

14. IZOTERMA ROZPUSZCZALNOŚCI UKŁADU TRÓJSKŁADNIKOWEGO ROZPUSZCZALNIKÓW

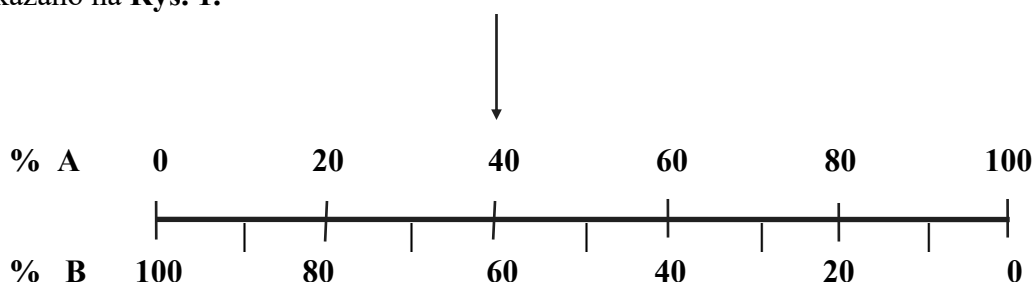
Zagadnienia teoretyczne

Reguła faz Gibbsa. Definicja fazy, liczby składników i liczby stopni swobody. Wyznaczenie składu mieszaniny w trójkącie Gibbsa. Izoterma rozpuszczalności (krzywa binoidalna), linie koniugacji. Wyznaczanie obszarów niemieszalności dla układów dwu- (np. fenol - woda) i trójskładnikowych. Wykres fazowy wody i jego interpretacja. Wpływ temperatury na wzajemną mieszalność fenolu i wody.

Sprawdzono w roku 2017 przez A. Klimek-Turek

Teoria

Skład mieszaniny wyrażamy zwykle w procentach objętościowych lub wagowych podając odpowiednie ich wartości liczbowe. I tak, mieszanina złożona z dwóch składników **A** i **B** może mieć np. skład **40 % A** i **60 % B**. Podobnie można przedstawić skład mieszaniny złożonej z trzech lub więcej składników. Często w chemii fizycznej bada się zależności niektórych wielkości fizykochemicznych od składu mieszaniny – wtedy konieczne jest przedstawienie zmian składu mieszaniny. W przypadku mieszaniny złożonej z dwóch substancji jest to proste, ponieważ dokonuje się tego przy wykorzystaniu skali umieszczonej na jednej osi, tak, jak pokazano na **Rys. 1**.

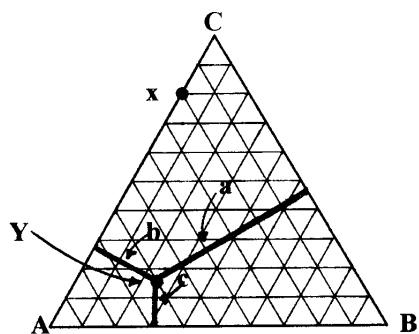


Rys. 1

Składowi mieszaniny o zawartości **A = 40 %** i **B = 60 %** odpowiada jeden punkt, który jest zaznaczony strzałką. Jak można zauważyć, na skali, wartości procentowego składu substancji **A** rosną od lewej do prawej, a substancja **B** z prawej do lewej strony i w każdym punkcie skali ich suma jest równa **100 %**. Bardziej skomplikowana sytuacja występuje, gdy trzeba przedstawić zmiany składu mieszaniny trójskładnikowej.

Zmiany w składzie mieszaniny trójskładnikowej przedstawia się za pomocą tzw. **trójkąta Gibbsa**. Jest to trójkąt **równoboczny** (Rys. 2). Wierzchołki trójkąta przedstawiają **czyste**

100 % składniki **A**, **B**, **C**. Boki, jak pokazano na **Rys. 1**, odpowiadają mieszaninom dwuskładnikowym, np. punkt „**X**” odpowiada mieszaninie **A** i **C**, przy czym więcej jest składnika **C** (około 80 %), gdyż punkt „**X**” leży na skali bliżej wierzchołka **C**.

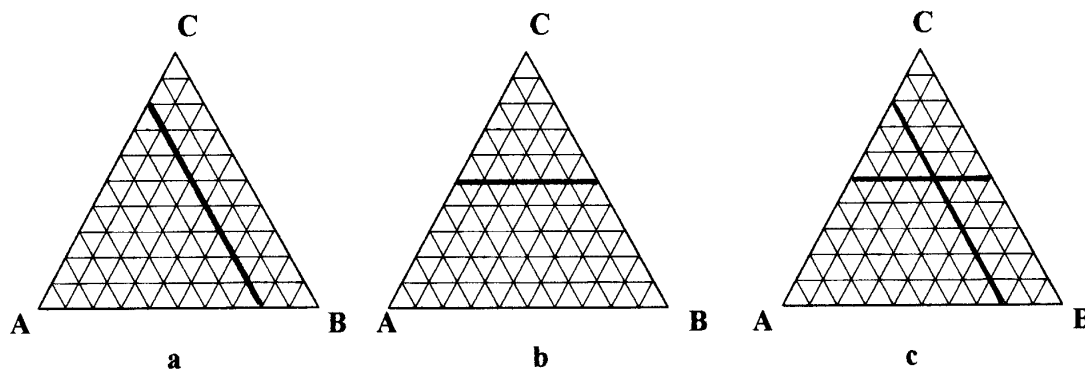


Rys. 2

Wewnątrz trójkąta znajdują się punkty odpowiadające różnym mieszaninom trójskładnikowym. Aby wyznaczyć skład mieszaniny odpowiadającej takiemu punktowi trójskładnikowemu, wystawiamy z tego punktu odcinki prostopadłe do boków trójkąta, np. odcinki **a**, **b**, i **c** z punktu „**Y**”. Suma tych odcinków jest równa wysokości trójkąta, odpowiada całości mieszaniny 100 %.

Zawartość każdego ze składników mieszaniny jest równa długości odcinka prostopadłego do boku trójkąta przeciwnego do odpowiedniego wierzchołka. Tak więc odcinek „**a**” odpowiada składnikowi **A** – ok. 60 %, „**b**” składnikowi **B** – ok. 25 %, „**c**” – składnikowi **C** – ok. 15 %.

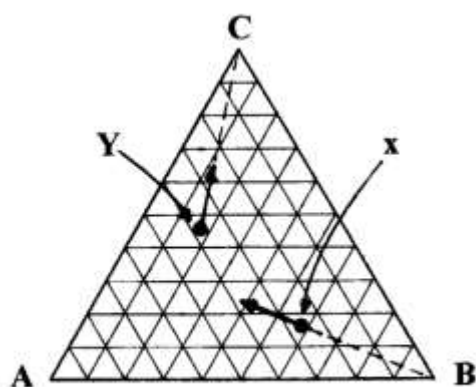
Mając składniki mieszaniny możemy również znaleźć punkt odpowiadający temu składowi, np. mieszanina zawiera 20 % składnika **A**, 30 % składnika **B** oraz 50 % składnika **C**. Znajdujemy najpierw, w którym miejscu trójkąta mieszanina zawiera 20 % składnika **A**. Miejszem tym jest prosta równoległa do boku **BC** odległa od niego o 20 % wysokości trójkąta (**Rys. 3 a**). Analogicznie, miejscem w którym mieszaniny zawierają 50 % składnika **C** jest prosta równoległa do boku **AB** odległa od niego o 50 % wysokości (**Rys. 3 b**). Ponieważ mieszanina odpowiada tym warunkom, punkt jej składu leży na przecięciu tych prostych (**Rys. 3 c**); warto zauważyć, że w punkcie przecięcia mamy 30 % składnika **B**.



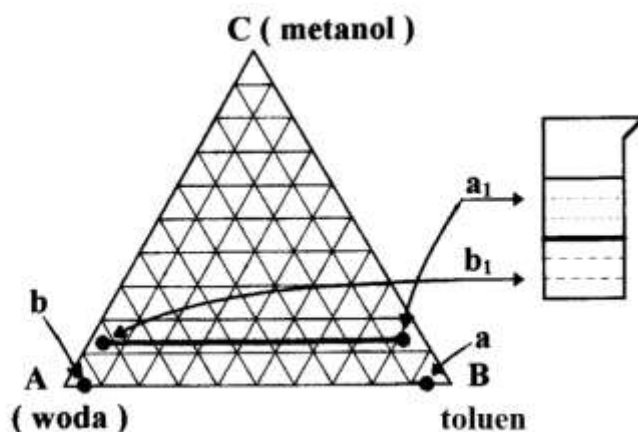
Rys. 3

Przy dodawaniu do mieszaniny jednego ze składników, punkt odpowiadający jej składowi przesuwa się po linii prostej w kierunku wierzchołka danego składnika. Tak więc przy dodawaniu składnika **C** do mieszaniny o składzie **Y** jego stężenie rośnie, a punkt przesuwa się w kierunku wierzchołka **C**, jak na **Rys. 4**. Przy zmniejszaniu stężenia jednego składnika (np.

przy zmniejszeniu stężenia składnika **B** w mieszaninie o składzie **X** punkt składu oddala się od wierzchołka **100 %** tego składnika również po linii prostej (**Rys. 4**). Na trójkącie Gibbsa można m.in. przedstawić wzajemną rozpuszczalność trzech cieczy, przy czym dwa składniki tych cieczy mieszają się ograniczenie, np. w układzie **woda-toluen-metanol**. W tej mieszaninie **woda-alkohol** i **alkohol-toluen** mieszają się w każdym stosunku (mieszają się nieograniczenie), natomiast woda z tolueniem miesza się ograniczenie to znaczy, że występuje znikoma rozpuszczalność wody w tolueniu lub toluenu w wodzie. Jeżeli zmieszać wodę z tolueniem, to powstaną wówczas dwie fazy: **górną** – roztwór wody w tolueniu, o składzie „**a₁**”, oraz **dolną** – roztwór toluenu w wodzie o składzie „**b₁**” (**Rys. 5**).

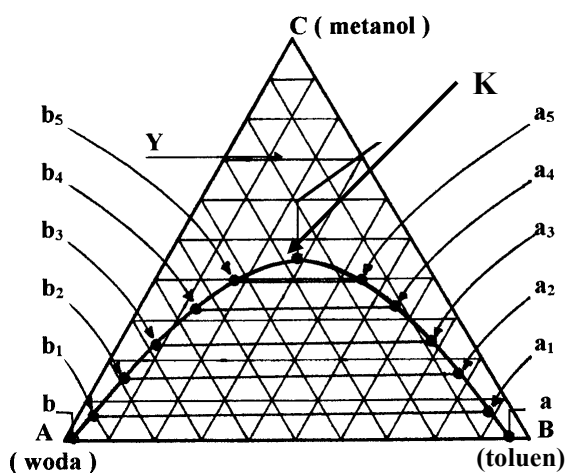


Rys. 4



Rys. 5

Po dodaniu pewnej ilości alkoholu (mieszającego się doskonale z każdym z dwu rozpuszczalników tworzących układ podziałowy) rozdzieli się on między wodę i toluen zgodnie z **prawem podziału Nernsta**, tworząc dwie nie mieszające się fazy trójskładnikowe, których skład wyznaczają punkty leżące wewnątrz trójkąta: **górną** fazę **a₁** i **dolną** **b₁** (skład tych faz przedstawiono na **Rys. 6b**). Takie roztwory nazywamy **sprzężonymi**, a linia **a₁—b₁** nosi nazwę linii **koniugacji**. Przy dodawaniu dalszych ilości alkoholu, powstają dalsze roztwory sprzężone: **a₂—b₂**, **a₃—b₃**, **a₄—b₄**, itd.



Rys. 6a

TOLUEN	88 %	a ₁
ALKOHOL	7 %	
WODA	5 %	

WODA	90 %	b ₁
ALKOHOL	7 %	
TOULUEN	3 %	

Rys. 6 b

Na **Rys. 6 a** widać, że w miarę dodawania alkoholu, linie koniugacji stają się coraz krótsze; roztwory sprzężone mają coraz bardziej zbliżone składy, aż po dodaniu określonej ilości alkoholu w punkcie **K** – mieszaniny te mają identyczne składy. Jest to tzw. **punkt krytyczny**. Dalsze zwiększenie stężenia alkoholu powoduje, że układ staje się jednorodny (**jednofazowy - trójskładnikowy**). Łącząc punkty składu roztworów sprzężonych: **a**, **a₁**, **a₂**, z **K**, oraz **K** z **b₅**, **b₄**... **b**, otrzymujemy tzw. **izotermę rozpuszczalności** zwaną też krzywą binoidalną lub **binodą**. Dzieli ona pole trójkąta na dwie części. Jeżeli punkt składu mieszaniny wody, alkoholu i toluenu leży wewnątrz izotermy rozpuszczalności, to mieszanina rozdzieli się na dwie fazy - dwa roztwory o składach: górny **a₃** i dolny **b₃**. Jeżeli punkt leży poza izotermą, układ jest jednorodny (jednofazowy), np. punkt **Y** (**Rys. 6 a**).

Opisane w tym ćwiczeniu zagadnienia znajdują szerokie zastosowanie w analizie substancji leczniczych, żywności i kosmetologii. Umiejętność określenia parametrów fizykochemicznych i prawidłowej interpretacji zachodzących procesów pozwala na uniknięcie niezgodności recepturowych lub w razie konieczności ich likwidację. Znajomość m.in. krytycznych temperatur mieszalności i rozpuszczalności cieczy pozwala na odpowiedni dobór warunków produkcji leków. Przykładem może być produkcja czopków wielowarstwowych. Stanowią one próbę uzyskania postaci leku o przedłużonym działaniu. Odpowiednie dawki substancji leczniczej znajdują się w podłożach o różnych temperaturach topnienia. Warstwa zewnętrzna czopka topi się w niższej temperaturze i uwalnia substancję leczniczą szybciej niż jądro czopka. Czopki wielowarstwowe pozwalają równocześnie podawać leki niezgodne bez obawy interakcji fizykochemicznych.

Innym przykładem może być produkcja czopków, których podłożem lipofilowym jest olej kakaowy (łac. Oleum Cacao, Butyrum Cacao). Jest to tłuszcz otrzymywany z nasion kakaowca (*Theobroma cacao*). Jako mieszanina glicerydów występuje w czterech odmianach polimorficznych o różnych temperaturach topnienia γ (18°C), α (22-24 °C), β' (28-31 °C), β (30-35 °C). Olej kakaowy ogrzewany przez dłuższy czas w temp. 36 °C przechodzi w odmianę wolno zastygającą. Nastręcza to trudności przy sporządzaniu czopków przez wylewanie. W takich przypadkach należy ogrzewać 90% podłoża a po stopieniu dodać tuż przed studzeniem 10% oleju kakaowego w stanie stałym. Wprowadzona odmiana β przyspiesza zestalanie czopków.

Do produkcji czopków i maści w krajach tropikalnych stosuje się jako podłoża czopków lub podłoża maściowe produkty o nieco wyższych temperaturach topnienia.

Wykonanie ćwiczenia

14. IZOTERMA ROZPUSZCZALNOŚCI UKŁADU TRÓJSKŁADNIKOWEGO ROZPUSZCZALNIKÓW

- Zadania:**
1. Wyznaczyć izotermy rozpuszczalności w układzie **woda-toluen-metanol** w temperaturze pokojowej i temperaturze 50°C. Otrzymane wyniki przedstawić w tabelach 1 (dla temperatury pokojowej) i 2 (dla temperatury 50°C).
 2. Na diagramie Gibbsa wyznaczyć izotermy rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym (dla temperatury pokojowej i w temperaturze 50°C).

I. Wyznaczanie izotermy rozpuszczalności w układzie woda-toluen-metanol w temperaturze pokojowej

1. Do sześciu **suchych probówek miarowych** należy odmierzyć pipetą następujące objętości toluenu i alkoholu metylowego.

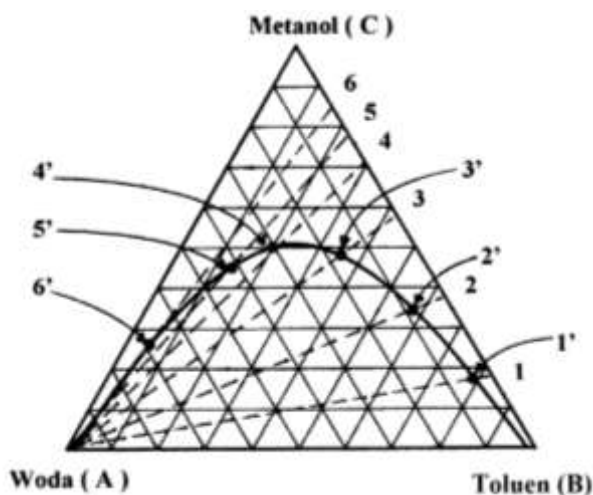
Tabela 1.

Nr probówki	1	2	3	4	5	6
Toluen (C ₆ H ₆) cm ³	8	6	4	2	1	0,5
Metanol (CH ₃ OH) cm ³	2	4	6	8	9	9,5

2. Następnie do pierwszej probówki należy dodawać po kropli wodę z mikrobiurety. Po dodaniu każdej kropli probówkę z roztworem wstrząsnąć i obserwować czy pojawia się jego zmętnienie.
3. Dodawanie wody należy przerwać, gdy roztwór uzyska trwałe zmętnienie.
4. Operacje 2 - 3 należy wykonać dla każdej z probówek.

Po zakończeniu dodawania wody, otrzymana mieszanina jest trójskładnikowa, a punkty jej składu leżą na izotermie rozpuszczalności, przedstawionej na poniższym rysunku (**Rys.**

1):



Rys. 1

Punkty od **1** do **6** na tym rysunku podają składy mieszanin dwuskładnikowych: toluenu i alkoholu metylowego. Podczas dodawania wody, zbliżamy się po linii prostej do wierzchołka wody w trójkącie, aż do momentu powstania zmętnienia. Zmętnienie roztworu trójskładnikowego woda-toluen-metanol, spowodowane jest przekroczeniem izotermy rozpuszczalności (patrz **Rys. 1**, punkty od **1'** do **6'**).

Uzyskane wyniki należy zestawić w **Tabeli 3**.

II. Wyznaczenie izotermy rozpuszczalności dla układu: woda-toluen-metanol w temperaturze 50°C

1. Do sześciu **suchych probówek** należy odmierzyć następujące ilości toluenu i metanolu:

Tabela 2.

Nr probówki	1	2	3	4	5	6
Toluen (C ₆ H ₆) cm ³	8	6	4	2	1	0,5
Metanol (CH ₃ OH) cm ³	2	4	6	8	9	9,5

2. Następnie probówki z mieszaninami toluenu i metanolu należy wstawić do włączonego wcześniej termostatu na okres **ok. 15 minut** dla ustalenia się temperatury w granicach **50 ± 1° C**.

3. Po tym okresie do każdej probówki należy dodawać wodę kroplami, jak w **punkcie 1**, przy czym podczas tego procesu probówka ma być umieszczona w termostacie zaś biureta z wodą destylowaną dosunięta do termostatu. Dodawanie wody należy prowadzić aż do powstania zmętnienia. Następnie probówkę należy pozostawić w termostacie na ok. **5 minut** i obserwować czy po wstrząśnięciu probówki zmętnienie się utrzymuje.

4. W przypadku, gdy zmętnienie zanikło, należy nadal, bardzo ostrożnie dodawać kroplami wodę z mikrobiurety, aż do uzyskania trwałego, nie ustępującego w temperaturze termostatu, zmętnienia.

5. Czynności te można wykonywać nawet kilkakrotnie.

UWAGA: Termostat powinien być włączony przez cały czas doświadczenia !

Uzyskane wyniki zestawiamy w **Tabeli 4**.

Tabela 3. Wyniki pomiarów i obliczeń (temperatura pokojowa).

Nr prob.	Toluen			Metanol			Woda			Suma gramów
	cm ³	g	%	cm ³	g	%	cm ³	g	%	
1	8			2						
2	6			4						
3	4			6						
4	2			8						
5	1			9						
6	0,5			9,5						

Tabela 4. Wyniki pomiarów i obliczeń (temperatura 50°C).

Nr prob.	Toluen			Metanol			Woda			Suma gramów
	cm ³	g	%	cm ³	g	%	cm ³	g	%	
1	8			2						
2	6			4						
3	4			6						
4	2			8						
5	1			9						
6	0,5			9,5						

Przykład obliczeń:Gęstość toluenu $d = 0,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Gęstość metanolu $d = 0,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Do próbki pierwszej dodano np. $0,1 \text{ cm}^3$ wody wobec czego w tej mieszaninie znajduje się:metanolu 2 cm^3 , tj. $2 \text{ cm}^3 \cdot 0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1,60 \text{ g}$ wody $0,1 \text{ cm}^3 = 0,10 \text{ g}$ toluenu 8 cm^3 , tj. $8 \text{ cm}^3 \cdot 0,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 6,96 \text{ g}$ Masa mieszaniny wynosi: $1,60 + 0,10 + 6,96 = 8,66 \text{ g}$

Procentowa zawartość poszczególnych składników mieszaniny jest równa:

$$\text{metanolu : } \frac{1,6 \cdot 100}{8,66} = 18,48 \%$$

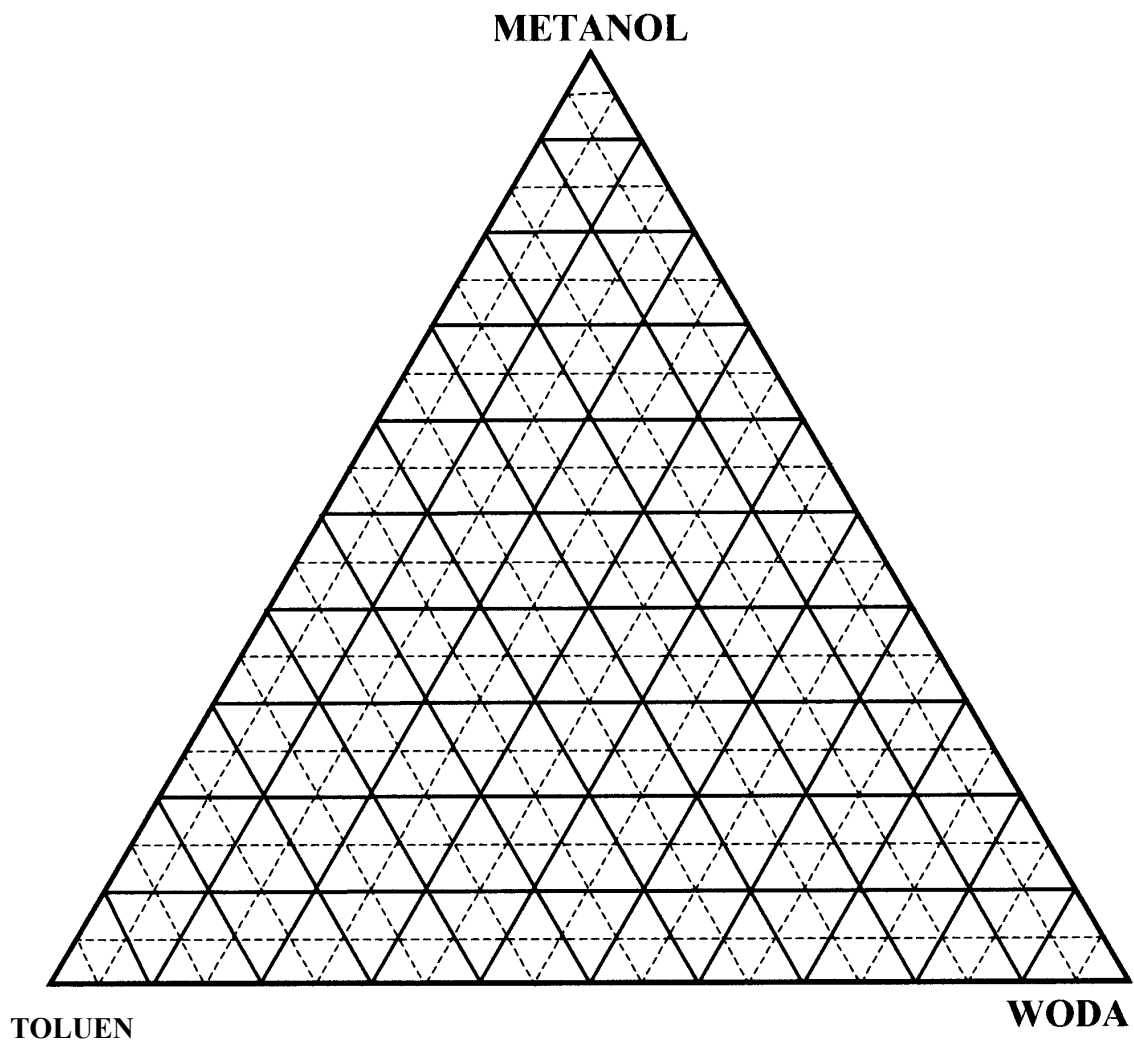
$$\text{wody: } \frac{0,1 \cdot 100}{8,66} = 1,15 \%$$

$$\text{toluenu: } \frac{6,96 \cdot 100}{8,66} = 80,37 \%$$

$$\text{Razem: } = 100,00 \%$$

Z uzyskanych wyników otrzymujemy na diagramie (**trójkącie Gibbsa**) jeden punkt, reprezentujący skład roztworu trójskładnikowego.

**Trójkąt Gibbisa do wykorzystania w celu sporządzenia wykresów
do sprawozdania**



14. IZOTERMA ROZPUSZCZALNOŚCI UKŁADU TRÓJSKŁADNIKOWEGO ROZPUSZCZALNIKÓW

(formularz opracowania wyników ćwiczenia)

Data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko asystenta:

1. Zadania do wykonania

1.1. Wyznaczenie izotermy rozpuszczalności w układzie woda-toluen-metanol w temperaturze pokojowej i temperaturze 50°C. Otrzymane wyniki należy przedstawić w tabelach 1 (dla temperatury pokojowej) i 2 (dla temperatury 50°C)

1.2. Wyznaczenie na diagramie Gibbsa izotermy rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym (dla temperatury pokojowej i w temperaturze 50°C)

2. Wielkości stosowane

- masa, m , [g]
- gęstość, d , [g cm^{-3}]
- objętość, v , [cm^3]

3. Równania stosowane do obliczeń

$$m = d \cdot v \quad (1)$$

4. Wyniki

4.1. Wyznaczenie izotermy rozpuszczalności dla układu: woda-toluen-metanol w temperaturze pokojowej

Tabela 1. Wyniki pomiarów i obliczeń (temperatura pokojowa).

Nr prob.	Toluen			Metanol			Woda			Suma gramów
	cm^3	g	%	cm^3	g	%	cm^3	g	%	
1	8			2						
2	6			4						
3	4			6						
4	2			8						
5	1			9						
6	0,5			9,5						

4.2. Wyznaczenie izotermy rozpuszczalności dla układu: woda-toluen-metanol w temperaturze 50°C

Tabela 2. Wyniki pomiarów i obliczeń (temperatura 50°C).

Nr prob.	Toluen			Metanol			Woda			Suma gramów
	cm ³	g	%	cm ³	g	%	cm ³	g	%	
1	8			2						
2	6			4						
3	4			6						
4	2			8						
5	1			9						
6	0,5			9,5						

5. Do opracowania należy dołączyć następujące załączniki:

5.1. Obliczenia (przykłady stosowanych obliczeń z wykorzystaniem równań przedstawionych w punkcie 3, obliczenia powinny zawierać zastosowane jednostki).

5.2. Omówienie wyników i wnioski

5.3. Wykresy

Wykres 1: Izotermy rozpuszczalności w układzie trójskładnikowym (dla temperatury pokojowej oraz temperatury 50°C).

Podpis studenta:

Podpis opiekuna:

Data: