś składu (AS i ZB). Układy cieczy przedstawione na rys. 1a,1b,1c mogą tworzyć układy jednofazowe dwuskładnikowe

lub dwufazowe dwuskładnikowe w zależności od tego, w którym obszarze wykresu znajduje się analizowany punkt.

Ograniczoną wzajemną rozpuszczalność możemy również obserwować w przypadku trzech cieczy. Najprostszy układ jest wtedy, gdy dwie pary cieczy mieszają się w sposób nieograniczony, a trzecia para miesza się w sposób ograniczony. Przykładowe układy:

woda – toluen – metanol,  
woda – toluen – aceton,  
woda – chloroform – kwas octowy,  
woda – chloroform – etanol.

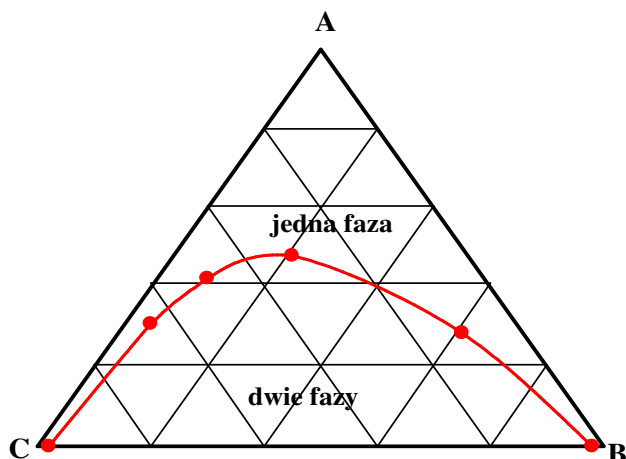
Rozważmy pierwszy układ z wymienionych powyżej. Woda i toluen w temperaturze 25°C są cieczami prawie niemieszalnymi. Tak więc wstrząsając razem wodę i pewną ilość toluenu, otrzymuje się dwie fazy: fazę wodną zawierającą niewielkie ilości toluenu i fazę toluenową zawierającą niewielkie ilości wody. Dodanie metanolu do tak niejednorodnego układu i ponowne wstrząsanie spowoduje, że wzajemna rozpuszczalność wody i toluenu zwiększy się: faza wodna zawiera większą ilość toluenu zaś faza chloroformowa zawiera większą ilość wody.

Przy wzrastającym stężeniu metanolu układ staje się homogeniczny, jednofazowy trójskładnikowy. Zjawisko to można łatwo wytłumaczyć budową amfifilową metanolu jako rozpuszczalnika, w odniesieniu do wody i toluenu. Częsteczka metanolu posiada fragment hydrofilowy: grupę alkoholową –OH, jak i hydrofobowy: grupę metylową –CH<sub>3</sub>. W związku z tym amfifilowa cząsteczka metanolu równocześnie może oddziaływać z wodą, przez ugrupowanie hydrofilowe i chloroformem, poprzez ugrupowanie hydrofobowe. W konsekwencji, wzajemna rozpuszczalność wody i toluenu wzrasta.

Podobne zachowanie można zaobserwować dodając acetonu do układu dwufazowego woda-toluen.

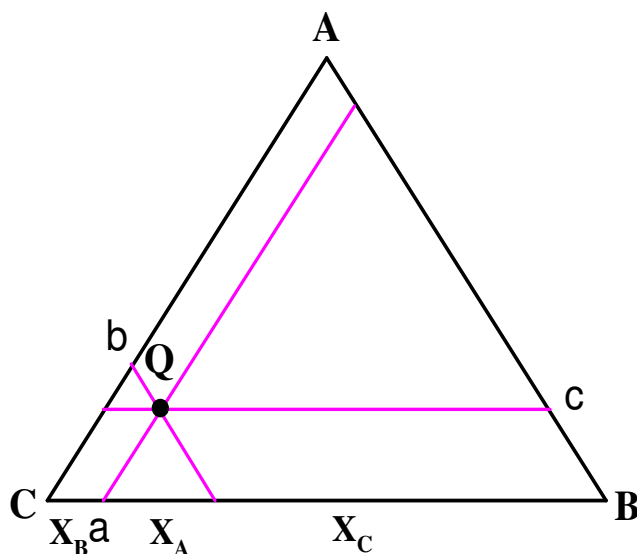
Zakładając stałość ciśnienia i temperatury, możemy układ przedstawić na **trójkącie Gibbsa** – rys. 2. W trójkącie Gibbsa, trójkącie równobocznym, wierzchołki odpowiadają czystym pojedynczym składnikom A, B i C. Boki trójkąta opisują skład układów dwuskładnikowych AB, AC i BC. Punkty leżące wewnątrz trójkąta zawierają trzy składniki układu.

Zakres ograniczonej rozpuszczalności cieczy B i C (występowania dwóch faz) określa **binoda – krzywa rozpuszczalności**. Obszar zawarty pod krzywą binodalną to układy dwufazowe trójskładnikowe, powyżej to układ jednofazowy trójskładnikowy. Położenie końców krzywej binodalnej wskazuje na słabą wzajemną mieszalność pomiędzy cieczami B i C. W przypadku, gdy końce krzywej binodalnej zbiegają się z wierzchołkami A i B oznacza to brak wzajemnej mieszalności pomiędzy cieczami B i C. Jak wskazuje diagram, trzeci składnik mieszaniny A, dobrze rozpuszcza się zarówno w cieczy B jak i w C we wszystkich proporcjach.



**Rys. 2.** Wykres wzajemnej ograniczonej rozpuszczalności dwóch cieczy w układzie trójskładnikowym.

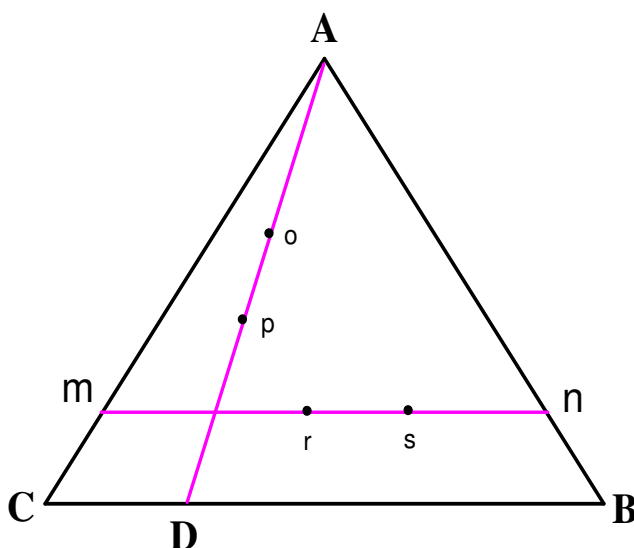
Skład ilościowy mieszanin wyraża się w ułamkach (molowych lub wagowych) lub w procentach (molowych lub wagowych). Dowolny punkt  $Q$  (rys. 3), w polu trójkąta reprezentuje mieszaninę trójskładnikową. Aby wyznaczyć skład tej mieszaniny, należy poprowadzić równoległe do boków trójkąta. Wykorzystuje się przy tym właściwości trójkąta równobocznego: suma odcinków  $Qa$ ,  $Qb$  i  $Qc$  równa się długości boku trójkąta, czyli równa się 1 lub 100%. Długość odcinka  $Qa$  jest proporcjonalna do ilości substancji A w mieszaninie. Odpowiednio odcinek  $Qb$  określa ilość substancji B, a odcinek  $Qc$  ilość substancji C. Skład mieszaniny można odczytać na dowolnym boku trójkąta.



**Rys. 3.** Skład trójskładnikowego układu w punkcie  $Q$  wyrażony w ułamkach molowych.

Do opisu zmian ilościowych w układzie trójskładnikowym posłużą rys. 4. Mieszanki, którym odpowiadają punkty leżące na prostej  $AD$  charakteryzują się stałym stosunkiem składników B i C ( $B/C = \text{const}$ ) oraz zmienną zawartością substancji A. Na przykład mieszanka w punkcie D jest dwuskładnikowa. W miarę dodawania do niej substancji A powstaje układ trójskładnikowy, którego skład zmienia się wzdłuż prostej  $DA$ . W punktach  $p$  i  $o$  stosunki ilościowe składników B/C są takie same jak w punkcie D.

Prosta  $mn$  jest równoległa do boku CB. Mieszanki reprezentowane przez punkty leżące na tej prostej, np. punkty  $r$  i  $s$ , charakteryzują się jednakową zawartością substancji A oraz zmiennymi ilościami składników B i C, przy czym zawsze suma składników B i C jest stała ( $A = \text{const}$  oraz  $B + C = \text{const}$ ).



**Rys. 4.** Właściwości mieszanin trójskładnikowych wynikające z właściwości trójkąta równobocznego.

Jeżeli sumaryczny skład układu będzie reprezentować punkt leżący w polu zamkniętym krzywą binodalną, to należy wnioskować, że układ rozdzieli się na dwie fazy. Składy tych faz wyznaczą tzw. **linię koniugacji – 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. Przykładowo, układ o składzie wyznaczonym współrzędnymi punktu Q (rys. 5.) rozdzieli się na dwie fazy o składzie odpowiadającym punktom P i R.

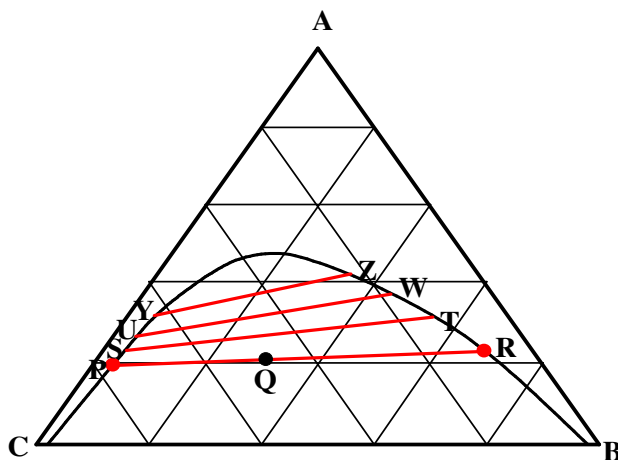
Stosunki ilościowe faz można określić za pomocą tzw. reguły dźwigni:

$$\frac{\text{ilość fazy o składzie P}}{\text{ilość fazy o składzie R}} = \frac{\text{długość odcinka QR}}{\text{długość odcinka QP}}$$

Położenie konody wyznacza się doświadczalnie poprzez analizę składu faz współistniejących w stanie równowagi.

Na rys. 5 przedstawiona krzywa binodalna wykazuje brak symetrii, zaś konody (linie koniugacji) nie są względem siebie równoległe. Można to wytłumaczyć różną rozpuszczalnością substancji A w dwóch fazach (B i C). Linie koniugacji niezależnie od kierunku nachylenia łączą punkty o jednakowych składach poszczególnych faz pozostających z sobą w równowadze. Składy równowagowe poszczególnych układów, czyli P w porównaniu z R, S w porównaniu z T, itd. stają się coraz bardziej zbliżone z każdą linią koniugacji w kierunku od podstawy krzywej binodalnej ku górze. Równocześnie linie koniugacji stają się coraz krótsze aż maleją do zera tzn. zanikają różnice składu obu faz ciekłych w charakterystycznym punkcie dla danego układu i warunkach prowadzonego procesu. Punkt ten nosi nazwę **krytycznego punktu izotermy** lub **punktu splotu**.

Wraz ze zmianą temperatury zmienia się rozpuszczalność substancji i zmienia się także położenie krzywej binodalnej.



**Rys. 5.** Linie koniugacji (konody) wyznaczone przez punkty reprezentujące składy faz pozostających względem siebie w równowadze.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
  - biureta cyfrowa,
  - pipety miarowe o pojemności 1 cm<sup>3</sup>-2 sztuki,
  - pipety miarowe o pojemności 5 cm<sup>3</sup>-2 sztuki,
  - pipety miarowe o pojemności 10 cm<sup>3</sup>-2 sztuki,
  - próbówki z korkami – 16 szt.
2. Odczynniki:
  - toluen,
  - metanol,
  - aceton,
  - woda destylowana,

### B. Sporządzenie dwuskładnikowych roztworów toluen + metanol i toluen + aceton

Do próbek z dopasowanymi korkami odmierzyć pipetami toluen i metanol oraz toluen i aceton w ilościach podanych w tabeli 1.

**Tabela 1.**

| Nr próbówki | toluen          |       | metanol (aceton) |       | woda            |       |
|-------------|-----------------|-------|------------------|-------|-----------------|-------|
|             | cm <sup>3</sup> | % v/v | cm <sup>3</sup>  | % v/v | cm <sup>3</sup> | % v/v |
| I           | 9               |       | 1                |       |                 |       |
| II          | 8               |       | 2                |       |                 |       |
| III         | 6               |       | 4                |       |                 |       |
| IV          | 4               |       | 6                |       |                 |       |
| V           | 2               |       | 8                |       |                 |       |
| VI          | 1               |       | 9                |       |                 |       |
| VII         | 0,5             |       | 9,5              |       |                 |       |
| VIII        | 0,2             |       | 9,8              |       |                 |       |

### C. Miareczkowanie otrzymanych roztworów wodą destylowaną

Kolejno miareczkować otrzymane roztwory wodą destylowaną do pierwszego trwałego zmętnienia (energicznie wstrząsnąć próbkę po dodaniu każdej porcji wody). Pierwsze cztery roztwory dwuskładnikowe miareczkować dodając po jednej kropli wody destylowanej ze względu na niską rozpuszczalność wody w badanych roztworach. Do następnych próbek można wlać jednorazowo ilość wody zbliżoną do ostatniego miareczkowania celem skrócenia czasu analizy.



Pozostałą ilość wody dodajemy po 1–2 krople. Roztwory po miareczkowaniu wlać do butelki z napisem **ZLEWKI**, która znajduje się pod dygestorium. Wszystkie próbówki popłukać tą samą, niewielką ilością acetonu (ok. 5 cm<sup>3</sup>) i osuszyć. Aceton wykorzystany do przemywania próbek również wlać do **ZLEWEK**.

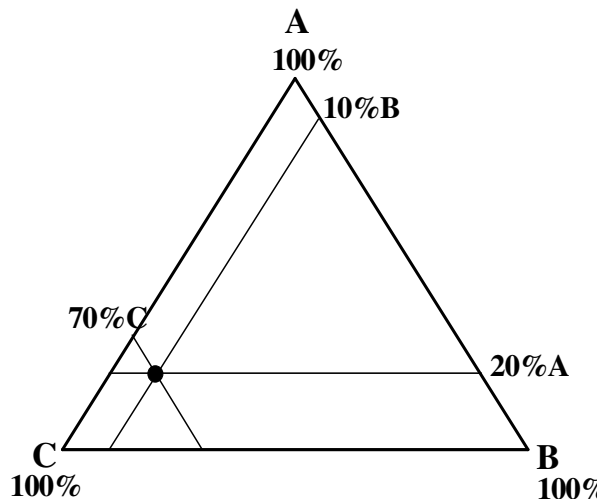
#### D. Opracowanie wyników

- wyniki miareczkowań przedstawić w tabeli 1.
- podać skład trójskładnikowych mieszanin w % v/v.
- otrzymany skład trójskładnikowych mieszanin nanieść na trójkąt Gibbisa i wykreślić izotermę przejścia z układu jednofazowego w dwufazowy, wykreślić binodę.
- wyjaśnić przyczynę mętnienia roztworów podczas miareczkowania.

#### Wyznaczanie składu punktu pomiarowego na trójkącie Gibbisa

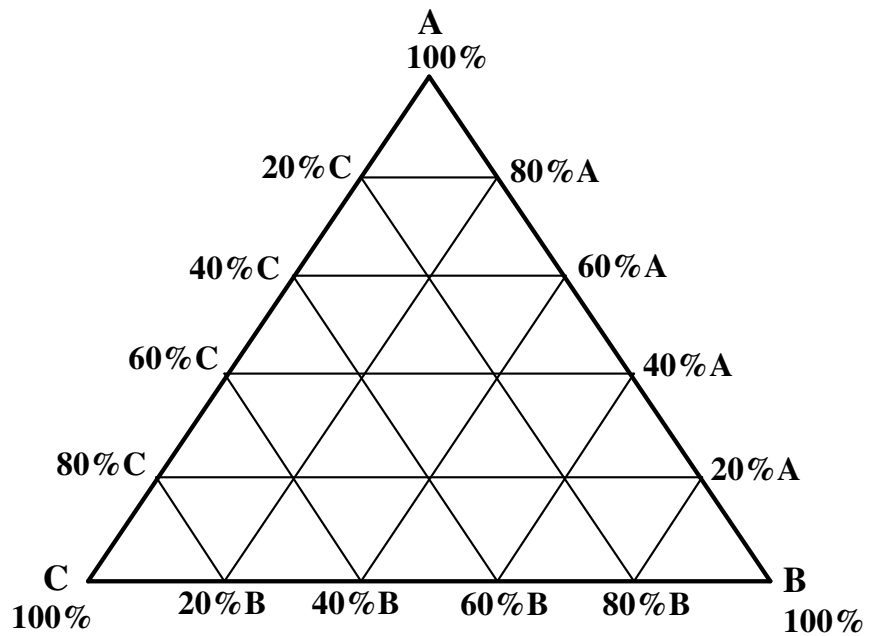
- obliczyć % v/v dla poszczególnych cieczy,
- narysować trójkąt równoboczny (w przypadku ręcznego wykonywania wykresu zalecana długość boku trójkąta wynosi 10 cm),
- zgodnie z zasadą wyznaczania składu roztworu trójskładnikowego na trójkącie Gibbisa nanieść na wykres dane otrzymane z pomiarów dla wszystkich roztworów,
- zaznaczyć wszystkie punktu pomiarowe, a następnie połączyć je wykreślając fragment binody.

**Przykład.** Skład punktu pomiarowego: 20% A, 10% B i 70% C.



### Obsługa biurety cyfrowej

- biuretę włączamy, gdy mamy przygotowane roztwory do miareczkowania,
- odkręcić czerwoną nasadkę na końcówce biurety,
- włączyć wyświetlacz biurety czarnym przyciskiem z lewej strony w pozycji **On/Off** (na ekranie pojawią się zera),
- czarny przycisk z prawej strony nacisnąć w położenie **Fill** (strzałka pod zerami na wyświetlaczu ustawiona pod dwoma pierwszymi zerami) i pokręteł z prawej strony kręcąc od siebie napełnić biuretę (biureta przesuwana się do góry). Pod plastikową część biurety widać metalowe ząbki, a za nimi przezroczysty zbiornik, w którym znajduje się ciecz do miareczkowania. Jeżeli u góry pojemnika widać duży pęcherzyk powietrza wtedy szybkim ruchem do siebie pokręteł z prawej strony usuwamy ciecz z pojemnika. Czynność powtarzamy, aż pozbędziemy się powietrza (małe bąbelki mogą zostać).
- nie wolno kręcić czarnym pokręteł od siebie jeżeli przycisk nie jest ustawiony na **Fill** !
- jeżeli w trakcie powyższych czynności na wyświetlaczu pojawią nam się cyfry to zerujemy biuretę naciskając przycisk z lewej strony w pozycję **Clear** (na wyświetlaczu pojawią się zera),
- nacisnąć czarny przycisk z prawej strony w pozycję **Tit.** (strzałka pod dwoma ostatnimi zerami) – biureta gotowa do miareczkowania,
- miareczkujemy kolejne próbki kręcąc czarnym pokręteł z prawej strony do siebie,
- w trakcie miareczkowania na wyświetlaczu otrzymujemy objętość cieczy w  $\text{cm}^3$ ,
- po zakończeniu miareczkowania próbki, przed kolejnym miareczkowaniem naciskamy przycisk **Clear** (biureta się zeruje) i ponownie miareczkujemy. Biureta całkowicie napełniona zawiera  $25 \text{ cm}^3$  cieczy – w trakcie miareczkowania górna część biurety obniża się (widać ile zostało czynnika miareczkującego),
- gdy w trakcie miareczkowania zabraknie w biurecie cieczy naciskamy przycisk z prawej strony w położenie **Fill** i ponownie napełniamy biuretę (kręcąc pokręteł od siebie),
- po wykonaniu wszystkich miareczkowań przycisk z prawej strony zostawiamy w pozycji **Fill** i wyłączamy biuretę naciskając czarny przycisk z lewej strony w pozycję **On/Off**,
- zakręcić czerwoną nasadkę na końcówce biurety,
- jeżeli w trakcie posługiwania się biuretą pocujemy zdecydowany opór nie wolno kręcić na siłę – należy zwrócić się do asystenta prowadzącego ćwiczenia.



**Rys. 6.** Trójkąt Gibbsa – określenie składu dwuskładnikowych roztworów.