

Ć w i c z e n i e 9

DWU- I TRÓJSKŁADNIKOWE UKŁADY CIECZY O OGRANICZONEJ WZAJEMNEJ ROZPUSZCZALNOŚCI

Przybory i odczynniki

trzy biurety na 25 ml
dwie pipety kalibrowane na
5 ml
dwadzieścia próbówek na 20 ml
erlenmajerka na 200 ml
termometr

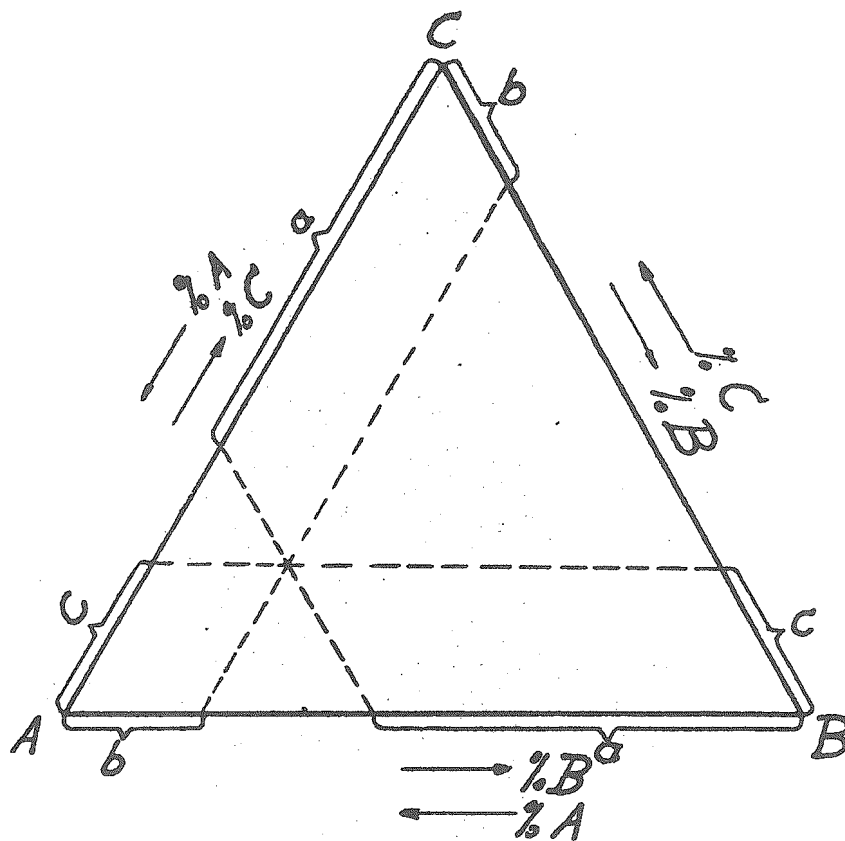
benzen $C_6H_6^*$
96% roztwór alkoholu
etylowego C_2H_5OH
80% roztwór fenolu
 C_6H_5OH

Wprowadzenie

Szereg własności układów wieloskładnikowych, jak na przykład temperatura topnienia, temperatura wrzenia, prężność pary, ciężar właściwy, przewodnictwo elektryczne itp., może zależeć od procentowego udziału składników tworzących układ. Graficzne przedstawienie tego rodzaju zależności jest łatwe w przypadku układów dwuskładnikowych: stężenia przedstawia się na osi odciętych, a badaną wielkość na osi rzędnych. W ten sposób otrzymuje się wygodny w użytku płaski wykres. Najczęściej spotykanymi w praktyce hutniczej zależnościami tego rodzaju są wykresy temperatur równowag fazowych (ciecz-faza stała, dwie fazy ciekłe lub ciecz-faza gazowa) w funkcji składu.

Graficzny zapis własności układów trójskładnikowych umożliwia przedstawienie stężeń za pomocą tak zwanego trójkąta Gibbsa, pokazanego na rysunku 9.1. Jest to trójkąt równoboczny o długości boku przyjętej za 100 procent. Skład odpowiadający dowolnemu punktowi

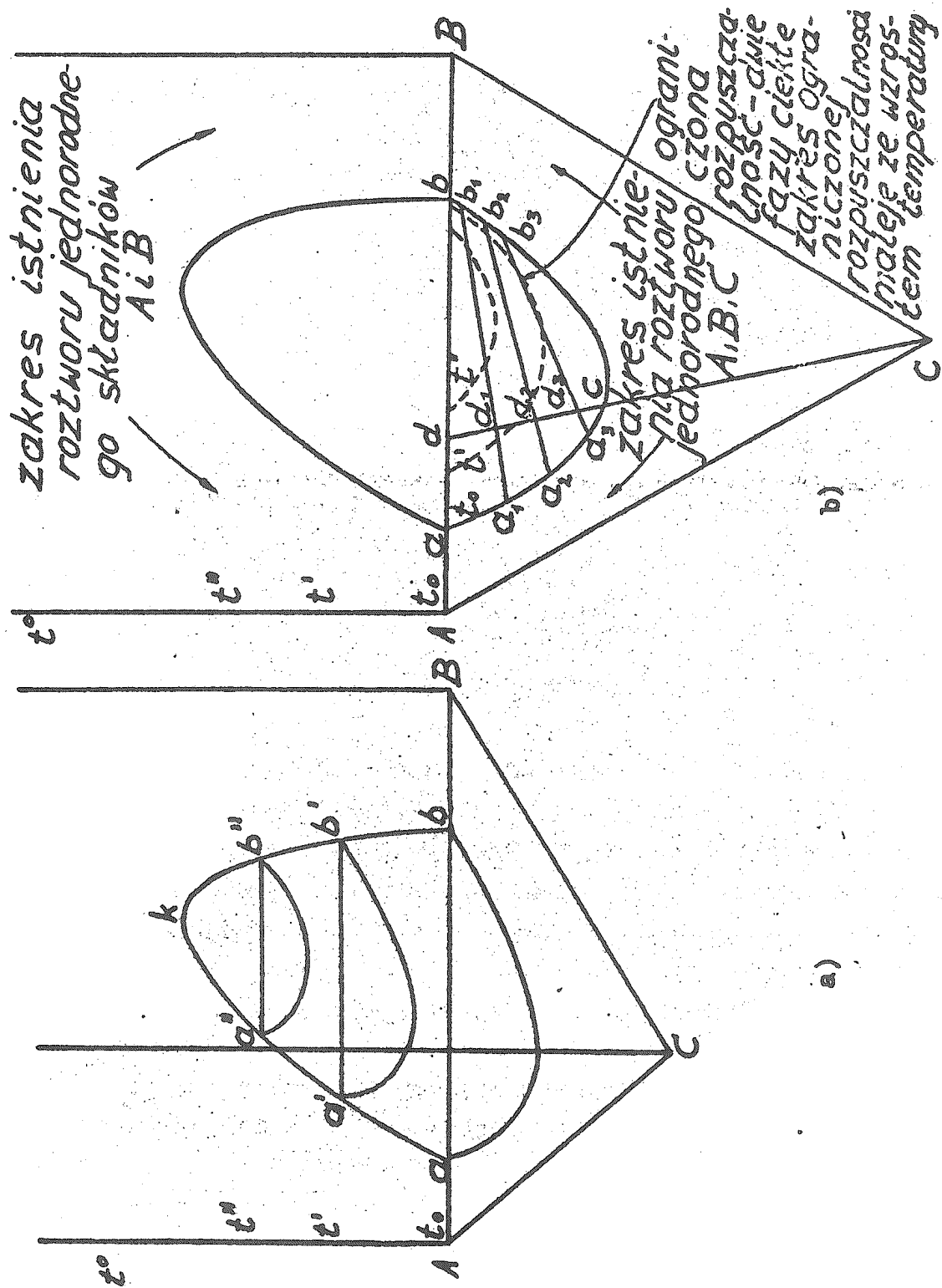
* Uwaga: substancja łatwopalna!



Rys. 9.1. Diagram Gibbsa

pola trójkąta odczytuje się w sposób pokazany na rysunku. Łatwo można udowodnić, że suma odcinków a , b i c , określających odpowiednie procentowe stężenie składników A , B i C , jest dla dowolnego punktu P równa długości boku trójkąta przyjętej za 100%. Wierzchołki trójkąta odpowiadają czystym składnikom, zaś boki - odpowiednim układom dwuskładnikowym. Odcinek równoległy do jednego z boków jest miejscem geometrycznym punktów o jednakowym stężeniu składnika określonego wierzchołkiem naprzeciw tego boku. Odcinek przechodzący przez jeden z wierzchołków jest miejscem geometrycznym punktów odpowiadających stałemu stosunkowi stężeń dwu pozostałych składników.

Chcąc przedstawić graficznie jakąś własność układu trójskładnikowego w funkcji stężeń, buduje się wykres przestrzenny, którego podstawą jest trójkąt Gibbsa, zaś badana wielkość jest oznaczona na osi prostopadłej do podstawy trójkąta. Funkcjonalną zależność bada-



Rys. 9.2. Układ trójskładnikowy z ograniczoną rozpuszczalnością cieczy; a - szkieł perspektywny, b - rzuty

nej wielkości od składu przedstawia zatem powierzchnia (w przypadku układów dwuskładnikowych była to krzywa).

Na rysunku 9.2a pokazano przykładowo szkic perspektywiczny trójskładnikowego układu cieczy, w którym w pewnym zakresie temperatur i stężeń obserwuje się brak mieszalności, czyli rozwarstwienie cieczy. Jak widać na rysunku, zakres ograniczonej rozpuszczalności istnieje w układzie dwuskładnikowym AB, natomiast składniki AC oraz BC rozpuszczają się w sobie bez ograniczeń. W układzie zawierającym wszystkie trzy składniki obserwuje się zakres braku mieszalności ograniczony płaszczyzną akb oraz przedstawioną perspektywnie powierzchnią krzywą. Zakres ten, jak widać z rysunku, jest funkcją stężeń i temperatury. Na rysunku 9.2b pokazano rzut izoterm rysunku 9.2a na powierzchnię trójkąta.

Jeżeli do układu podwójnego o przeciętnym składzie d , złożonego z dwu nie mieszających się ze sobą roztworów nasyconych o składach a oraz b , zacznie się dodawać składnika C , wówczas skład przeciętny będzie się zmieniał wzdłuż linii dC , przyjmując kolejno wartości d_1, d_2, d_3 itd. Składy warstw ciekłych w równowadze ze sobą będą odpowiednio: $a_1, b_1; a_2, b_2; a_3, b_3$ itd. Linie łączące składy równowagowe (konody) mogą, lecz nie muszą, być równoległe do boku AB . Po osiągnięciu składu przeciętnego c , odpowiadającego przecięciu linii dC z izotermą, układ staje się znów jednofazowy.

Cel ćwiczenia

1. W układzie fenol-woda obserwuje się istnienie zakresu ograniczonej rozpuszczalności (układ typu AB z rys. 9.2). Celem ćwiczenia jest znalezienie zakresu stężeń i temperatur, w którym to zjawisko występuje.

2. W układzie benzen-alkohol etylowy-woda obserwuje się istnienie zakresu ograniczonej rozpuszczalności (układ typu ABC z rys. 9.2). Celem ćwiczenia jest znalezienie zakresu stężeń, w którym to zjawisko występuje. Pomiary należy wykonać w temperaturach 20 i 35°C.

Uzyskane wyniki należy zebrać w tabelach oraz przedstawić graficznie.

Wykonanie ćwiczenia

1. Układ fenol - woda

Odmierza się biuretą do probówek wodę i 80% roztwór wodny fenolu ($d = 1,063 \text{ g/cm}^3$) w ilościach podanych w tabeli 9.I. Probówki zatyka się luźno korkami i umieszcza w termostacie. Przetrzykuje się je po 5 minut, wstrząsając co 2 - 3 minuty, kolejno w temperaturach 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 62, 65, 68 i 70°C. W tabeli 9.I notuje się temperatury, w których zaobserwowano ujednorodnienie cieczy w poszczególnych probówkach.

T a b e l a 9.I

Wyniki pomiarów temperatur homogenizacji mieszanin
woda-fenol

Nr probówki	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ ml	$V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ ml	% wagowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	% molowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Temperatura homogenizacji [°C]
1	8,80	1,20			
2	8,10	1,90			
3	7,50	2,50			
4	6,20	3,80			
5	5,00	5,00			
6	3,70	6,30			
7	3,20	6,80			
8	2,50	7,50			
9	1,90	8,10			
10	1,30	8,70			
miarecz- kowanie		20,00			20
		20,00			20

Dodatkowo, celem ustalenia zakresu wzajemnej rozpuszczalności fenolu i wody w temperaturze 20°C, należy przeprowadzić miareczkowanie. Do kolby Erlenmeyera na 500 ml odmierza się z biurety 20 ml 80% roztworu fenolu. Z drugiej biurety dodaje się wody aż do trwałego pojawie-

nia się dwu warstw ciekłych, lub do pojawienia się nie znikającej przy silnym mieszaniu emulsji. Następnie dodaje się dalej wodę aż do ponownego ujednorodnienia układu. Kolbę należy termostatować w czasie miareczkowania w temperaturze 20°C. Uzyskane podczas miareczkowania wyniki pozwalają wyliczyć stężenia nasyconych roztworów wody w fenolu oraz fenolu w wodzie, w temperaturze 20°C.

Posługując się wynikami zebranymi w tabeli 9.I należy sporządzić wykres obrazujący zakres stężeń i temperatur, w którym obserwuje się całkowitą lub ograniczoną rozpuszczalność wody i fenolu. Z wykresu tego należy odczytać składy nasyconych roztworów, pozostających w równowadze ze sobą w temperaturach 40 i 60°C.

2. U k ł a d b e n z e n - a l k o h o l e t y l o w y - w o d a

Sporządza się w probówkach mieszaniny wody i benzenu wg tabeli 9.II. Ciecze odmierza się z biuret (jedna do wody, druga do benzenu). Probówki należy zatkać luźno korkami i umieścić na 5 minut w termostacie, celem ustalenia temperatury. Następnie miareczkuje się kolejno zawartość probówek 96% alkoholem etylowym - ciągle mieszając - aż do ujednorodnienia układu*, to znaczy do zniknięcia dwu warstw cieczy, lub emulsji. Wyniki miareczkowania notuje się w tabeli 9.II. W przeliczeniach przyjmuje się brak zależności ciężarów właściwych od temperatury - w badanym zakresie temperatur związany z tym błąd nie przekracza 1%. Wyliczając skład roztworu należy również uwzględnić wodę zawartą w 96% alkoholu (% wagowy). Posługując się wynikami zebranymi w tabeli 9.II należy wykreślić izotermy ograniczające zakres częściowej rozpuszczalności w badanym układzie.

Zastosowania

Przykładem wykorzystania w praktyce metalurgicznej zjawiska granicznej rozpuszczalności cieczy w układzie trójskładnikowym jest od-

*Jeżeli temperatura próbki w momencie miareczkowania różni się od żądanej o więcej niż 1°C, należy próbkę ponownie wprowadzić na 5 minut do termostatu i potem dokończyć miareczkowanie.

srebrzenie ołowiu cynkiem (tzw. proces Parkesa). Cynk i ołów w stanie stopionym wykazują znaczny zakres braku rozpuszczalności. Mieszają się one natomiast bez ograniczeń w fazie ciekłej ze srebrem. Otrzymany w procesie metalurgicznym stopiony ołów zawierający srebro, zazwyczaj w ilościach rzędu paruset gramów na tonę, to jest $10^{-2}\%$ wagowego, miesza się ze stopionym cynkiem. Powstają dwie nie mieszające się warstwy: dolna będąca nasyconym roztworem cynku w ołowiu + srebro, górna, o konsystencji pianistej, będąca nasyconym roztworem ołowiu w cynku + srebro. W stanie równowagi stężenie srebra w górnej warstwie może być przy tym o kilka rzędów wielkości wyższe niż w dolnej. Zbiera się górną warstwę, tak zwaną pianę srebrną lub cynkową, i uzyskuje z niej srebro, oddestylowując cynk oraz utleniając ołów. Metoda ta pozwala odzyskać dziewięćdziesiąt kilka procent srebra zawartego w ołowiu hutniczym (zawartość Ag w ołowiu po odsrebrzeniu jest rzędu kilku gramów na tonę, tj. $10^{-4}\%$ wag.).

Zakres braku wzajemnej rozpuszczalności cieczy spotyka się również w układach żuźlowych.

