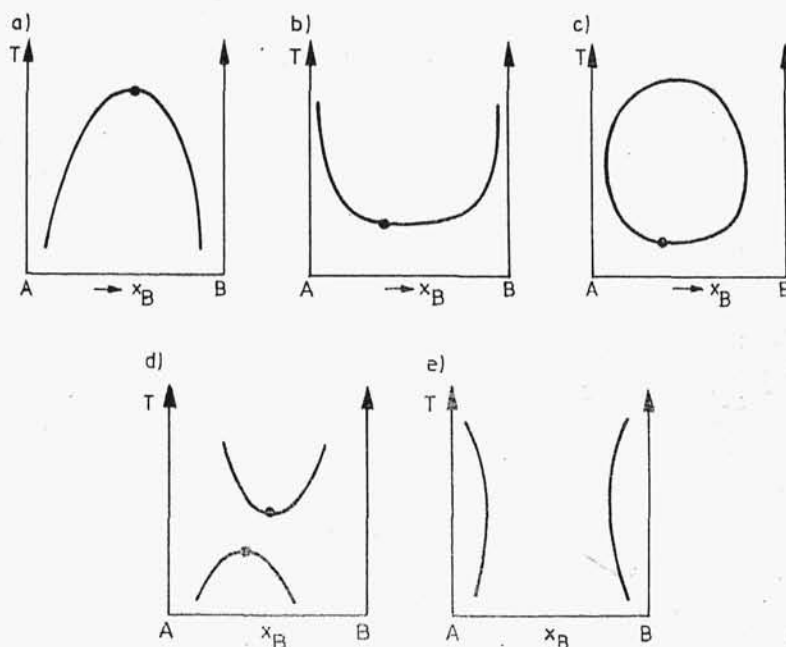


Podobnie zachowuje się heteroazeotrop, którego średni skład leży w łuzie mieszalności. Roztwór taki ogrzany do temperatury T_m wrze tworząc parę o składzie x_{az} (rys.1.13j). Wrzenie również przebiega w stałej temperaturze aż do momentu, gdy na skutek ciągłego usuwania pary zniknie jedna z faz ciekłych (x_1 lub x_2 , w zależności od składu roztworu wyjściowego).

1.3. Równowaga ciecz-ciecz w układzie dwuskładnikowym

Ciecze A i B mieszają się ze sobą w każdym stosunku wtedy, gdy oddziaływania A-A, B-B i A-B są takie same lub różnią się niewiele. Istnieją jednak przypadki ciekłych mieszanin dwuskładnikowych, w których oddziaływania między składnikami A-B są dużo mniejsze od oddziaływań A-A i B-B. Wtedy ciekłe składniki nie są całkowicie mieszalne, lecz tworzą w pewnym zakre-



Rys.1.14

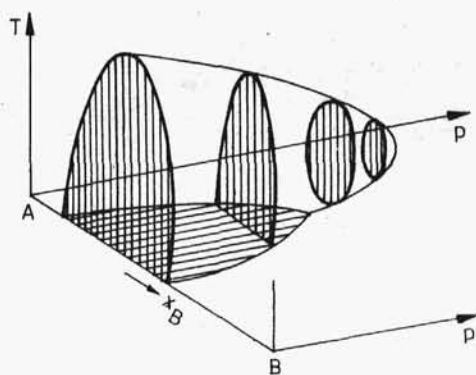
sie stężeń (nazywanym łuką mieszalności), dwie fazy ciekłe, z których każda jest nasyconym roztworem jednej cieczy w drugiej.

Doświadczalnie poznano pięć typów układów o ograniczonej mieszalności dwóch cieczy. Wykresy fazowe dla tych układów są przedstawione na rys.1.14.

Jak wynika z wykresu (rys.1.14a), ze wzrostem temperatury rozpuszczalność obu cieczy wzrasta i w określonej temperaturze tworzą one układ jednofazowy. Punkt współmieszalności jest równocześnie maksimum krzywej równowagi i nosi nazwę górnej krytycznej temperatury mieszalności k_g .

Istnieje wiele układów wykazujących górną krytyczną temperaturę mieszalności, np. tetrachlorometan-metanol, metanol-cykloheksan i cykloheksan-anilina. Znane są także układy (rys.1.14b), w których rozpuszczalność wzrasta ze spadkiem temperatury. Tak zachowują się układy: trietyloamina-woda oraz dietyloamina-woda. Punkt współmieszalności stanowi wówczas minimum krzywej rozpuszczalności i nazywany jest dolną krytyczną temperaturą mieszalności k_d .

Układem, dla którego ze wzrostem temperatury rozpuszczalność najpierw wzrasta, a potem maleje, jest roztwór olej mineralny-chlorodifluorometan (freon 22). Jego krzywa mieszalności jest przedstawiona na rys.1.14e.



Rys.1.15

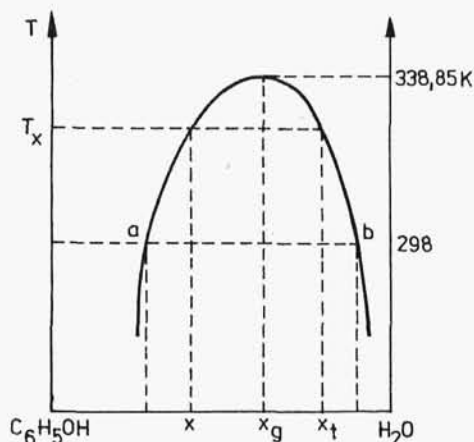
właściwość pod wysokimi ciśnieniami. Zmiana kształtu krzywych mieszalności ze zmianą ciśnienia jest przedstawiona na rys.1.15. Pod dostatecznie wysokimi ciśnieniami wszystkie układy miałyby prawdopodobnie zamknięte krzywe mieszalności.

Przeciwnie zachowują się mieszaniny nikotyna-woda i metylopiperydyna-woda, dla których ze wzrostem temperatury rozpuszczalność najpierw maleje, a potem wzrasta. Krzywa mieszalności tworzy wówczas zamknięty obszar przedstawiony na rys.1.14c.

Wiele układów wykazuje tę

Na rys.1.14d przedstawiono układ, którego górna krytyczna temperatura mieszalności jest niższa od dolnej. Przykładem takich układów są mieszaniny fosfor-siarka i benzen-siarka.

Do układów z górną krytyczną temperaturą mieszalności należy także roztwór fenol-woda, przedstawiony na rys.1.16. Jeżeli w temperaturze 298 K doda się do wody małą ilość fenolu, to fenol rozpuści się tworząc z wodą układ jednofazowy. Ale z chwilą osiągnięcia stężenia 8,8% wag. fenolu, mieszanina rozdziela się na dwie warstwy: górną stanowi nasycony roztwór fenolu w wodzie, a dolną nasycony roztwór wody w fenolu. Gdy w tej samej temperaturze do-



Rys.1.16

da się do fenolu 20% wag. wody, to tworzy się układ jednofazowy, ale z chwilą gdy zawartość wody przekroczy 29% wag., powstaje druga faza i roztwór również rozdziela się na dwie warstwy. Punkty określające składy roztworów nasyconych tworzą krzywą mieszalności. Punkty przecięcia izotermy z krzywą mieszalności wyznaczają składy równowagowe. Odcinek łączący te punkty, np. ab na rys.1.16, nazywamy linią wiążącą. Układ dwóch faz ciekłych w zadanej stałej temperaturze nie ma już żadnego stopnia swobody. Dlatego wszystkie mieszaniny, których składy sumaryczne odpowiadają punktom leżącym na linii wiążącej, złożone są z dwóch faz o składach a oraz b i różnią się tylko względnymi ilościami każdej fazy. Tak więc, mieszanina o składzie sumarycznym x rozpada się samorzutnie na dwie fazy o składzie a i b. Względne ilości każdej z tych faz są odwrotnie proporcjonalne do długości odcinków xb i ax (reguła dźwigni)

$$\frac{\text{ilość fazy o składzie a}}{\text{ilość fazy o składzie b}} = \frac{x \cdot b}{a \cdot x} \quad (1.29)$$

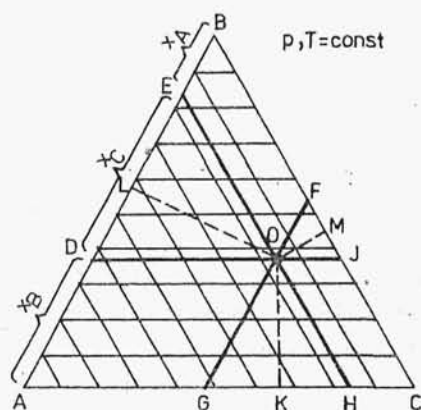
W miarę wzrostu temperatury rośnie wzajemna rozpuszczalność fenolu w wodzie i wody w fenolu. W temperaturze T_x znika

ostatnia kropla fazy o składzie x_t (rozpuszcza się w fazie o składzie x) i układ staje się jednofazowy.

Inaczej wygląda przejście z układu dwufazowego w układ jednofazowy roztworu o składzie x_g . W miarę wzrostu temperatury składki pozostających ze sobą w równowadze dwóch faz dążą do siebie i w temp. 338,85 K osiągają tę samą wartość, więc układ staje się jednofazowy.

1.4. Równowaga ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym

W celu przedstawienia na wykresie dwuwymiarowym równowagi fazowej w układzie trójskładnikowym należy założyć stałość ciśnienia i temperatury w układzie. Podczas graficznej analizy układów trójskładnikowych zwykle posługujemy się trójkątem Gibbsa (dotyczy to zarówno układów ciekłych, jak i stałych).



Rys.1.17

ułamki molowe) składnika A od zera na boku BC do 100% przy wierzchołku A. Podobnie zawartości procentowe składników B i C wyznaczone są przez odległości między dwoma bokami a odpowiednimi wierzchołkami. Korzystając z tych trzech skal można określić skład odpowiadający dowolnemu punktowi wewnątrz trójkąta.

Na rys.1.17 przedstawiono trójkąt stężeń Gibbsa, który jest trójkątem równobocznym o długości boku równej jeden (lub 100%). Wierzchołki trójkąta ABC oznaczają czyste składniki A, B i C. Boki BC, AB i CA odpowiadają składom trzech układów dwuskładnikowych. Bok leżący naprzeciw wierzchołka A odpowiada nieobecności składnika A. Natomiast linie równoległe do BC określają wzrastającą zawartość (procentowe lub