

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. Fizykochemiczna definicja pojęcia fazy i składnika układu.
3. Stężenie procentowe.
4. Charakter chemiczny cieczy – substancje polarne i niepolarne.

Literatura obowiązkująca:

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.

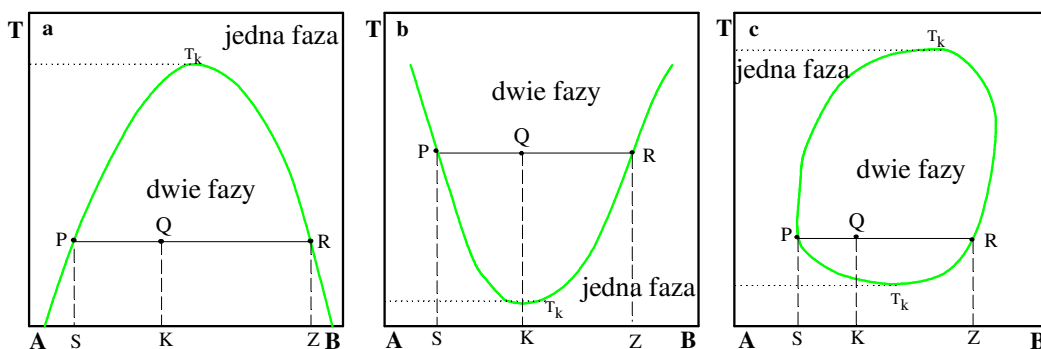
III. Część teoretyczna

III. 1. Wzajemna rozpuszczalność substancji chemicznych

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_{dkrs}** 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 rzutowaniu ich na oś składu (AS i ZB). Układy cieczy przedstawione na rys. 1a, 1b,



lc 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 –CH₃. 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.

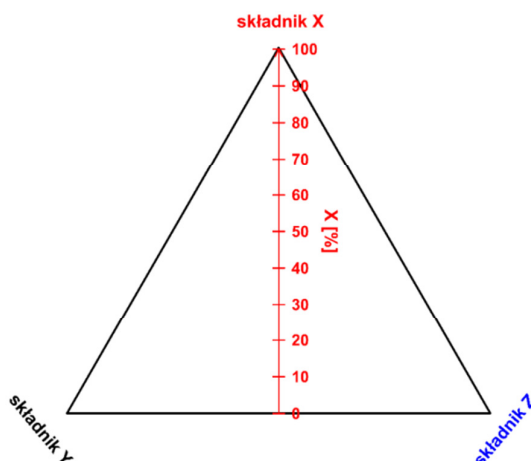
Podobne zachowanie można zaobserwować dodając acetonu do układu dwufazowego woda-toluen.

Ilość faz w wyżej opisanych układach trójskładnikowych będzie ściśle zależała od ilości poszczególnych składników w układzie. Do wizualizacji zmian stanu układu trójskładnikowego w funkcji stężenia poszczególnych składników służy wykres trójkątny nazywany również **trójkątem Gibbsa** (ang. ternary plot). Trójkąt Gibbsa stanowi diagram fazowy układu trójskładnikowego i jest konstruowany na trójkącie równobocznym dla określonych wartości temperatury i ciśnienia ($T, p = \text{const.}$). Ponieważ korzystanie z wykresu trójkątnego nie jest intuicyjne warto prześledzić sposób jego konstruowania.



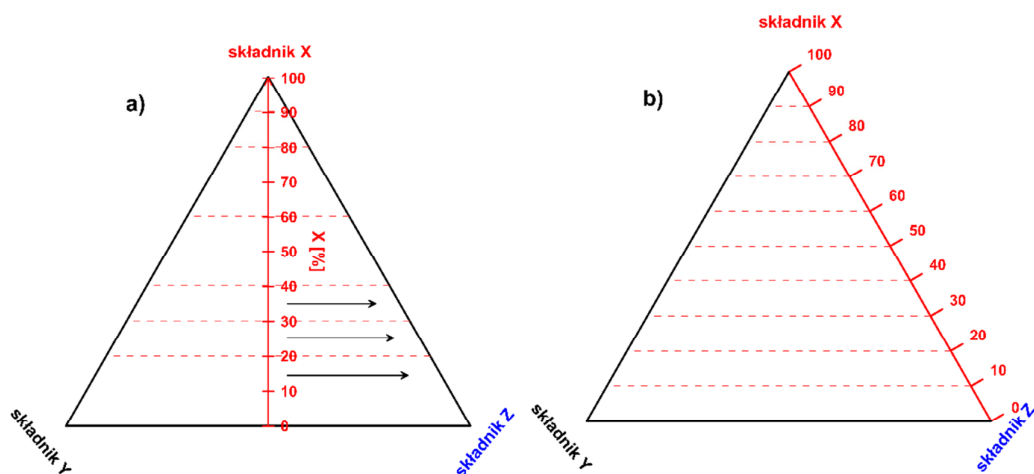
III. 2. Trójkąt Gibbsa – konstrukcja i właściwości

Założmy, że w układzie są trzy substancje chemiczne: **składnik X**, **składnik Y** i **składnik Z**. W trójkącie Gibbsa każdy z wierzchołków odpowiada jednemu ze składników (rys. 2). Wysokość trójkąta odpowiada stężeniu danego składnika. Przy podstawie trójkąta jest 0 % składnika, zaś w wierzchołku, przez który przechodzi wysokość jest 100 % tego składnika. Zasada ta jest taka sama dla wszystkich trzech substancji w układzie.



Rys. 2. Trójkąt Gibbsa jest to trójkąt równoboczny. Kolorem czerwonym zaznaczono wysokość trójkąta, która jest jednocześnie osią, z której odczytuje się ilość składnika X.

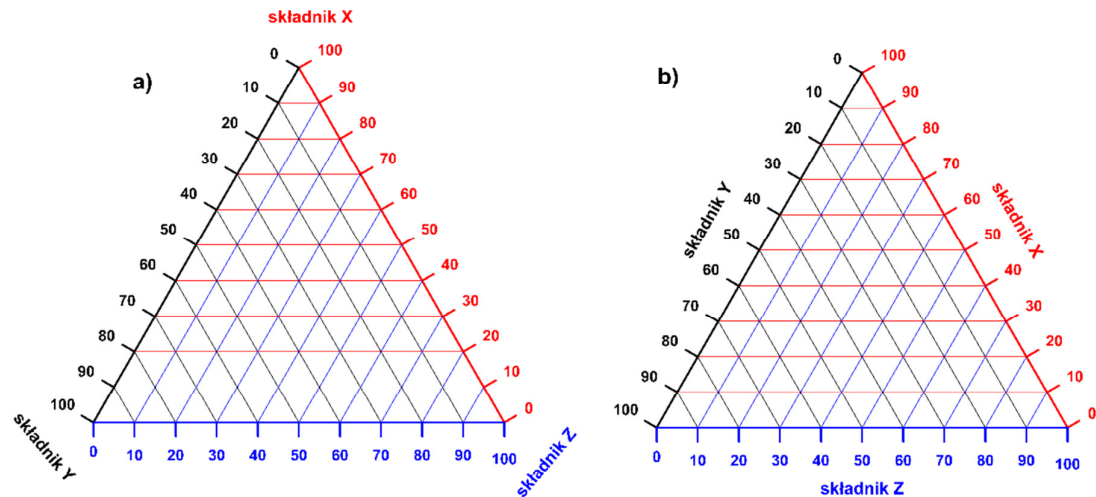
Mając na uwadze czytelność wykresu osie i podpisy osi są najczęściej podawane na bokach trójkąta Gibbsa (rys. 3).



Rys 3. Trójkąt Gibbsa – przesunięcie osi reprezentującej ilość składnika X poza obszar kreślenia.

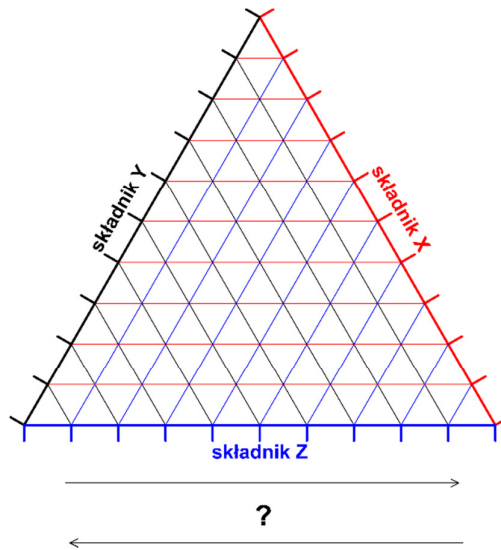


Analogicznie skalę trójkąta Gibbsa przygotowuje się dla pozostałych dwóch składników (rys. 4a).



Rys. 4. Trójkąt Gibbsa – dwa sposoby opisu osi.

Należy tutaj zwrócić uwagę na fakt, że boki trójkąta pełnią funkcję osi, podobnie jak osie z układu kartezjańskiego (ale poprawne odczytanie z nich wartości wymaga pewnej wprawy). Kierunek rosnących wartości stężenia dla każdego ze składników nie jest przypadkowy i samodzielnie konstruując trójkąt Gibbsa powinno się uważać, żeby nie przypisać dwóch składników do jednego wierzchołka. Na osiach odkładane jest stężenie procentowe lub ułamek moli składników układu. Podpisy osi lub tytuły osi w takich wykresach znajdują się przy wierzchołkach trójkąta (rys. 4a) lub przy jego bokach (rys. 4b). Stosując ten drugi sposób opisu osi należy wskazać kierunek rosnących wartości, żeby uniknąć niepotrzebnych nieporozumień (rys. 5).



Rys. 5. Trójkąt Gibbsa – niepewność związana z nieprawidłowym opisem osi.



Oznaczmy teraz wierzchołki trójkąta Gibbsa; dla składnika X – punktem A, dla składnika Y – punktem B i dla składnika Z – punktem C.

Konsekwencja zastosowania takiej konwencji przedstawienia danych jest następująca:

1.) Wierzchołki trójkąta odpowiadają czystym składnikom:

punkt A odpowiada stężeniu
 $X = 100\%, Y = 0\%, Z = 0\%$.

punkt B odpowiada stężeniu
 $X = 0\%, Y = 100\%, Z = 0\%$.

punkt C odpowiada stężeniu
 $X = 0\%, Y = 0\%, Z = 100\%$.

2.) boki trójkąta Gibbsa odpowiadają układom dwuskładnikowym:

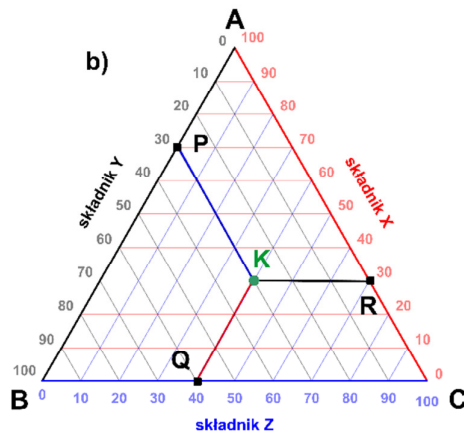
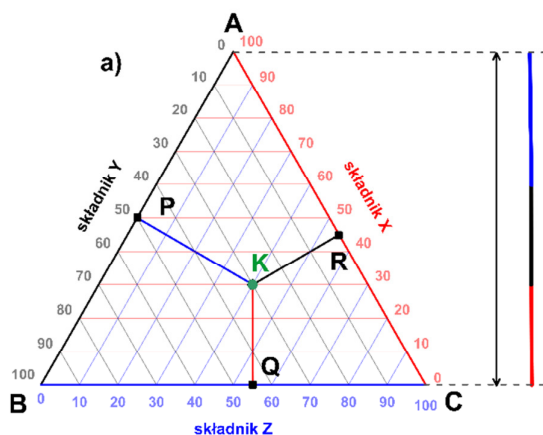
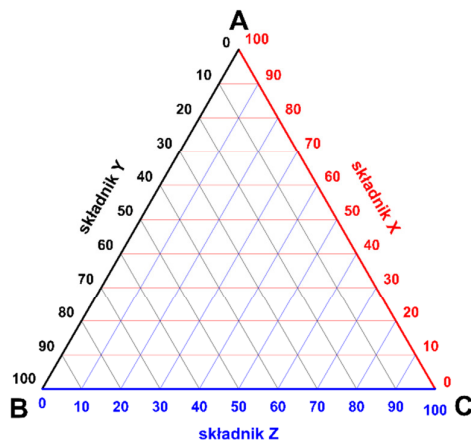
bok AB odpowiada: 0 % składnika Z, skład X i Y zależy od punktu na tym boku,

bok BC odpowiada: 0 % składnika X, skład Z i Y zależy od punktu na tym boku,

bok CA odpowiada: 0 % składnika Y, skład X i Z zależy od punktu na tym boku,

3.) Punkty leżące wewnątrz trójkąta odpowiadają układom trójskładnikowym, czyli $X \neq 0\%, Y \neq 0\%, Z \neq 0\%$ oraz $X \neq 100\%, Y \neq 100\%, Z \neq 100\%$.

Zaznaczmy teraz na trójkącie Gibbsa punkt K i określmy jego skład (rys. 6a lub 6b).



Rys. 6. Trójkąt Gibbsa – graficzne przedstawienie dwóch metod odczytu składu ilościowego w punkcie K (K: 30 %X, 30 %Y, 40 %Z)

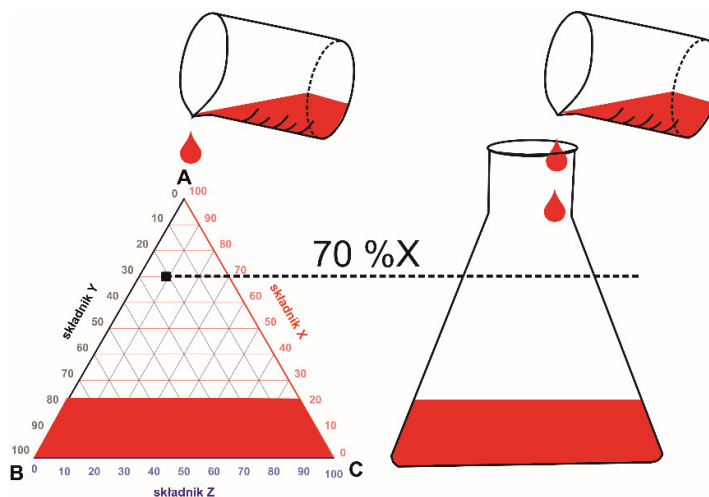
Do określenia składu może posłużyć **metoda Gibbsa** (rys. 6a) lub **metoda Roozebooma** (rys. 6b). W metodzie Gibbsa od punktu K do boków trójkąta prowadzi się prostopadłe odcinki. Suma długości tych trzech odcinków jest równa wysokości trójkąta. Procent składnika X w układzie jest równy odległości odcinka od



punktu K do podstawy trójkąta przeciwległej do wierzchołka A (odcinek KQ). Analogicznie procent składnika B w układzie jest równy długości odcinka KR.

W metodzie Roozebooma z punktu K do boków trójkąta prowadzi się odcinki równoległe do boków trójkąta. Suma długości tych trzech odcinków równa jest długości boku trójkąta. Procent składnika X w układzie odpowiada długości odcinka KQ.

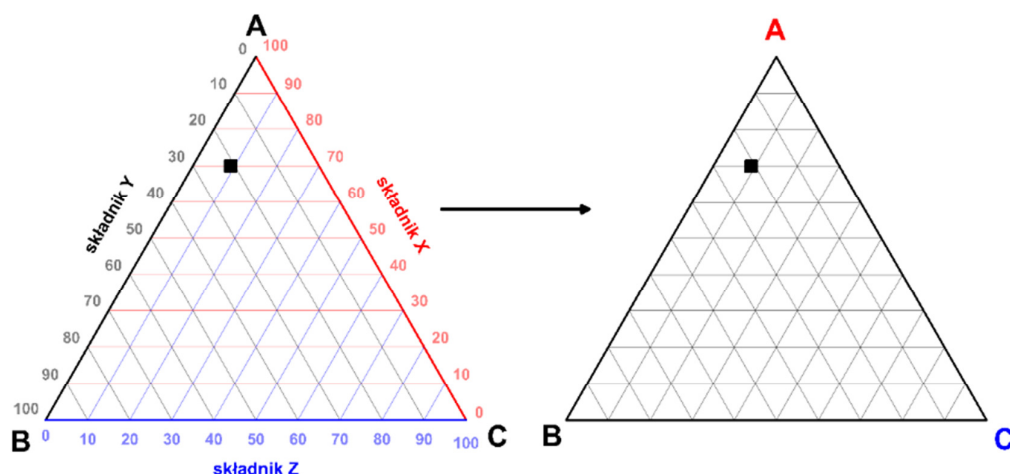
Ze względów praktycznych można uprościć powyższe dwie metody do „metody napełniania erlenmajerki” (należy tu zaznaczyć, że nie jest to konkurencyjna metoda względem dwóch poprzednio opisanych, ale raczej jest to forma mnemotechniki ułatwiająca zapamiętanie „jak działa trójkąt Gibbsa”). Kolba stożkowa swoim kształtem przypomina trójkąt Gibbsa. Idea pustego i pełnego naczynia odwołuje się do zdrowego rozsądku i codziennych kuchennych doświadczeń każdego dorosłego człowieka. Wyobrażając sobie, że składnik X jest cieczą a trójkąt Gibbsa jest napełnianym naczyniem (erlenmajerką), bardzo szybko i intuicyjnie można odczytać stężenie składnika X. Dla pozostałych składników wystarczy obrócić kartkę z wykresem fazowym o 120° i ponownie wyobrazić sobie napełnianie trójkąta Gibbsa, tym razem innym składnikiem (rys. 7).



Rys. 7. Graficzne przedstawienie mnemotechniki „metody napełniania erlenmajerki”.

Wprowadzenie oddzielnego oznaczenia wierzchołków trójkąta i składników układu było w niniejszym opracowaniu celowe. Najczęściej w podręcznikach akademickich i innych źródłach naukowych można spotkać się z bardzo uproszczonym trójkątem Gibbsa. Uproszczenie to nie wpływa na jakość wykresu, ale przy pierwszym spotkaniu z trójkątem Gibbsa może być źródłem nieporozumień i znaczących trudności w odczytywaniu danych. W ww. sposobie wierzchołki są tożsame ze składnikami układu (jak na rys. 4a), zaś same składniki są oznaczane literami A, B oraz C. Taki sposób oznaczenia osi jest jednoznaczny w porównaniu do stosowania podpisu osi obok boku trójkąta. Również przy bokach trójkąta najczęściej

nie ma wartości liczbowych, ani znaczników osi (widocznych np. na rys. 3b). Jediną informacją na temat jednostki jest wewnętrzna siatka złożona z trójkątów równobocznych, gdzie na każdy bok trójkąta Gibbsa najczęściej przypada dziesięć trójkątów tworzących siatkę (rys. 8).



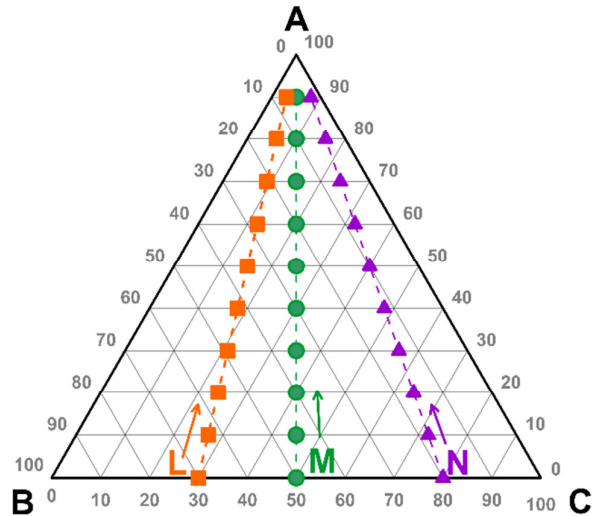
Rys. 8. Trójkąt Gibbsa – po lewej w postaci szczegółowej, po prawej w wersji uproszczonej, najczęściej spotykanej w podręcznikach. W wersji uproszczonej składnik X jest tożsamy z A, składnik Y z B, składnik Z z C.

Od tego momentu niniejszego opracowania trójkąty Gibbsa będą przedstawiane w sposób uproszczony, zaś rozważania będą dotyczyły układu trójskładnikowego składającego się z substancji chemicznych oznaczonych jako składnik A, B oraz C.

Z właściwości geometrycznych trójkąta równobocznego wypływa kilka konsekwencji.

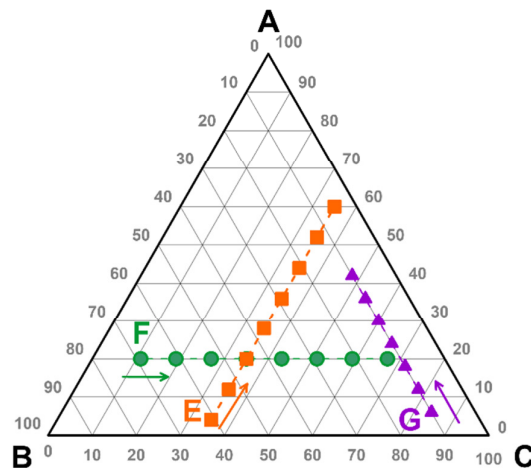
Rozważmy sytuację, że do układu zawierającego substancję B i C jest dodawany trzeci składnik. Zachowując stały stosunek B/C w trójkącie Gibbsa kreśli się prostą przechodzącą przez wierzchołek odpowiadający dodawanemu składnikowi i przeciwległy bok tego trójkąta. Sytuację taką obrazuje rysunek 9.





Rys. 9. Trzy krzywe rozpoczynające się od punktów L, M, N. Skład układu w punkcie L (0 %A, 70 %B, 30 %C), M (0 %A, 50 %B, 50 %C), N (0 %A, 20 %B, 80 %C). Dla punktów leżących na jednej krzywej stosunek B/C = const., zaś stężenie dla każdego kolejnego punktu wzrasta o 10 %. Dla wszystkich punktów na wykresie $A+B+C = 100\%$. Tabele z danymi liczbowymi punktów na wykresie znajdują się na końcu teczki ćwiczeniowej.

Rozważmy drugą sytuację: w układzie trójskładnikowym stężenie jednej z substancji jest na stałym poziomie. Na trójkącie Gibbsa wówczas uzyska się linię równoległą do boku przeciwnego do wierzchołka oznaczającego 100 % tej substancji (rys. 10).



Rys. 10. Trzy krzywe rozpoczynające się od punktów E, F, G. Skład układu w punkcie E (4 %A, 61 %B, 35 %C), F (20 %A, 13 %B, 67 %C), G (6 %A, 10 %B, 84 %C). Dla punktów leżących na jednej krzywej stosunek stężenie jednego ze składników jest stałe zaś suma pozostałych dwóch jest również stała – dla krzywej rozpoczynającej się od punktu F,

$A = \text{const.}$, oraz $B+C = \text{const.}$; dla „krzywej E”; $B = \text{const.}$, oraz $A+C = \text{const.}$, dla „krzywej G”,
 $C = \text{const.}$, oraz $A+B = \text{const.}$. Dla wszystkich punktów na wykresie, niezależnie od wybranej
prostej: $A+B+C = 100\%$. Tabele z danymi liczbowymi punktów na wykresie znajdują się na
końcu teczki ćwiczeniowej

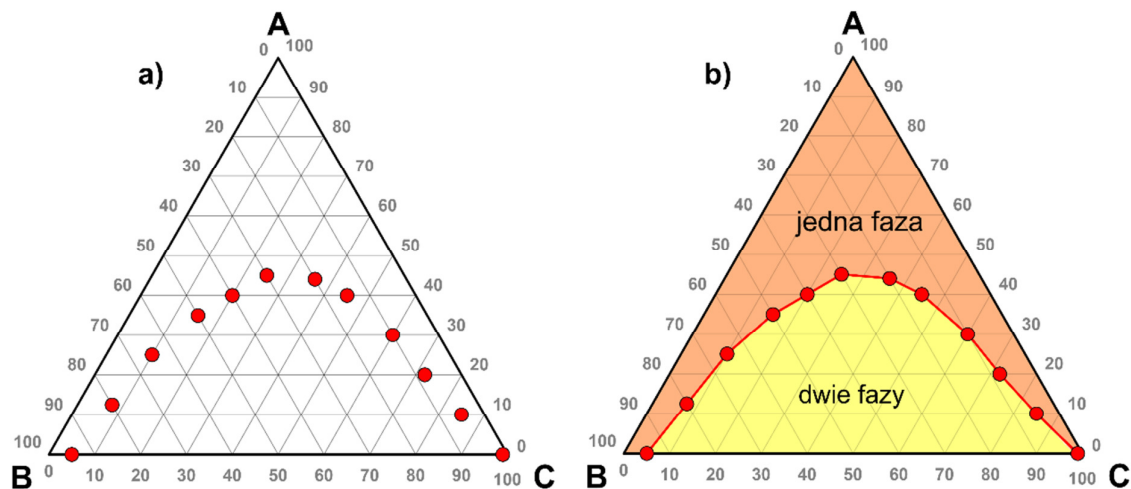
Rozważmy teraz układ trzech cieczy oznaczonych A, B i C, gdzie wiadomo, że:

- A w B rozpuszcza się w sposób nieograniczony tworząc jedną fazę,
- A w C rozpuszcza się w sposób nieograniczony tworząc jedną fazę,
- B w C się nie rozpuszcza, dodanie B do C powoduje pojawienie się dwóch faz.

Wówczas substancja A dodana do B będzie umożliwiała rozpuszczenie pewnej ilości C w roztworze AB zanim w układzie pojawi się druga faza. Składnik A będzie, zatem ułatwiał wzajemne mieszanie się substancji B i C. Układy takie są znane i powszechnie spotykane na przykład w przemyśle kosmetycznym. Produkcja kosmetyków wymaga, bowiem często zmieszania w jednym naczyniu substancji o odmiennym charakterze chemicznym np. wody (składnik B) i oleju (składnik C). Jednak po połączeniu składników o ograniczonej mieszalności dochodzi do rozdzielenia się faz. Zazwyczaj jest to zjawisko niepożądane w przypadku produktów kosmetycznych. Dlatego do takiego układu dwuskładnikowego wprowadza się trzeci składnik (składnik A), który umożliwia wytworzenie jednofazowego układu trójskładnikowego. W przypadku takich układów ważne jest by znać przebieg ich krzywej rozpuszczalności. Do jej wyznaczenia przygotowuje się roztwory zawierające składnik B i A, w których stężenie B maleje. Następnie roztwory te miareczkuje się dodając trzeci składnik C. Punktem końcowym miareczkowania każdego z roztworów jest pojawienie się drugiej fazy w miareczkowanym układzie, obserwowane w postaci zmętnienia. Zmętnienie to spowodowane jest powstaniem mikroskopijnych kropelek drugiej fazy lub wytrącanie się osadu (zależy to od składników układu).

Po naniesieniu uzyskanych w ten sposób punktów eksperymentalnych na trójkąt Gibbsa (rys. 11a) i połączeniu ich ze sobą linią (rys. 11b) uzyskuje się krzywą o kształcie paraboli. Krzywa ta nosi nazwę **krzywej rozpuszczalności**. Wierzchołek paraboli zwrócony jest w stronę składnika ułatwiającego wzajemne mieszanie się substancji w układzie (rys. 11, wierzchołek A), zaś ramiona są skierowane w stronę wierzchołków reprezentujących wzajemnie niemieszające się ciecze (wierzchołek B i C).





Rys. 11. Trójkąt Gibbsa z zaznaczonymi punktami eksperymentalnymi (a). Trójkąt Gibbsa z zaznaczoną na czerwono krzywą rozpuszczalności, która rozdziela obszar występowania jednej fazy (kolor pomarańczowy) oraz dwóch faz (kolor żółty) (b).

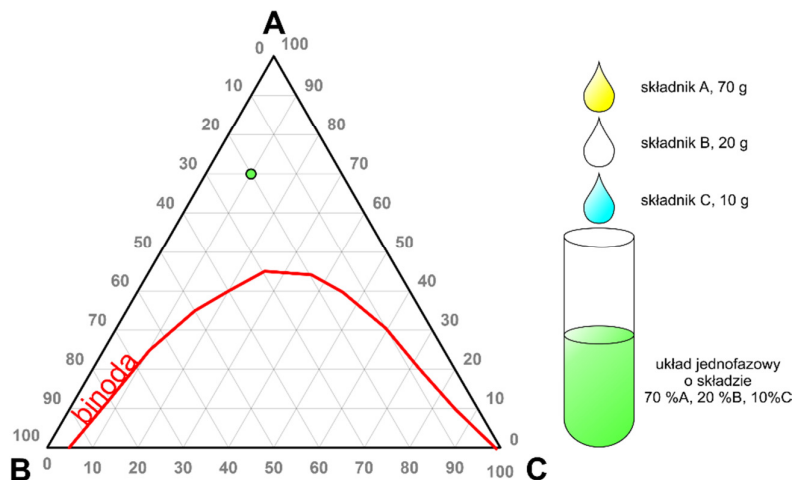
Krzywa rozpuszczalności dzieli obszar wykresu na dwie części, stąd nazywana jest również **binodą** lub krzywą binodalną. „Przejście przez krzywą na wykresie” oznacza zmianę stanu układu z jednofazowego na dwufazowy. Położenie końców krzywej binodalnej (rys. 11) może wskazywać na wzajemną mieszalność pomiędzy cieczami B i C. W przypadku, gdy końce krzywej binodalnej zbiegają się z wierzchołkami, oznacza to brak wzajemnej mieszalności pomiędzy cieczami B i C.

Przykład 1

W oparciu o diagram fazowy układu trójskładnikowego A, B i C zamieszczony na rys. 12, określić ile faz będzie miał układ składający się z 70 g substancji A, 20 g substancji B oraz 10 g substancji C?

W poszukiwaniu odpowiedzi na to pytanie, należy w pierwszej kolejności przeliczyć podane ilości składników na stężenia procentowe, a następnie nanieść punkt odpowiadający obliczonemu składowi układu na trójkąt Gibbsa (rys. 12).





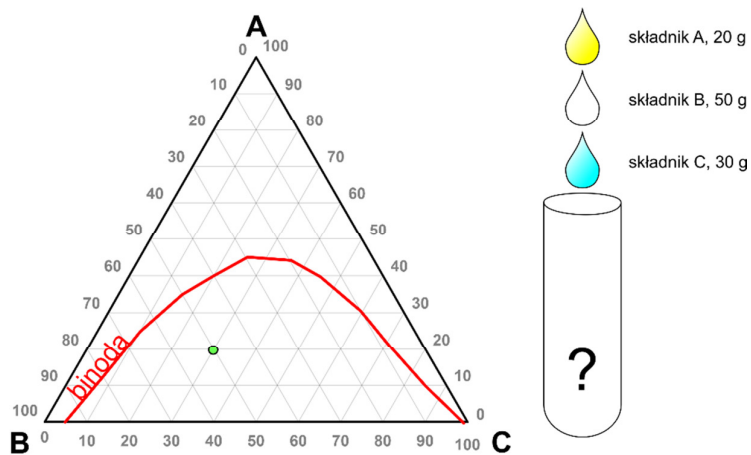
Rys. 12. Diagram fazowy z zaznaczonym punktem eksperymentalnym oraz krzywą rozpuszczalności (linia czerwona).

W oparciu o położenie punktu należy stwierdzić, że układ o podanym składzie będzie jednofazowy.

Przykład 2

W oparciu o diagram fazowy układu trójskładnikowego A, B i C zamieszczony na rys. 13, określić ile faz będzie miał układ składający się z 20 g substancji A, 50 g substancji B oraz 30 g substancji C.

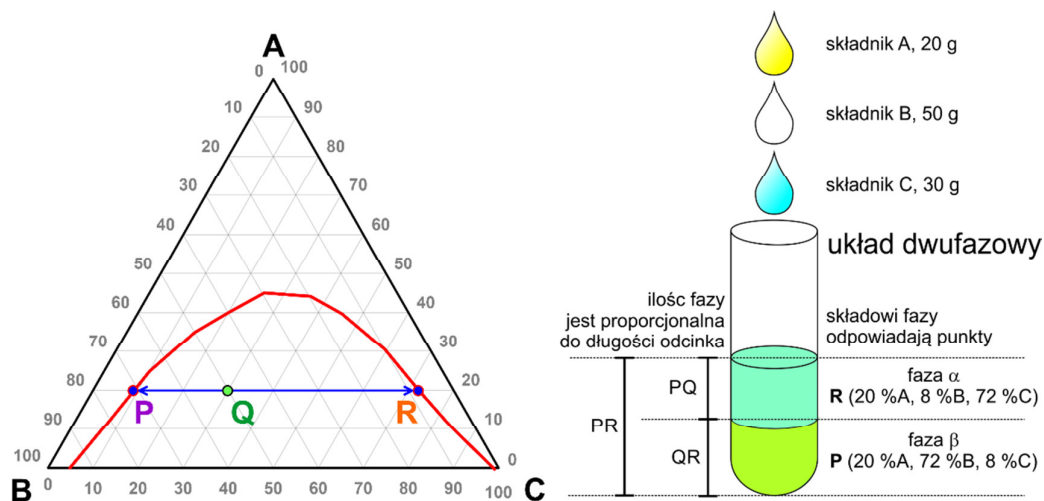
Podobnie jak poprzednio, najpierw należy przeliczyć podane ilości składników na stężenia procentowe, a następnie nanieść punkt odpowiadający obliczonemu składowi układu na trójkąt Gibbsa (rys. 13).



Rys. 13. Diagram fazowy z zaznaczonym punktem eksperymentalnym oraz krzywą rozpuszczalności (linia czerwona).



W przykładzie 2 punkt położony jest pomiędzy ramionami binody, a więc znajduje się wewnątrz obszaru dwufazowego. Oznacza to, że po dodaniu do jednego naczynia wszystkich wymienionych odczynników w podanych ilościach, składniki układu podzielią się pomiędzy dwie fazy współistniejące ze sobą w równowadze.



Rys. 14. Diagram fazowy przedstawiający sposób korzystania z trójkąta Gibbsa dla przypadku, gdy całkowita ilość składników w układzie odpowiada punktowi znajdującemu się pomiędzy ramionami binody (tutaj punkt Q). Zgodnie z regułą dźwigni masa fazy α jest wprost proporcjonalna do długości odcinka PQ, zaś masa fazy β jest proporcjonalna do długości odcinka QR.

Skład tych dwóch faz reprezentują punkty P i R. W oparciu o diagram fazowy można stwierdzić, że w punkcie P, układ będzie zawierał najwięcej składnika B, zaś w punkcie R będzie najwięcej składnika C. Wzajemną ilość faz określa się za pomocą **reguły dźwigni**:

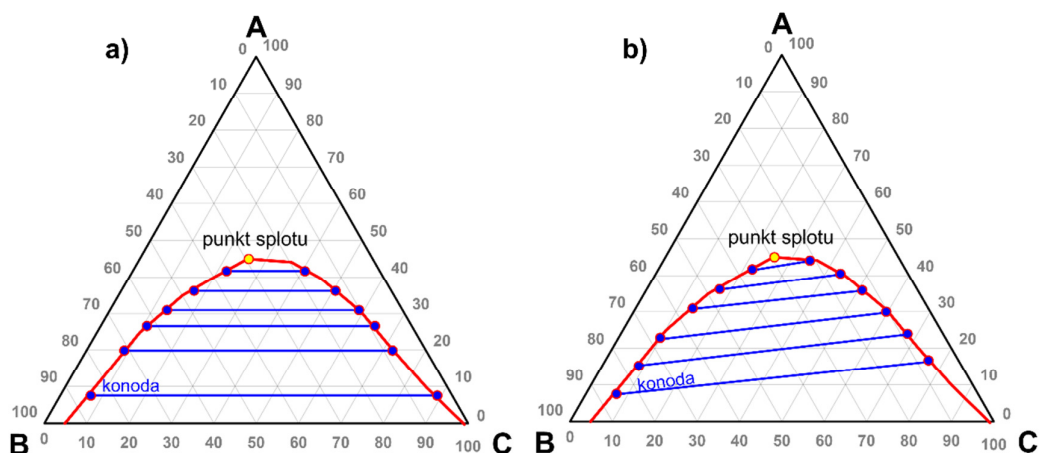
$$\frac{\text{ilość fazy o składzie P}}{\text{ilość fazy o składzie R}} = \frac{\text{długość odcinka QR}}{\text{długość odcinka PQ}}$$

Reguła dźwigni jest to zasada odnosząca się do odczytywania z diagramu fazowego ilości faz współistniejących ze sobą w stanie równowagi.

Odcinek PR (rys. 14) jest to linia koniugacji (tzw. **konoda**). Konody wyznaczone są eksperymentalnie dla każdego układu, poprzez analizę składu ilościowego faz będących ze sobą w równowadze. W geometrycznym sensie są to odcinki łączące punkty leżące na binodzie. Jeżeli konody nie są równoległe do boku trójkąta może to wskazywać na inną rozpuszczalność składnika A w cieczy B niż w cieczy C (rys. 15b). Konody mają jeszcze jedną właściwość – wszystkie układy, których skład odpowiada punktom na jednej linii koniugacji będą się dzielić na fazy o takim



samym składzie, ale ilość (tj. masa lub objętość) tych faz będzie już zależała od początkowej ilości poszczególnych substancji.



Rys. 15. Graficzne przedstawienie punktu splotu (żółty punkt) oraz konod równoległych (a) oraz nierównoległych (b) do boku trójkąta.

Linie koniugacji niezależnie od kierunku nachylenia łączą punkty o jednakowych składach poszczególnych faz pozostających z sobą w równowadze. Jeżeli dla opisywanego układu będą wykreslane konody dla rosnącego stężenia składnika A, to każda kolejna linia będzie coraz krótsza, malejąc do zera. To wskazuje, że wraz ze wzrostem zawartości składnika A w układzie, maleje różnica pomiędzy zawartością poszczególnych składników we współistniejących fazach. Różnice składu obu faz ciekłych zanikają w charakterystycznym punkcie dla danego układu i w określonych warunkach prowadzonego procesu. Punkt ten nosi nazwę **krytycznego punktu izotermy** lub **punktu splotu**.

Należy bezwzględnie pamiętać, że wzajemna rozpuszczalność substancji zależy od temperatury. Stąd, **kluczowym parametrem podczas wykonywania eksperymentów** mających na celu wykreślenie diagramów fazowych układów trójskładnikowych **jest temperatura**. Wraz ze zmianą temperatury zmienia się wzajemna rozpuszczalność substancji, ta zaś wpływa bezpośrednio na przebieg krzywej binodalnej.



IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
 - biureta cyfrowa,
 - pipety miarowe o pojemności 1 cm³; 5 cm³; 10 cm³ - po 2 sztuki,
 - próbówki z korkami – 16 szt.
2. Odczynniki:
 - toluen,
 - metanol,
 - aceton,
 - woda destylowana,

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

Roztwory do eksperymentu należy wykonywać pod dygestorium, zachowując szczególną ostrożność i stosując środki ochrony indywidualnej. Odmierzając kolejne objętości cieczy nie wolno dopuszczać do rozlewania cieczy organicznych, zwłaszcza metanolu (silna trucizna!).

Do próbek z dopasowanymi korkami odmierzyć pipetami toluen i metanol oraz toluen i aceton w ilościach podanych w tabeli 1. Po odmierzeniu odpowiedniej objętości odczynnika do próbówki należy próbówkę zakryć korkiem w celu ograniczenia parowania cieczy.

Tabela 1.

Nr próbówki	toluen		metanol (lub aceton)		woda	
	cm ³	% v/v	cm ³	% v/v	cm ³	% v/v
I	9,0		1,0			
II	8,0		2,0			
III	6,0		4,0			
IV	4,0		6,0			
V	2,0		8,0			
VI	1,0		9,0			
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 pojemnika pod dygestorium z napisem **ZLEWKI**. Wszystkie próbki popłukać tą samą, niewielką ilością acetonu (ok. 5 cm³) i osuszyć. Aceton wykorzystany do przemywania próbek również wlać do **ZLEWEK**.

D. Opracowanie wyników

- wyniki miareczkowań przedstawić w dwóch tabelach na wzór tabeli 1.
- podać skład trójskładnikowych mieszanin w % v/v.
- otrzymany skład trójskładnikowych mieszanin nanieść na trójkąt Gibbsa i wykreślić izotermę przejścia z układu jednofazowego w dwufazowy, wykreślić binodę.
- na wykresie zaznaczyć gdzie występuje układ jednofazowy, a gdzie dwufazowy
- wyjaśnić przyczynę mętnienia roztworów podczas miareczkowania.

Wyznaczanie składu punktu pomiarowego na trójkącie Gibbsa

- 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 Gibbsa nanieść na wykres dane otrzymane z pomiarów dla wszystkich roztworów (do wykreślenia trójkąta Gibbsa można posłużyć się programami komputerowymi przeznaczonymi do zaawansowanej prezentacji danych matematycznych, odpowiednio przygotowanymi arkuszami kalkulacyjnymi – domyślnie arkusze typu MS Excel nie mają takiej opcji, lub szablonem na końcu tej teczki ćwiczeniowej),
- zaznaczyć wszystkie punktu pomiarowe, a następnie połączyć je wykreślając fragment binody.

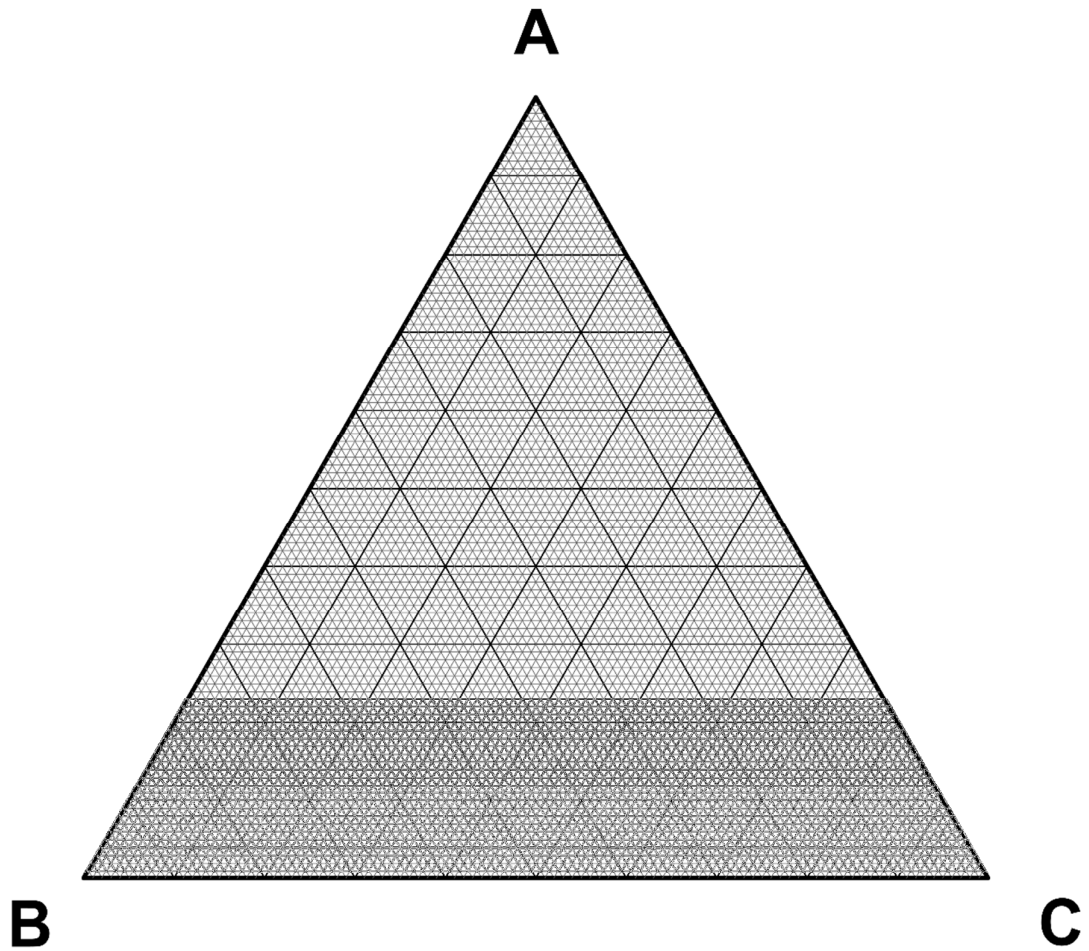


E. Obsługa biurety cyfrowej

- 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 przesuwa się do góry). Pod plastikową częścią 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 pęcherzyki gazu 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 **Titr.** (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 cm^3 ,
- po zakończeniu miareczkowania próbki, przed kolejnym miareczkowaniem naciskamy przycisk **Clear** (biureta się zeruje) i ponownie miareczkujemy. Biureta całkowicie napełniona zawiera 25 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 poczujemy zdecydowany opór nie wolno kręcić na siłę – należy zwrócić się do asystenta prowadzącego ćwiczenia.



F. Trójkąt Gibbsa - szablon





G. Tabele pomocnicze

Tabela G1. Dane do rysunku nr 9.

Dane do krzywej rozpoczynającej się od punktu L						
Punkt	A [%]	B [%]	C [%]	B/C	B+C [%]	A+B+C [%]
L	0	50	50	1	100	100
	10	45	45	1	90	100
	20	40	40	1	80	100
	30	35	35	1	70	100
	40	30	30	1	60	100
	50	25	25	1	50	100
	60	20	20	1	40	100
	70	15	15	1	30	100
	80	10	10	1	20	100
	90	5	5	1	10	100

Dane do krzywej rozpoczynającej się od punktu M						
Punkt	A [%]	B [%]	C [%]	B/C	B+C [%]	A+B+C [%]
M	0	70	30	2,3	100	100
	10	63	27	2,3	90	100
	20	56	24	2,3	80	100
	30	49	21	2,3	70	100
	40	42	18	2,3	60	100
	50	35	15	2,3	50	100
	60	28	12	2,3	40	100
	70	21	9	2,3	30	100
	80	14	6	2,3	20	100
	90	7	3	2,3	10	100

Dane do krzywej rozpoczynającej się od punktu N						
Punkt	A [%]	B [%]	C [%]	B/C	B+C [%]	A+B+C [%]
N	0	20	80	0,3	100	100
	10	18	72	0,3	90	100
	20	16	64	0,3	80	100
	30	14	56	0,3	70	100
	40	12	48	0,3	60	100
	50	10	40	0,3	50	100
	60	8	32	0,3	40	100
	70	6	24	0,3	30	100
	80	4	16	0,3	20	100
	90	2	8	0,3	10	100



Tabela G2. Dane do rysunku nr 10.

Dane do krzywej rozpoczynającej się od punktu F						
Punkt	A [%]	B [%]	C [%]	B/C	B+C [%]	A+B+C [%]
F	20	13	67	0,2	80	100
	20	21	59	0,4	80	100
	20	29	51	0,6	80	100
	20	37	43	0,9	80	100
	20	45	35	1,3	80	100
	20	53	27	2,0	80	100
	20	61	19	3,2	80	100
	20	69	11	6,3	80	100
Dane do krzywej rozpoczynającej się od punktu G						
Punkt	A [%]	B [%]	C [%]	B/C	A+C [%]	A+B+C [%]
G	6	10	84	0,1	90	100
	12	10	78	0,1	90	100
	18	10	72	0,1	90	100
	24	10	66	0,2	90	100
	30	10	60	0,2	90	100
	36	10	54	0,2	90	100
	42	10	48	0,2	90	100
Dane do krzywej rozpoczynającej się od punktu E						
Punkt	A [%]	B [%]	C [%]	B/C	A+B [%]	A+B+C [%]
E	4	61	35	1,7	65	100
	12	53	35	1,5	65	100
	20	45	35	1,3	65	100
	28	37	35	1,1	65	100
	36	29	35	0,8	65	100
	44	21	35	0,6	65	100
	52	13	35	0,4	65	100
	60	5	35	0,1	65	100

