

8. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

В случае трехкомпонентных систем, так же, как и в системах двухкомпонентных, возможны неограниченная и ограниченная взаимная растворимость веществ, образующих раствор. При этом в отдельных случаях при некоторой определенной температуре наблюдается переход от ограниченной растворимости к неограниченной. Эта температура называется "критической температурой растворения".

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1. Диаграмма Гиббса-Розебом

Составы трехкомпонентной системы удобно представлять с помощью равностороннего треугольника (диаграмма Гиббса-Розебома) (рис.1). Вершины такого треугольника соответствуют чистым компонентам (**А**, **В**, **С**), точки внутри – всевозможным составам трехкомпонентной системы. Точки на сторонах треугольника отвечают составам граничных двухкомпонентных систем. Опустим из точки **О** внутри треугольника перпендикуляры на его стороны. Примем высоту треугольника за единицу. Длина перпендикуляра, опущенного на сторону, противоположную вершине **А**, равна мольной (весовой, объемной) доле x_A компонента **А** в точке **О** и т.п.

Напомним, что сумма перпендикуляров, опущенных на стороны из любой точки внутри равностороннего треугольника, равна высоте этого треугольника. Сумма мольных (весовых, объемных) долей равна единице

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Диаграмма Гиббса-Розенбома представляет трехкомпонентную систему при фиксированных температуре и давлении. Если при всех составах система образует жидкий (или твердый) раствор, т.е. одну фазу, на диаграмму не следует наносить никаких фазовых границ (рис.1). В соответствии с правилом фаз Гиббса в этом случае

$$f = c - p = 3(\text{компонента}) - 1(\text{фаза}) = 2$$

число степеней свободы равно двум. Можно независимо менять два состава, например, x_A , x_B , и при этом оставаться в области равновесной фазы – трехкомпонентного жидкого (твердого) раствора.

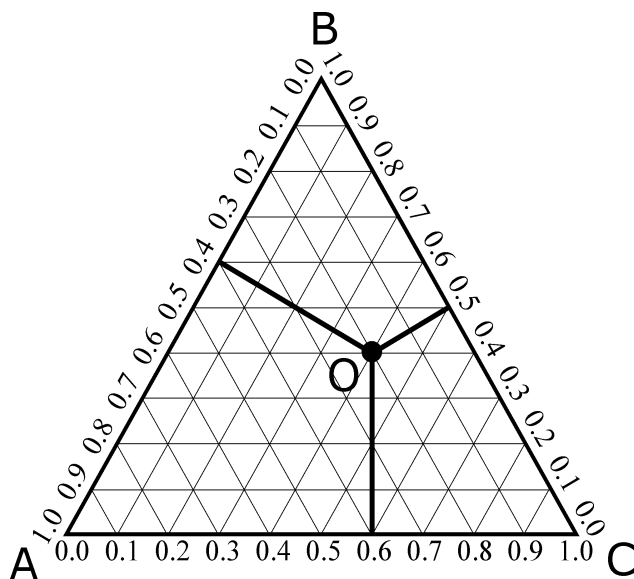


Рисунок 1. Треугольник Гиббса - Розебома

Если в системе в некоторой области составов наблюдается расслаивание, диаграмма имеет вид, приведенный на рисунке 2. На диаграмме появляется область двухфазного равновесия. В точке **L** система состоит из двух фаз, в фазовом равновесии находятся два трехкомпонентных раствора. Их составы соответствуют точкам **L'** и **L''** на рисунке. Составы равновесных растворов, образующихся при расслаивании, соединены коннодами. При расслаивании в трехкомпонентной системе правило фаз Гиббса имеет вид

$$f = c - p = 3(\text{компонента}) - 2(\text{фазы}) = 1$$

При постоянных температуре и давлении можно свободно менять одну мольную долю, например, x_A , и оставаться в области расслаивания (одна степень свободы). Меняя x_A , мы меняем и составы равновесных фаз, переходим от конноды к конноде.

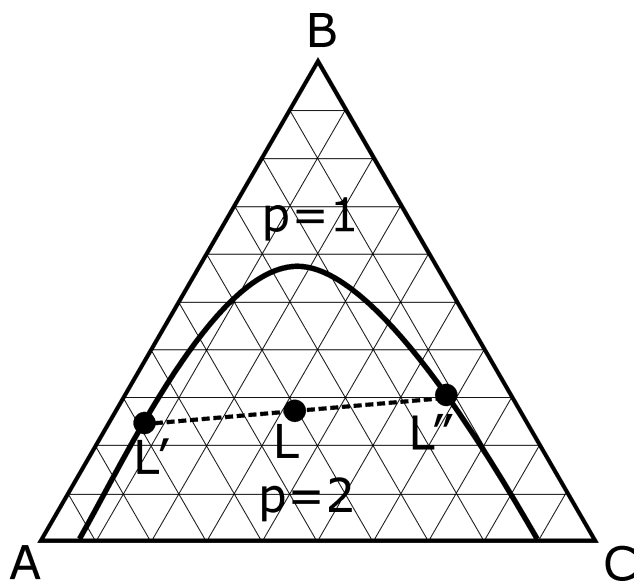


Рисунок 2. Треугольник Гиббса – Розебома для системы с ограниченной взаимной растворимостью двух компонентов.

Расслаивание происходит в том случае, когда получающиеся в результате две фазы (два трехкомпонентных раствора, разделенных границей раздела) имеют меньшую энергию Гиббса, чем исходная однофазная система (трехкомпонентный раствор) того же брутто-состава. Самопроизвольный процесс расслаивания ($p, T = \text{const}$) может идти только с понижением энергии Гиббса!

2. Изотерма взаимной растворимости

Мы рассмотрим, как получается изотерма взаимной растворимости для случая, когда тройная система распадается на две равновесные жидкие фазы. Это возможно, когда система состоит из двух взаимно нерастворимых компонентов и третьего, неограниченно растворимого в каждом из первых двух. Зная свойства веществ, составляющих намеченную для исследования тройную систему, можно легко решить, каков будет общий вид искомой диаграммы растворимости.

Предвидение, хотя бы самое общее, конечных результатов позволяет вести работу в порядке, допускающем значительную экономию как времени, так и реактивов.

Еще до работы следует нарисовать ориентировочно положение области расслаивания на треугольнике Гиббса. Если, например, даны вода (**A**), этиловый спирт (**B**) и бензол (**C**), то известно, что вода и бензол при комнатной температуре очень слабо взаимно растворимы, тогда как этиловый спирт неограниченно растворим и в воде, и в бензоле. Следовательно, область расслаивания должна захватывать практически всю сторону (**AC**) треугольника на рисунке 1. Этиловый спирт может в некоторой степени одновременно растворять как воду, так и бензол, а потому некоторая область площади треугольника вблизи вершины (**B**) должна отвечать трехкомпонентному раствору. Если при этом учесть, что по сторонам (**AB**) и (**BC**) имеет место неограниченная растворимость, то граница области расслаивания должна иметь вид приблизительно, как у кривых, нанесенных сплошной и пунктирной линиями на рисунке 1.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для первой серии титрований готовятся растворы, содержащие (по объему, по весу или в мольных долях, в зависимости от задания) 90% A и 10% B, 80% A и 20% B, 70% A и 30% B, 60% A и 40% B, 50% A и 50% B.

После добавления некоторого количества компонента (**C**) наблюдается помутнение раствора вследствие образования второй фазы. Состав тройной системы, отвечающей первым признакам помутнения, на рисунке 1 помечен точкой (a').

Положение точки (a') определяется следующим образом. Находим, какой процент от общего объема составляет объем добавленного компонента С.

$$C = \frac{\text{число мл (C)}}{\text{число мл (A)} + \text{число мл (B)} + \text{число мл (C)}} \cdot 100$$

Таким образом, искомая точка лежит на пересечении прямой, соединяющей точку I и вершину (С), и линии, параллельной стороне (АВ), отвечающей числу % компонента (С).

Таким же образом находится положение следующих точек a'' , a''' и т.д. Линия, проведенная по этим точкам, представляет собой участок границы области расслаивания. Форма полученной кривой показывает, что после пятого титрования найдено около половины границы области расслаивания, и титровать бинарные смеси еще более богатые компонентом (В) уже нет смысла, так как либо будет расходоваться слишком много компонента (С), либо, вообще, линия, соединяющая точку исходного состава на стороне (АВ) с вершиной (С), не будет пересекать область расслаивания, например, линия (СХ) на рисунке 1. Поэтому можно переходить к серии растворов (ВС) с составами 10% В и 90% С, 20% В и 80% С, 30% В и 70% С, 40% В и 60% С, 50% В и 50% С и вести титрование компонентом (А). При этом получается вторая ветвь кривой расслаивания.

Если первые пять титрований показывают, что ожидается кривая, подобная пунктирной кривой на рисунке 1, то, конечно, обе серии исходных бинарных растворов надо продолжить в сторону еще большего содержания компонента (В). Количество необходимых дополнительных титрований определяется самим работающим на основании формы уже полученного участка кривой.

Практически удобнее всего отмеривать компоненты титруемой смеси с помощью бюретки и пересчитывать взятые объемы на весовые проценты или мольные доли. Титрование ведется в обычных пробирках, общий объем титруемой двойной смеси берется 6-10 мл в зависимости от емкости пробирки.

Титрование ведется с точностью до одной капли. Содержимое пробирок после каждого добавления компонента, находящегося в бюретке, энергично взбалтывается и затем полученный раствор рассматривается на темном фоне при боковом освещении. При этом делается заметным появление даже очень незначительной мути. Записав количество компонента, пошедшего на титрование, для проверки добавляют из бюретки еще две-три капли, чтобы убедиться в быстром помутнении раствора от добавления избытка третьего компонента.

Выше было описано титрование однородных растворов до начала расслаивания. Ту же кривую расслаивания можно получить, исходя из бинарных смесей взаимно нерастворимых компонентов (А) и (С), т.е. из двухфазных систем, и титруя компонентом (В) до исчезновения второй фазы, т.е. до исчезновения мути. Подобная кривая является прекрасной проверкой первой кривой. По степени сходимости первой и второй кривой можно судить о качестве работы. Однако обычно для проверки первой кривой можно ограничиться тремя точками, полученными титрованием двухфазной системы (АС) различных составов.

III. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опытные данные сводятся в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты опытов по изучению растворимости в трехкомпонентной системе.

Исходная смесь				Состав	Компонент С			
Количество А		Количество В		мольная доля или весовой % комп.А	Расход С на титрование		В тройной смеси после титрования	
мл	число молей или гр.	мл	число молей или гр.		мл	число молей или гр.	мл	мольн. доля или весов.% комп.С

На основании полученных данных рассчитываются составы тройных растворов, отвечающих моменту появления или исчезновения второй фазы.

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о работе должен содержать:

1. Заполненную экспериментальными точками таблицу 1.
2. Фазовую диаграмму (треугольник Гиббса-Розебома с построенной на нем кривой расслаивания).
3. Указать состав критической точки (Q на рисунке 1): А=...мольн.%, В=...мольн.%, С=...мольн.%.

Литература

1. Курс физической химии, т.1 под ред. Я.И.Герасимова, изд. Химия, 1969.
2. В.П.Древинг, Я.А.Калашников, Правило фаз.