

REGUŁA FAZ GIBBSA

Wprowadzenie

Zagadnienia równowag w układach wieloskładnikowych są ważnym działem technologii chemicznej, zarówno z punktu widzenia teorii, jak i praktyki w laboratoriach badawczych oraz procesach przemysłowych. Właściwe zrozumienie i przyswojenie sobie podstawowych praw i pojęć z tego zakresu jest niezbędne do prawidłowego wykonania ćwiczenia a następnie wyciągnięcia poprawnych wniosków.

Podstawowym prawem pozwalającym opisać równowagę w układzie wieloskładnikowym jest reguła faz Gibbsa. Matematyczne sformułowanie tej reguły określające stan równowagi w układzie f-fazowym i n-składnikowym przedstawia się w postaci nieskomplikowanego równania:

$$s + f = n + 2$$

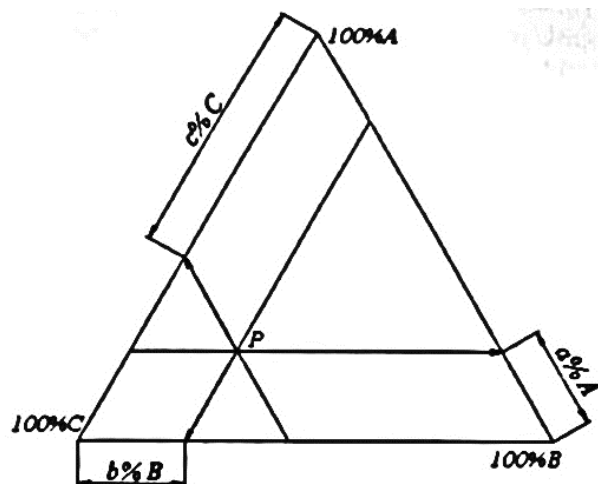
gdzie: f – liczba faz układu, n – liczba składników niezależnych, s – liczba stopni swobody układu.

Z pojęciem fazy, liczby składników niezależnych oraz liczby stopni swobody spotkaliśmy się już na kursie chemii fizycznej, dlatego tutaj tylko delikatnie przypomnimy te pojęcia:

- Faza – jest to jednolita, (tzn. mająca we wszystkich punktach identyczne właściwości) część układu oddzielona od reszty układ powierzchnią graniczną;
- Liczba składników niezależnych – jest to najmniejsza liczba rodzajów cząsteczek potrzebna o określenia każdej fazy w danym układzie;
- Liczba stopni swobody – podaje liczbę parametrów intensywnych (temperatura, ciśnienie, ułamki molowe) opisujących stan układu, które można zmieniać w pewnym przedziale bez naruszenia równowagi fazowej, tzn. bez zmiany fazy w układzie.

Wzajemna rozpuszczalność cieczy w układzie trójskładnikowym:

W celu graficznego zilustrowania własności układu trójskładnikowego posługujemy się zwykle podanym przez Josiah'ę Gibbsa trójkątnym układem współrzędnych. Prowadząc badania w warunkach izotermicznych lub izobarycznych, rysuje się trójkąt równoboczny, przyjmując, że bok trójkąta równy jednostce (Rys. 1).



Rysunek 1 Skład układu trójskładnikowego

Wierzchołki trójkąta przedstawiają 100% poszczególnych składników A, B, C. Każdy punkt leżący na boku trójkąta odpowiada zawartości dwóch składników, a każdy wewnątrz trójkąta odpowiada zawartości trzech składników w układzie. Każdy bok trójkąta dzieli się na równą ilość (np. 5) odcinków o jednakowej długości, a otrzymane punkty łączy się odcinkami równoległymi do boków. Odcinki te, np. równoległe do boków BC, są miejscem geometrycznym punktów odpowiadających stałemu stężeniu składnika A. Sieczne poprowadzone z każdego wierzchołka do przeciwległego boku (np. z wierzchołka A) są natomiast miejscem geometrycznym punktów, w odniesieniu do których stosunek stężeń składników B i C jest stały.

Jeżeli układ przedstawiony jest za pomocą punktu P leżącego wewnątrz trójkąta, wówczas – chcąc znaleźć stężenia poszczególnych składników – kreślimy z tego punktu odcinki równoległe do boków. Suma długości tych odcinków jest równa długości boku, czyli 100%. Wszystkie zależności wynikają z geometrycznych właściwości trójkąt równobocznego.

Można również przyjąć za jednostkę wysokości trójkąta. Wówczas z punktu P kreślimy odcinki prostopadłe do poszczególnych boków. Suma długości tych odcinków jest równa wysokości.

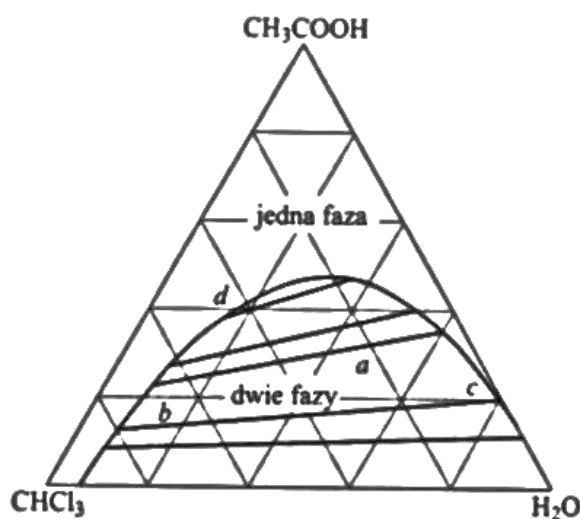
Znając skład mieszaniny trójskładnikowej, w celu wyznaczenia odpowiedniego punktu wewnątrz trójkąta postępuje się analogicznie. Kreśli się przez punktu oznaczające zawartość poszczególnego składnika proste równoległe do boków (wystarczy uwzględnić stężenia dwóch składników). Miejsce przecięcia tych prostych jest szukanym punktem.

Wzajemna rozpuszczalność dwóch częściowo niemieszających się cieczy ulega znacznemu zwiększeniu pod wpływem dodania trzeciego składnika dobrze

rozpuszczającego się w obu cieczach. Jeżeli natomiast składnik trzeci rozpuszcza się tylko w jednej z dwóch cieczy wówczas wzajemna rozpuszczalność tych cieczy maleje. Zjawiska te można przedstawić na przykładzie układu chloroform – woda – kwas octowy.

Gdy do mieszaniny wody z chloroformem w określonej temperaturze dodamy kwasu octowego, wtedy wzrasta wzajemna rozpuszczalność wody i chloroformu i przy pewnej ilości dodanego kwasu mieszanina stanie się jednolita. Ilość kwasu octowego zależy od początkowej ilości wody i chloroformu, natomiast woda dodana do jednolitej mieszaniny chloroformu z kwasem octowym powoduje powstanie drugiej fazy ciekłej.

Zjawiska te obrazuje diagram Gibbsa (Rys. 2). Krzywa dzieląca trójkąt na dwie części jest nazywana binodą. Ogranicza ona obszar nad krzywą przedstawiający układ jednofazowy (jedna faza ciekła), drugi obszar odpowiada mieszaniną dwóch faz ciekłych pozostających ze sobą w stanie równowagi.



Rysunek 2 Ciekły układ chloroform - woda - kwas octowy pod ciśnieniem 1 atm w $t=180^{\circ}\text{C}$

Binoda jest miejscem geometrycznym punktów odpowiadających składom tych faz. Jakakolwiek mieszanina, która ze względu na swój skład należy do obszaru pod krzywą, rozdzieli się na dwie fazy, tzw. fazy skoniungowane, z których jedna będzie roztworem wody w chloroformie (duża ilość chloroformu, mała ilość wody, pewna ilość kwasu octowego), druga natomiast wodnym roztworem chloroformu (duża ilość wody, mała ilość chloroformu i pewna ilość kwasu octowego).

Punkt wewnątrz trójkąta określający skład całkowity oraz punkty na binodzie określające skład jednej i drugiej fazy wyznaczają linię prostą, nachyloną pod pewnym

kątem bo boku trójkąta (cięciwa równowagi, łącząca fazy skoniungowane, tzw. konoda). Wszystkie inne mieszaniny o składzie całkowitym wyrażonym przez punkty znajdujące się na tej cięciwie rozdzielają się na dwie fazy o takim samym składzie.

Badanie równowagi w układzie trójskładnikowym toluen – woda – alkohol etylowy

Sprzęt laboratoryjny:

7 erlenmajerek 50 ml, statyw z biuretą, termostat, 2 pipety kalibrowane na 10 ml,

Wykonanie:

W erlenmajerkach przygotować mieszaniny wody i toluenu wg tabeli.

Woda [cm ³]	Toluen [cm ³]	Alkohol etylowy [cm ³]
0,5	11,5	
1,0	11,0	
2,0	10,0	
4,0	8,0	
6,0	6,0	
8,0	4,0	
10,0	2,0	
11,5	0,5	

W celu ustabilizowania temperatury umieścić erlenmajerki w termostacie (20 °C). Następnie kolejno miareczkować 96% roztworem alkoholu etylowego, stale mieszając, aż do przejścia mieszaniny dwufazowej w jednofazową. Moment ten można wyraźnie zaobserwować: mętny dwufazowy układ znika natychmiast po dodaniu kropli alkoholu. Po skończeniu miareczkowania czekać jeszcze od 2-3 minut (nie wyjmując erlenmajerki z termostatu), ponieważ mieszanina w czasie miareczkowania nieco ogrzewa się (podczas rozpuszczania alkoholi w wodzie lub toluenie wydziela się ciepło). W czasie ustalania się temperatury roztwór często ponownie mętnieje i trzeba dodać 1-2 krople alkoholu w celu usunięcia zmętnienia. Pomiary powtórzyć w temperaturze 35 °C.

Objętość obu cieczy przeliczyć na gramy. Należy uwzględnić wodę zawartą w 96% alkoholu etylowym. Po obliczeniu składu procentowego otrzymane wyniki przedstawić graficznie, jako izotermy przejścia układu dwufazowego w jednofazowy, tzn. izotermy ograniczające zakres częściowej rozpuszczalności w badanym układzie.

Zastosować regułę faz Gibbsa do badanego przykładu. Określić wpływ temperatury na wzajemną rozpuszczalność cieczy.

Zagadnienia teoretyczne do opracowania:

1. Reguła faz Gibbsa.
2. Konstrukcja trójką Gibbsa w układzie trójskładnikowym.