

# Ćwiczenie XIII:

## ZASTOSOWANIE REGUŁY FAZ DO UKŁADU TRÓJSKŁADNIKOWEGO

opracowanie: Urszula Lelek-Borkowska

### Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest poznanie metod opisu i wyznaczania równowag międzyfazowych w układzie trójskładnikowym.

### Pojęcia podstawowe

Pojęcia podstawowe i regułę faz Gibbsa omówiono w ćwiczeniu pt. Układ dwuskładnikowy. Równowaga ciało stałe-ciecz, Ćwiczenie VII. Poniżej przypomniano niektóre z nich.

**Faza** - jednolita część układu, oddzielona od pozostałych wyraźnymi granicami, wykazująca w każdym punkcie jednakowe własności fizyczne i chemiczne, czyli posiadająca w każdym miejscu te same wartości intensywnych parametrów fizycznych i chemicznych. Liczbę faz w układzie oznaczamy zwykle literą  $\beta$  lub  $f$ .

**Składnik niezależny** - substancja chemiczna, z której zbudowany jest układ, której znajomość co do ilości i jakości jest niezbędna do określenia składu, masy oraz ilości faz.

Liczbę składników niezależnych oznaczamy literą  $\alpha$  lub  $n$

Do ilościowego określenia składu każdej fazy potrzebujemy  $\alpha-1$  ułamków molowych składników niezależnych (ponieważ suma wszystkich ułamków molowych wynosi 1, więc stężenie ostatniego składnika możemy obliczyć odejmując sumę stężeń pozostałych składników od jedności). Jeżeli ilość faz wynosi  $\beta$ , ogólna liczba zmiennych stężeniowych wynosi  $\beta(\alpha-1)$ . Biorąc pod uwagę jeszcze dwie zmienne intensywne (temperaturę i ciśnienie) otrzymujemy wyrażenie  $\beta(\alpha-1) + 2$ , określające ilość zmiennych w układzie  $\alpha$  składnikowym i  $\beta$  fazowym.

W stanie równowagi potencjały chemiczne poszczególnych składników niezależnych są we wszystkich fazach równe.

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\beta \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\beta \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_\alpha^1 &= \mu_\alpha^2 = \dots = \mu_\alpha^\beta \end{aligned}$$

( $\mu_i$  - potencjał chemiczny,  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$  – molowa cząstkowa entalpia swobodna).

Dla każdego składnika otrzymaliśmy  $\beta - 1$  równań, a ponieważ rozważamy  $n$  składników, więc ogólna liczba równań określających zależności pomiędzy fazami wynosi  $\alpha (\beta - 1)$ .

Zatem różnica pomiędzy całkowitą liczbą parametrów opisujących stan układu, a liczbą zależności pomiędzy nimi wynosi:

$$\begin{aligned} s &= (\beta (\alpha - 1) + 2) - (\alpha (\beta - 1)) \\ s &= \alpha \beta - f + 2 - \alpha \beta + \alpha \end{aligned}$$

stąd ostatecznie:

$$s = \alpha - \beta + 2$$

**s - liczba stopni swobody**, czyli liczba parametrów intensywnych (niezależnych od masy układu), które możemy zmienić, nie zmieniając ilości faz.

Wyrażenie to nazywane jest **regułą faz Gibbsa**.

### Równowagi fazowe w układzie trójskładnikowym

W układzie trójskładnikowym zgodnie z regułą faz Gibbsa (patrz ćwic. VII) ilość zmiennych niezależnych ( $s$ ) wynosi:

$$s = 3 - \beta + 2 = 5 - \beta$$

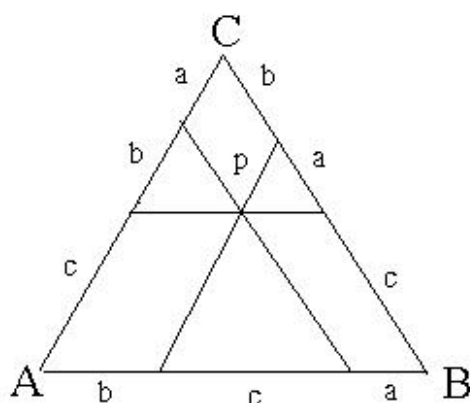
pozostałe zaś  $3(\beta - 1)$  są jednoznacznymi ich funkcjami.

Dla przedstawienia tych zależności posługujemy się, podobnie jak w przypadku układów dwuskładnikowych, odpowiednimi wykresami fazowymi. Ze względu na zbyt dużą ilość

zmiennych w tym układzie, aby przedstawić wykresy fazowe na płaszczyźnie, **ustalamy wartości** dwóch zmiennych, najczęściej **temperatury i ciśnienia**.

**Skład** układu trójskładnikowego przedstawia się zazwyczaj posługując się trójkątnym układem współrzędnych, zaproponowanym przez Gibbsa. Wykres ma postać trójkąta równobocznego. Wierzchołki trójkąta równobocznego (A, B, C) odpowiadają czystym składnikom, rysunek1. Punkty leżące na bokach trójkąta odpowiadają układom dwuskładnikowym, a punkty leżące wewnątrz trójkąta – układom trójskładnikowym.

Jeżeli długość boku trójkąta równobocznego przyjmuje się za jednostkę, to punkty leżące na bokach określają bezpośrednio ułamki molowe lub wagowe dwóch z trzech składników w danym układzie. W celu określenia składu układu trójskładnikowego, reprezentowanego np. punktem P (rys.1), prowadzimy przez punkt P proste równoległe do każdego z boków trójkąta. Odcinki wyznaczone przez przecięcie tych prostych z bokami trójkąta określają zawartość składników. Odcinek środkowy leżący naprzeciw danego wierzchołka np. C określa zawartość składnika C. Odcinki przylegające do wierzchołków odpowiadają zawartości tego składnika, który jest wypisany na przeciwległym wierzchołku, na tym samym boku trójkąta.

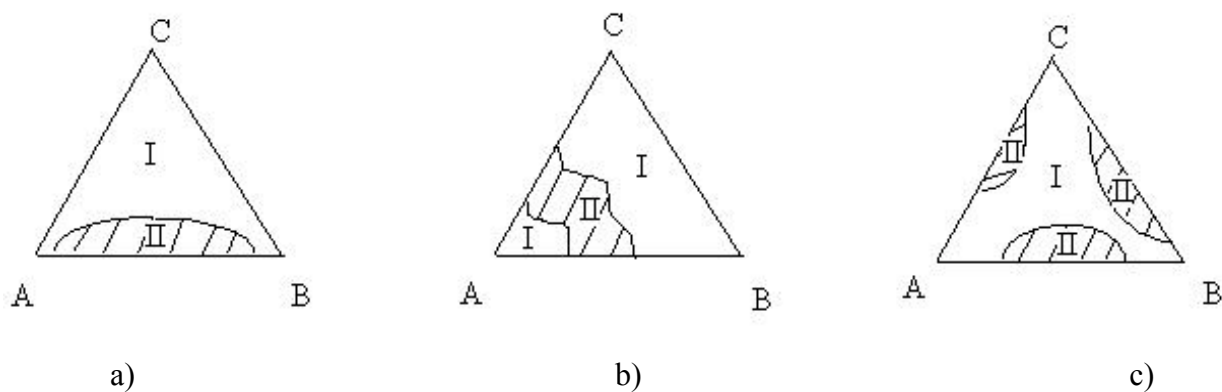


Rys.1. Trójkąt Gibbisa dla układu trójskładnikowego.

Wyróżniamy trzy typy mieszanin trójskładnikowych:

1. tylko ciecze A i B wykazują ograniczoną rozpuszczalność,
2. ciecze A i B oraz A i C wykazują ograniczoną rozpuszczalność,
3. ciecze A i B, A i C, B i C wykazują ograniczoną rozpuszczalność.

Na rysunkach 2a, b, c przedstawiono wykresy fazowe ilustrujące powyższe typy układów trójskładnikowych.



Rys.2. Trójkąty stężeń Gibbisa dla układów trójskładnikowych: a) tylko ciecze A i B wykazują ograniczoną rozpuszczalność, b) ciecze A i B oraz A i C wykazują ograniczoną rozpuszczalność, c) ciecze A i B, A i C, B i C wykazują ograniczoną rozpuszczalność, I – obszary jednofazowe, II – obszary dwufazowe.

## Część doświadczalna

**Aparatura:** 2 biurety, 12 probówek z korkami, 2 statywy do probówek, 2 pipety a'5 cm<sup>3</sup>, 2 pipety a'10 cm<sup>3</sup>.

**Odczynniki:** alkohol etylowy, alkohol benzylowy, alkohol n-butyłowy, toluen, woda destylowana.

### Wykonanie ćwiczenia:

1. Do siedmiu probówek odmierzyć kolejno wodę w objętości: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 5,5cm<sup>3</sup> oraz toluen w objętości: 5,5; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,5 cm<sup>3</sup>. W każdej z probówek tworzy się układ dwuskładnikowy z widoczną granicą faz. Następnie do każdej z nich dodawać się z biurety małymi porcjami alkohol etylowy i energicznie wytrząsać po dodaniu każdej porcji. Odnotować objętość alkoholu, przy której zanika granica faz (po wytrząśnięciu zanika zmętnienie roztworu). Wyniki zanotować w tabeli 1.
2. Do pięciu probówek odmierzyć kolejno alkohol n-butyłowy w objętości: 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 0,0cm<sup>3</sup> oraz alkohol benzylowy w objętości: 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0cm<sup>3</sup>. Ciecze te całkowicie mieszają się ze sobą. Następnie do każdej z nich dodawać z biurety małymi porcjami wodę i energicznie wytrząsać. Pojawienie się drugiej fazy można poznać po zmętnieniu, które nie zanika podczas wytrząsania. Odnotować objętość wody, przy której pojawia się druga faza. Wyniki umieścić w tabeli 2.

**Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru**

## ZASTOSOWANIE REGUŁY FAZ DO UKŁADU TRÓJSKŁADNIKOWEGO

<b>Nazwisko:</b>	<b>Wydział:</b>	<b>Data:</b>
<b>Imię:</b>	<b>Grupa:</b>	<b>Ocena:</b>
	<b>Zespół:</b>	

**Tabela 1. Wyniki miareczkowania z ćwiczenia 1.**

Nr próbówki	$V_{\text{wody}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{toluenu}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{alk. etylowego}}$ [cm <sup>3</sup> ]
1	0,5	5,5	
2	1,0	5,0	
3	2,0	4,0	
4	3,0	3,0	
5	4,0	2,0	
6	5,0	1,0	
7	5,5	0,5	

**Tabela 2. Wyniki miareczkowania z ćwiczenia 2.**

Nr próbówki	$V_{\text{alk. n-butyłowego}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{alk. benzyłowego}}$ [cm <sup>3</sup> ]	$V_{\text{wody}}$ [cm <sup>3</sup> ]
1	5,0	0	
2	4,0	1,0	
3	3,0	2,0	
4	2,0	3,0	
5	0	5,0	

### Opracowanie wyników:

1. Wyznaczyć skład procentowy (%wagowy) każdej mieszaniny uwzględniając gęstości składników układu wg tabeli 3.
2. Wyniki obliczeń zebrać w tabelach 4 i 5.
3. Wykreślić w trójkątach Gibbsa krzywe równowagi fazowej ciecz-ciecz dla badanych układów trójskładnikowych i zinterpretować otrzymane wykresy. W celu narysowania wykresu fazowego należy każdemu składowi mieszaniny przyporządkować odpowiedni punkt leżący wewnątrz trójkąta Gibbsa. W tym celu dane odpowiadające procentowym

zawartościom poszczególnych składników odkłada się na wysokościach wychodzących z odpowiednich wierzchołków trójkąta (długość każdej wysokości odpowiada 100% zawartości składnika), zaczynając od podstawy leżącej naprzeciw tego wierzchołka (np. zawartość składnika A odkłada się na wysokości wychodzącej z wierzchołka A, zaczynając od podstawy BC). Następnie przez otrzymane punkty prowadzi się proste równoległe do boków trójkąta. Punkt przecięcia tych równoległych wyznacza położenie poszukiwanego punktu.

**Tabela 3. Gęstości cieczy używanych w ćwiczeniu.**

Odczynnik	$\rho_{20^{\circ}\text{C}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]
alkohol benzylowy	1,045
alkohol butylowy	0,810
alkohol etylowy	0,789
toluen	0,867
woda	0,998

**Tabela 4. Zestawienie wyników obliczeń z ćwiczenia 1.**

Nr próbówki	$m_{\text{wody}}$ [g]	$m_{\text{toluenu}}$ [g]	$m_{\text{alk. etyl.}}$ [g]	$\Sigma m_i$	%wody	%toluenu	%alk. etyl.
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

**Tabela 5. Zestawienie wyników obliczeń z ćwiczenia 2.**

Nr próbówki	$m_{\text{alk. n-but.}}$ [g]	$m_{\text{alk. benzyl.}}$ [g]	$m_{\text{wody.}}$ [g]	$\Sigma m_i$	%alk. n-but.	%alk. benzyl.	%wody
1							
2							
3							
4							
5							

### **Najważniejsze zagadnienia (pytania)**

1. Pojęcie fazy, składnika niezależnego, stopnia swobody.
2. Wyprowadzenie i zastosowanie reguły faz Gibbsa.
3. Pojęcie potencjału chemicznego.
4. Zastosowanie trójkąta faz Gibbsa do opisu układów trójskładnikowych.
5. Typy wykresów fazowych w przypadku mieszanin trzech cieczy o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności.

### **Literatura**

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,

M. Holtzer, A. Staronka, Chemia fizyczna – wprowadzenie, wyd. AGH, Kraków 2000.

T. Bieszczad, M. Boczar, D. Góralczyk, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1995.

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.245