

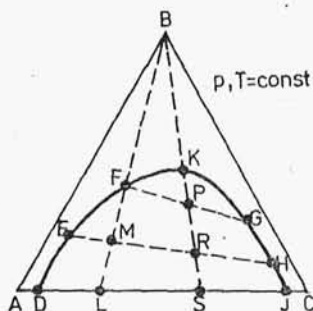
Określmy więc skład reprezentowany przez punkt O na rys.1.17. Przeprowadźmy trzy proste DJ, EH i GF równoległe do trzech boków trójkąta. Łatwo pokazać, że suma odcinków $EO + JO + GO$ równa jest bokowi trójkąta np. AB (skoro $EO = ED$, $JO = FO = BE$ i $GO = AD$, to $AD + ED + BE = AB$). Odcinki EO, JO i GO są więc miarą zawartości składników A, B i C w układzie.

Inny sposób określenia składu polega na przyjęciu za 100% wysokości trójkąta. Suma odległości od trzech krawędzi OK, OM i OL równa jest wysokości trójkąta. Zatem odcinki OK, OM i OL są również miarą zawartości poszczególnych składników w układzie.

Właściwości układów trzech cieczy, wykazujących ograniczoną, wzajemną mieszalność, zależą od właściwości czystych cieczy i od właściwości tworzonych przez nie układów dwuskładnikowych.

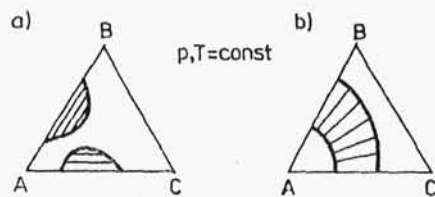
Wyróżniamy trzy zasadnicze typy układów trzech cieczy.

W układach pierwszego typu jedynie dwie cieczy wykazują ograniczoną mieszalność. Wykres równowagi tego typu przedstawia rys.1.18. Krzywa DKJ ograniczająca pole stężeń, w którym układ trójskładnikowy rozwarstwia się na dwie fazy ciekłe, zwana jest binodą. Tego typu układy tworzą: kwas etanowy (kwas octowy)-benzen-woda czy etanol-benzen-woda.



Rys.1.18

Drugi typ równowagi ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym występuje wówczas, gdy dwa układy dwuskładnikowe wykazują ograniczoną wzajemną rozpuszczalność. Na rys.1.19 przedstawiono przypadki równowag tego typu. Na przykład układ woda-etanol-cyjanek etylu tworzy

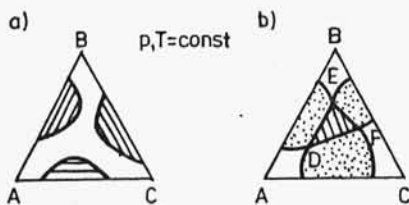


Rys.1.19

dwa pola o ograniczonej mieszalności, jak na rys.1.19a. Natomiast układ woda-fenol-anilina charakteryzuje się jednym polem o ograniczonej rozpuszczalności w postaci pasma - rys.1.19b. Podobnie jak w przy-

padku układów dwóch cieczy, wzajemna rozpuszczalność cieczy w układach trójskładnikowych zwiększa się na ogół ze wzrostem temperatury. Dlatego też oba charakterystyczne przypadki równowagi, przedstawione na rys.1.19, mogą się czasem odnosić do tego samego układu trzech cieczy, ale w różnych temperaturach.

W układzie trzeciego typu występują trzy układy dwuskładnikowe o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności. Równowagę



Rys.1.20

ciecz-ciecz w układzie tego typu przedstawia rys.1.20.

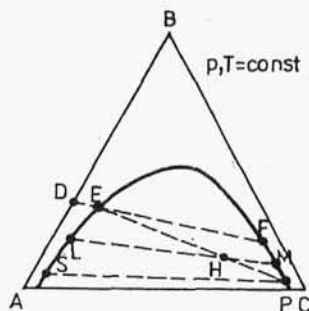
W układzie takim mogą w niższych temperaturach występować trzy fazy ciekłe (np. układ etanodiol-1,2, dekanol-1, nitrometan). Trzy fazy ciekłe, których skład jest określony

punktami D, E i F, występują wówczas, gdy skład mieszaniny wyjściowej jest wyznaczony punktem znajdującym się wewnątrz trójkąta DEF.

Obecnie rozważania ograniczymy do zbadania wpływu trzeciego składnika na wzajemną rozpuszczalność dwóch cieczy, które mieszają się w sposób ograniczony. Wzajemna rozpuszczalność takich cieczy znacznie wzrasta na skutek dodania trzeciego składnika, o ile dodawany składnik jest dobrze rozpuszczalny w obu badanych cieczach. Wróćmy zatem do rys.1.18 i prześledźmy wpływ dodatków trzeciego składnika na wzajemną rozpuszczalność dwóch pozostałych cieczy. Jeżeli sporządzimy roztwór reprezentowany przez punkt D ($x_A = \overline{DC}$, $x_C = \overline{AD}$) i J ($x_A = \overline{JC}$, $x_C = \overline{AJ}$), powstają roztwory nasycone C w A o składzie D i A w C o składzie J. Dodanie składnika B zwiększa wzajemną rozpuszczalność składników A i C. Jeżeli do roztworu o średnim składzie L dodamy tyle cieczy B, że średni skład roztworu będzie reprezentowany punktem M, to w równowadze znajdują się dwa roztwory nasycone o składach wyznaczonych przez punkty E i H. Ilości tych roztworów (faz) można określić z reguły dźwigni (równanie (1.29)). Przy dalszym dodawaniu składnika B, skład mieszaniny przedstawiony na trójkącie Gibbsa będzie się przesunął w kierunku wierzchołka B i będzie wtedy malała ilość

roztworu bogatszego w składnik C. W punkcie F układ stanie się jednorodny, przy czym ostatnia kropla znikającego roztworu bogatego w składnik C będzie miała skład reprezentowany przez punkt G. Współistniejące ze sobą roztwory połączone są tzw. cięciwami równowagi (np. EH, FG). Cięciwy zanikają w punkcie krytycznym K, w którym składy obu faz stają się identyczne. Roztwór będzie wówczas jednofazowy. Krzywa DKJ nie jest symetryczna, ponieważ rozpuszczalności A w C i C w A są różne.

Rozpatrzmy teraz proces przeciwny - przejście z układu homogenicznego w układ heterogeniczny (rys.1.21). Do roztworu powstałego przez zmieszanie składników A i B o składzie D dodajemy składnik C. Z chwilą osiągnięcia punktu E roztwór staje się nasycony w stosunku do C. Dodanie bardzo małej ilości składnika C powoduje zmętnienie roztworu wywołane pojawieniem się nowej fazy o składzie F. Jeśli dodamy tyle cieczy C, że skład całej mieszaniny będzie określony punktem H, to układ będzie składał się z dwóch roztworów nasyconych o składach L i M, a stosunek ilości tych faz będzie odpowiadał stosunkowi $\overline{MH}/\overline{HL}$ (reguła dźwigni). W końcu po osiągnięciu punktu P układ stanie się ponownie homogeniczny, przy czym ostatnia kropla znikającej fazy będzie miała skład S.



Rys.1.21

Wraz ze zmianą temperatury zmienia się wzajemna rozpuszczalność substancji i zmienia się także położenie krzywej binodalnej.

1.5. Równowaga ciecz-ciało stałe w układzie dwuskładnikowym

Rozpatrzmy równowagę ciecz-ciało stałe na wykresie fazowym.

Rysunek 1.22 przedstawia wykres fazowy dla czystego rozpuszczalnika (linia ciągła) i dla roztworu substancji niet-