

SISTEM BINAR. ECHILIBRUL LICHID-LICHID

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea diagramei de faze lichid-lichid pentru sistemul fenol-apă și determinarea temperaturii critice de dizolvare.

2. NOȚIUNI TEORETICE

S-a constatat experimental că prin amestecarea a doi componenți în stare lichidă (la T și P fixate) nu se formează întotdeauna un sistem omogen (o singură fază). Pentru aceste sisteme se utilizează terminologia de miscibilitate (solubilitate) parțială a componenților, în sensul formării a două faze lichide în echilibru care conțin ambii componenți, dar diferă prin proporțiile acestora. Un caz limită este acela când fazele L_1 și L_2 conțin fiecare practic numai câte unul din componenți (nemiscibilitate).

Condițiile de echilibru între faze sunt:

$$T_{L_1} = T_{L_2} = T; P_{L_1} = P_{L_2} = P; \mu_i^{L_1} \left(T, P, X_i^{L_1} \right) = \mu_i^{L_2} \left(T, P, X_i^{L_2} \right); \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

(temperatura și presiunea în cele două faze sunt constante și egale și, respectiv, potențialele chimice ale celor 2 componenți sunt egale în cele două faze).

Variabilele care caracterizează starea de echilibru sunt $T, P, X_i^{L_1}, X_i^{L_2}$. Conform *legii fazelor*, pentru un sistem bifazic ($F = 2$) numărul gradelor de libertate al sistemului în starea de echilibru, l , este

$l = C - F + 2 = 2$ (numărul de parametri care pot fi modificați independent fără să se schimbe numărul de faze din sistem)

Deci, este necesară fixarea a două mărimi (de exemplu T și P) pentru a se obține un sistem determinat. Astfel variația temperaturii (la P constantă) atrage după sine și o modificare a compoziției fazelor. S-a constatat că pentru o serie de sisteme creșterea temperaturii determină micșorarea diferenței între compozițiile celor două faze, până la o valoare a acesteia denumită temperatură critică (T_C) la care sistemul devine monofazic. Reprezentarea grafică pentru diferite temperaturi a compoziției fazelor conduce la o curbă de echilibru (sau de solubilitate) a sistemului, care prezintă un punct de maxim în temperatură, denumit *punct critic superior*. Astfel de sisteme sunt denumite uzual sisteme cu *temperatură critică superioară* de dizolvare. Există și sisteme cu *temperatură critică inferioară* de dizolvare și, de asemenea, sisteme care prezintă un domeniu închis al celor 2 faze (prezintă atât punct critic superior, cât și punct critic inferior). În *Anexă* sunt prezentate exemple de

sisteme făcând parte din cele 3 categorii.

Un model simplu care descrie comportarea sistemelor cu temperatură critică superioară este modelul soluțiilor regulate conform căruia coeficienții de activitate ai componentelor sunt dați de expresiile

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = A(1 - X_1)^2 \quad (2)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = AX_1^2 \quad (3)$$

unde parametrul A se consideră constant. Potențialele chimice vor avea expresiile

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X_1 + A(1 - X_1)^2 \quad (4)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln(1 - X_1) + AX_1^2 \quad (5)$$

unde μ_1^0 și μ_2^0 sunt potențialele chimice standard ale componentelor puri. Introducând expresiile (4) și (5) în condițiile de echilibru (1), se obține

$$RT \ln X_1^{L_1} + A(1 - X_1^{L_1})^2 = RT \ln X_1^{L_2} + A(1 - X_1^{L_2})^2 \quad (6)$$

$$RT \ln(1 - X_1^{L_1}) + A(X_1^{L_1})^2 = RT \ln(1 - X_1^{L_2}) + A(X_1^{L_2})^2 \quad (7)$$

În cazul curbelor simetrice, $X_1^{L_2} = 1 - X_1^{L_1}$. Introducând condiția de simetrie în ecuația

(6)

$$RT \ln X_1^{L_1} + A(1 - X_1^{L_1})^2 = RT \ln(1 - X_1^{L_1}) + A(X_1^{L_1})^2 \quad (8)$$

$$\text{sau } A \left[(1 - X_1^{L_1})^2 - (X_1^{L_1})^2 \right] = RT \left[\ln(1 - X_1^{L_1}) - \ln X_1^{L_1} \right] \quad (9)$$

$$\text{Rezultă: } T = \frac{A}{R} \cdot \frac{1 - 2X_1^{L_1}}{\ln \left[\frac{(1 - X_1^{L_1})}{X_1^{L_1}} \right]} \quad \text{sau } T = \frac{A}{R} \cdot \frac{1 - 2X_1}{\ln \left[\frac{(1 - X_1)}{X_1} \right]} \quad (10)$$

Condiția ca un sistem binar să prezinte o singură fază lichidă (să fie stabil) este

$$\frac{\partial^2 \Delta^{am} G}{\partial X_1^2} \geq 0 \text{ la } T, P \text{ constante. Compoziția la care derivata devine egală cu zero reprezintă}$$

limita de stabilitate și corespunde unui punct de inflexiune al curbei $\Delta^{am}G(X_1)$.

În punctul critic $T = T_C$, $X_1 = (X_1)_C$ și cele două derivate ale funcției $\Delta^{am}G(X_1)$ se anulează, respectiv

$$\left(\frac{\partial \Delta^{am}G}{\partial X_1} \right)_C = 0 \quad (11)$$

și

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta^{am}G}{\partial X_1^2} \right)_C = 0 \quad (12)$$

Conform relației de definiție, $\Delta^{am}G = \sum_{i=1}^N X_i (\mu_i - \mu_i^0)$. Pentru modelul soluțiilor regulate,

se obține relația: $\Delta^{am}G = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + AX_1X_2$ (13)

Relațiile (11) și (12) conduc la

$$RT \ln \left(\frac{(X_1)_C}{1 - (X_1)_C} \right) + A(1 - 2(X_1)_C) = 0 \quad (14)$$

și, respectiv, $\frac{RT}{(X_1)_C(1 - (X_1)_C)} - 2A = 0$ (15)

Pentru temperatura critică se obține $T_C = \frac{2A(X_1)_C(1 - (X_1)_C)}{R}$ (16)

T_C are valoarea maximă când $X_1 = X_2 = 0,5$. Deci se poate calcula temperatura critică din valoarea parametrului A din modelul regular

$$T_C = \frac{A}{2R}. \quad (17)$$

Rezultă că ecuația (10) poate fi scrisă și sub forma:

$$T = 2 \cdot T_C \cdot \frac{1 - 2X_1}{\ln \left[\frac{1 - X_1}{X_1} \right]} \quad (18)$$

și reprezintă expresia curbei de solubilitate (echilibru) pentru modelul soluțiilor regulate. Concordanța cu datele experimentale nu este decât în puține cazuri satisfăcătoare, de aceea s-au propus modele mai complicate, ca de exemplu ecuațiile van Laar, NRTL, UNIQUAC etc.

Pentru determinarea punctului critic se aplică o metodă empirică numită metoda diametrului linear (formulată inițial de Cailletet la sfârșitul secolului 19 pentru a determina volumul critic pentru substanțe pure lichefiate). Conform acestei reguli, media aritmetică a

compozițiilor celor două faze în echilibru este o funcție liniară de temperatură, iar intersecția dreptei pe care se înscriu aceste valori medii cu curba de solubilitate corespunde temperaturii critice de dizolvare. Regula se verifică mai bine când compozițiile sunt exprimate în fracții de masă.

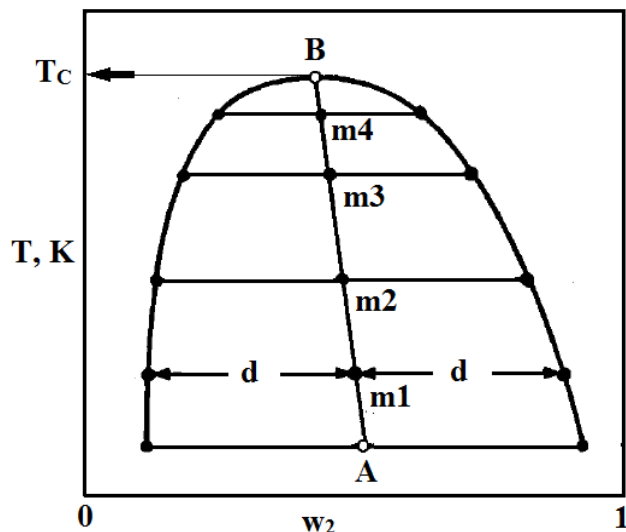


Fig. 1. Prezentarea schematică a regulii diametrului liniar.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- baie de apă termostatăă, eprubetă, agitator, termometru, stativ, apă distilată, fenol.

3.2. MOD DE LUCRU

Studiul experimental al miscibilității în sistemul apă (1) - fenol (2) se efectuează folosind o instalație de tipul celei schițate în fig. 2.

În eprubeta 1 se introduce un amestec fenol-apă de compoziție cunoscută (fenolul se cântărește, apa se introduce cu pipeta gradată). Se cântăresc o singură dată 5 g fenol și se adaugă treptat apa pentru a obține amestecuri de diferite compoziții:

Masă fenol (m_2), g	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Volum apă (v_1), mL	2	4	6	10	14	20	25	30	35

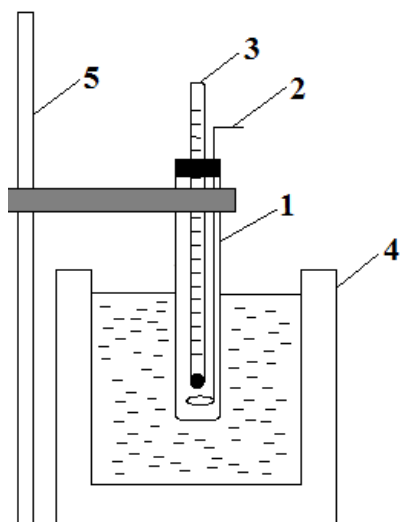


Fig. 2. Instalația experimentală (1 - eprubetă, 2 - agitator, 3 - termometru, 4 - baie de apă termostată, 5 - stativ)

Se introduce eprubeta în baia de apă termostată. Se încălzește încet pe baia de apă. Cu creșterea temperaturii, cele două faze care formează o emulsie, trec într-o singură fază lichidă omogenă, la o temperatură marcată prin dispariția opalescenței. Se notează temperatura la care opalescența dispăre (t_1). Prin răcirea sistemului și observarea temperaturii la care apare din nou a doua fază (t_2), se controlează temperatura de dizolvare a sistemului. Se ia media citirilor efectuate. În același mod se stabilește temperatura de dizolvare pentru celelalte amestecuri.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele experimentale se introduc într-un tabel de tipul:

m_2 , g	5	5	5	5	5	5	5	5	5
v_1 , mL	2	4	6	10	14	20	25	30	35
t_1 , °C									
t_2 , °C									
T , K [(t_1+t_2)/2+273]									
x_2									
w_2									

4.2. Calculul compoziției amestecurilor în fracții masice și molare ale fenolului:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{\rho_1 \cdot v_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad ; \quad w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{\rho_1 \cdot v_1 + m_2} ;$$

4.3. Se trasează curbele de solubilitate, reprezentând pe ordonată temperatura absolută, iar pe abscisă compoziția exprimată ca fracție masică și, respectiv, ca fracție molară.

4.4. Se trasează diametrul liniar și se estimează temperatura critică și compoziția critică.

4.5. Utilizând valoarea T_C determinată la punctul 4, se calculează cu ecuația (18) curba de solubilitate corespunzând modelului soluțiilor regulate. Datele se asează în tabelul de mai jos:

X_1	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,499	0,6	0,7	0,8	0,9	0,99
T, K											

Această curbă teoretică se reprezintă pe același grafic cu curba de solubilitate T- x_2 de la punctul 3, determinată experimental.

Date din literatură

$$M_1 = M_{H_2O} = 18,03 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_1 = \rho_{H_2O} = 0,9982 \text{ g/cm}^3$$

$$M_2 = M_{fenol} = 94,11 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_2 = \rho_{fenol} = 1,070 \text{ g/cm}^3$$

5. ÎNTREBĂRI

Folosind curbele de solubilitate construite la pct. 3, să se răspundă la următoarele întrebări:

5.1. În două eprubete se află amestecuri fenol-apă cu concentrația în fenol de 0,3 și, respectiv, 0,65 (fracții masice) la temperatura de 70 °C. Dacă cele două eprubete sunt răcite în egală măsură, în care dintre ele se observă mai întâi apariția opalescenței?

5.2. Care sunt compozițiile fazelor în echilibru și în ce cantități se găsesc dacă un amestec format din 5 g fenol și 5 g apă se încălzește până la temperatura de 45 °C?

Anexa

Sisteme cu temperatura critică superioară de dizolvare la presiune atmosferică

SISTEMUL	Temp. Superioară, °C
Metanol + Tetracloretilena	10
Metanol + n-Pentan	14,75
Metanol + n-Hexan	33
Metanol + n-Heptan	51,5
Metanol + iso-Octan	42,5
Hexan + Nitrobenzen	19

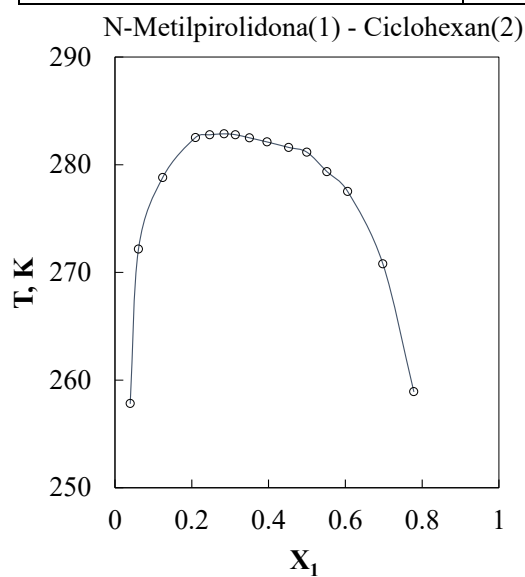


Diagrama de faze lichid-lichid pentru sistemul N-metilpirolidona - Ciclohexan (date exp. ref. [2])

b) Sisteme cu temperatură critică inferioară de dizolvare:

SISTEMUL	Temp. Inferioară, °C
Dietilamină + Apă	143
Trimetilamină + Apă	18,5
CO ₂ + o-Nitrofenol	23
I ₂ + Metilpiperidină	48

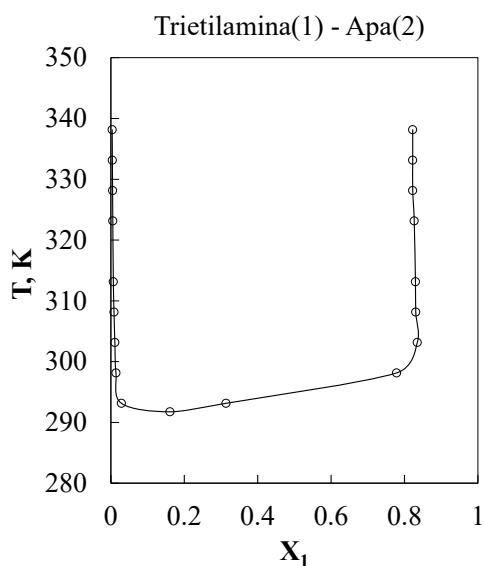


Diagrama de faze lichid-lichid pentru sistemul Trietilamină - Apă (date exp. ref. [3])

c) Sisteme cu temperatură critică inferioară și superioară de dizolvare:

SISTEMUL	Temp. inferioară, °C	Temp. Superioară, °C
Tetrahidrofuran + Apă	72	137
Nicotină + Apă	60.8	208
2-Metilpiperidină + Apă	79	227
3-Metilpiperidină + Apă	57	235
4-Metilpiperidină + Apă	86	189
Glicerina + m-Toluidină	6,7	120

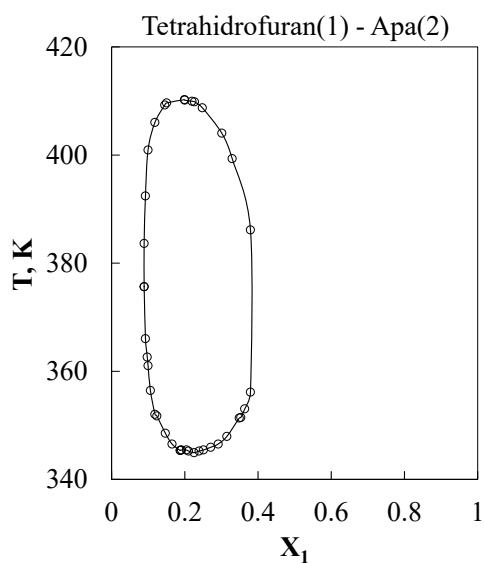


Diagrama de faze lichid-lichid pentru sistemul Tetrahidrofuran - Apă (date exp. ref. [4]).