

SISTEM TERNAR. CURBA DE ECHILIBRU LICHID-LICHID

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea curbei de echilibru lichid-lichid pentru sistemul ternar apă-acetat de etil-alcool etilic.

2. NOȚIUNI TEORETICE

În cazul sistemelor lichide formate din doi componenți la temperatură (T) și presiune (P) constante se observă practic următoarele situații:

- componenții sistemului sunt total miscibili, sistemul constituind o singură fază (o soluție, un sistem omogen), de exemplu sistemul binar apă-etanol.

- componenții sistemului sunt total nemiscibili (ex. Hg-apă), acesta fiind format din două faze lichide pure.

- componenții sistemului sunt parțial miscibili (ex. anilină-apă), sistemul fiind format din două faze lichide (soluții) de compoziții diferite. Termodinamic se vorbește despre echilibrul lichid-lichid (L-L).

În sisteme ternare se pot întâlni de asemenea, echilibre L-L, în general determinate de caracteristicile celor trei binare corespunzând sistemului format din trei componenți.

Studiul diagramelor de echilibru L-L al sistemelor formate din trei sau mai mulți componenți sunt deosebit de importante din punct de vedere practic, întrucât numeroase amestecuri de substanțe organice, aliaje, soluții de săruri, săruri topite, silicați topiți, zguri metalurgice aparțin acestei categorii de sisteme.

Un sistem ternar de componenți A, B și C se reprezintă într-o diagramă triunghiulară, ca în fig. 1.

Vârfurile triunghiului echilateral ABC reprezintă componenții puri. Un punct oarecare de pe una din laturi indică prezența în amestec a celor doi componenți adiacenți și lipsa celui de al treilea. Astfel, punctul de pe latura BC indică lipsa substanței A și dă compoziția amestecului în B și C. Un sistem ternar este reprezentat printr-un punct din interiorul triunghiului. Compoziția punctului P în A, B și C este dată respectiv de distanțele Pa, Pb, Pc. Astfel, toate punctele ce se găsesc pe dreapta AX, ce unește vârful A cu latura opusă, reprezintă un sistem alcătuit dintr-un raport constant de substanțe B și C și cantități variabile de substanță A. Pe o paralelă la una din laturi, de exemplu YZ, se găsesc toate sistemele cu conținut constant de B și compoziție variabilă de A și C.

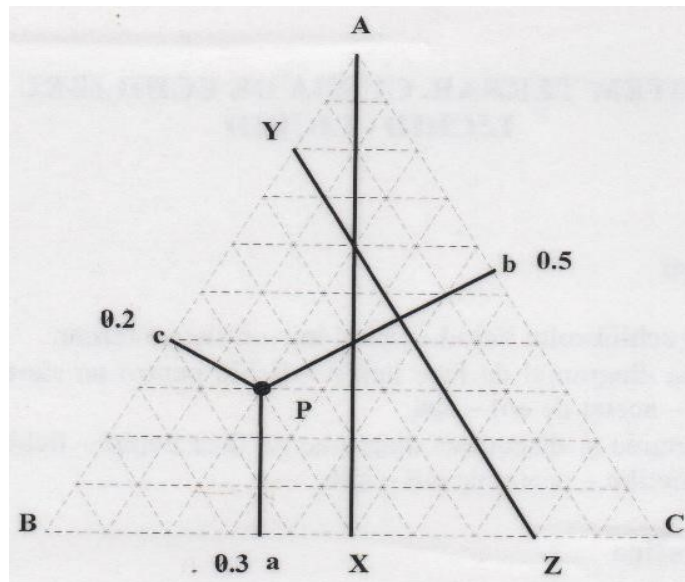


Fig. 1. Determinarea compoziției unui amestec ternar

Să considerăm un sistem ternar în care lichidul A este complet miscibil cu lichidele B și C, acestea din urmă fiind între ele numai parțial miscibile (exemple de sisteme de acest tip: acid acetic-cloroform-apă, alcool-acetat de etil-apă, alcool-benzen-apă). Dacă presupunem sistemul alcătuit din cele două lichide parțial miscibile B și C, la echilibru (P și T constante) compozițiile celor două straturi conjugate vor fi reprezentate de punctele b și c .

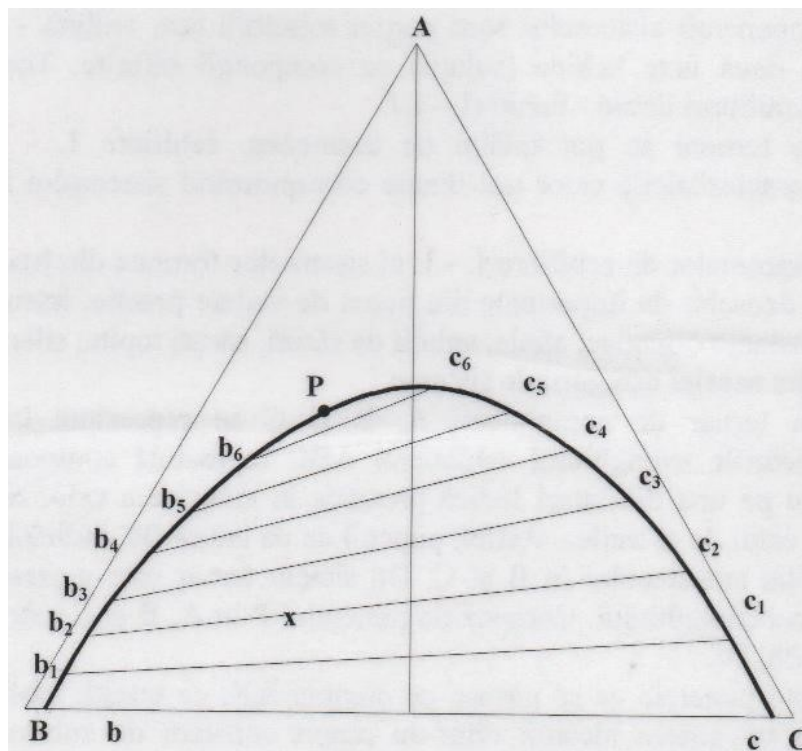


Fig. 2. Curba de echilibru a unui amestec ternar

Adăugând acestui sistem substanța A care este complet miscibilă cu B și C, aceasta se va distribui între cele două straturi, obținându-se soluții ternare conjugate. Compozițiile celor două soluții vor fi date de punctele b și c din interiorul triunghiului.

Adăugând progresiv substanța A în cele două straturi, se vor dizolva cantități mai mari din acest component, crescând totodată și solubilitatea reciprocă a celor două lichide B și C. Compoziția celor două straturi devine mai asemănătoare pe măsură ce se adaugă A, iar în punctul P cele două soluții conjugate au aceeași compoziție, P fiind denumit punct critic. Curba bPc care reprezintă compoziția soluțiilor conjugate se numește curbă binodală (conodă). Punctul de maxim al acestei curbe M, ar coincide cu P dacă componentul A s-ar distribui egal între cele două straturi. Deasupra curbei bPc, sistemul constă dintr-o singură fază lichidă și pentru a-l defini (temperatura și presiunea fiind constante) trebuie indicate concentrațiile a doi componenți. Sub curba bPc, sistemul constă din două faze lichide în echilibru și la temperatură și presiune constantă, are un singur grad de libertate, astfel încât este suficientă indicarea unui termen de concentrație pentru a defini complet sistemul.

Un amestec de compoziție globală X, va fi alcătuit, potrivit diagramei, din două faze lichide de compoziție b_2 și c_2 . Cantitățile din cele două faze sunt date, conform regulii pârgheii, de raportul X_{c_2}/X_{b_2} .

Echilibrul lichid-lichid în sistemul alcool etilic-acetat de etil-apă, ca de altfel orice echilibru de faze într-un sistem multicomponent, este descris de un model matematic cuprinzând condițiile de staționaritate ale potențialului termodinamic total al sistemului (condițiile necesare de echilibru) și condițiile de normare pentru fracțiile molare ale componenților în cele două faze. Astfel, notând cu exponenții ' și '' cele două faze în echilibru și cu indicii 1, 2 și 3, respectiv apa, alcoolul etilic și acetatul de etil, avem următorul sistem de ecuații:

- Condițiile de echilibru în raport cu transferul de masă:

$$\begin{aligned}\mu_1'(T', P', x_1', x_2', x_3') &= \mu_1''(T'', P'', x_1'', x_2'', x_3'') \\ \mu_2'(T', P', x_1', x_2', x_3') &= \mu_2''(T'', P'', x_1'', x_2'', x_3'') \\ \mu_3'(T', P', x_1', x_2', x_3') &= \mu_3''(T'', P'', x_1'', x_2'', x_3'')\end{aligned}\tag{1a}$$

- Condiția de echilibru termic:

$$T' = T''\tag{1b}$$

- Condiția de echilibru mecanic:

$$P' = P''\tag{1c}$$

- Condițiile de normare pentru fracțiile molare:

$$\begin{aligned}x_1' + x_2' + x_3' &= 1 \\x_1'' + x_2'' + x_3'' &= 1\end{aligned}\tag{1d}$$

Introducând ecuațiile (1b) și (1c) în sistemul (1a) și ținând seama de ecuațiile (1d), rezultă în final:

$$\begin{aligned}\mu_1'(T', P', x_1', x_2') &= \mu_1''(T'', P'', x_1'', x_2'') \\ \mu_2'(T', P', x_1', x_2') &= \mu_2''(T'', P'', x_1'', x_2'') \\ \mu_3'(T', P', x_1', x_2') &= \mu_3''(T'', P'', x_1'', x_2'')\end{aligned}\tag{2}$$

Sistemul (2) este un sistem de trei ecuații cu patru necunoscute: fracțiile molare ale apei și etanolului (componenții 1, respectiv 2) din fiecare fază. Eliminând, de exemplu, x_1'' și x_2'' între cele trei ecuații care compun sistemul, se obține ecuația unei curbe în coordonate (x_1', x_2') , care reprezintă chiar curba de echilibru descrisă mai sus. Pe de altă parte însă, fixând o valoare pentru una din fracțiile molare, de exemplu x_1' , sistemul (2) are soluție unică în x_2', x_1'' și x_2'' . În felul acesta, se obțin serii de perechi $\{(x_1', x_2'), (x_1'', x_2'')\}$, fiecare serie descriind în mod unic starea de echilibru a unui amestec de acetat de etil, apă și etanol, situat în domeniul bifazic al diagramei. Fiecare din aceste perechi reprezintă un punct pe curba de echilibru, astfel încât aceasta se structurează în două ramuri, fiecare fiind asociată cu una din fazele în echilibru.

Determinarea curbei de solubilitate alcool etilic-acetat de etil-apă

Dacă sistemului format din două substanțe nemiscibile, apa și acetatul de etil, i se adaugă o a treia, (alcool etilic), solubilă în fiecare dintre ele, acestea pot deveni reciproc solubile. Cantitatea de alcool etilic adăugat amestecului acetat de etil-apă pentru a se obține un sistem omogen (o fază) este determinată de curba de echilibru L-L. Cu ajutorul diagramei triunghiulare se pot determina compozițiile (la temperatură și presiune constantă) la care cele trei substanțe constituie un sistem alcătuit din două faze sau un sistem omogen (o fază).

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- 3 biurete de 25 mL, vas Erlenmayer de 50 mL, apă distilată, acetat de etil și alcool etilic.

3.2. MOD DE LUCRU

- a) Cu o biuretă se introduc într-un vas Erlenmayer 10 mL acetat de etil, se adaugă apoi dintr-o altă biuretă 0,5 mL apă distilată și se lasă să picure etanol până când, după agitare, se obține o soluție limpede care este saturată în cei doi componenți. Se citește volumul de etanol adăugat. La lichidul astfel obținut se adaugă încă 0,5 mL apă distilată, se agită și se reîncepe picurarea de etanol până când aspectul devine omogen. Se citește numărul de mL de etanol adăugați. Se adaugă câte 1 mL apă distilată (de 6 ori) și se repetă operația, apoi se adaugă succesiv câte 2 mL apă distilată (până când se ajunge la o compoziție de 15 mL apă distilată și 10 mL acetat de etil; de fiecare dată se adaugă etanol până la omogenizarea amestecului, notându-se de fiecare dată volumul de alcool etilic adăugat).
- b) Se introduc cu o biuretă 10 mL apă distilată și se adaugă, **în picături**, acetat de etil, până la obținerea unui sistem neomogen (existența a două faze) și se citește numărul de mL de acetat de etil adăugați.
- c) Se introduc cu o biuretă 10 mL acetat de etil și se adaugă, **în picături**, apă, până la obținerea unui sistem neomogen (existența a două faze) și se citește numărul de mL de apă adăugați.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. crt	V_{acetat} , (mL)	$V_{\text{apă}}$, (mL)	V_{alcool} , (mL)	Acetat (% mol)	Apă (% mol)	Alcool (% mol)
1.	10	0,5				
2.	10	1,0				
3.	10	2				
4.	10	3				
5.	10	4				
6.	10	5				
7.	10	6				
8.	10	7				
9.	10	9				
10.	10	11				
11.	10	13				
12.	10	15				
13.		10	0			
14.	10		0			

4.2. Considerând volumele aditive (volumele sunt măsurate pentru substanțele pure înainte de amestecare), se calculează pentru fiecare caz compoziția celor trei componenți, exprimată în procente molare

$$(\%mol)_i = x_i \cdot 100; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\frac{\rho_i \cdot V_i}{M_i}}{\sum_i \frac{\rho_i \cdot V_i}{M_i}};$$

4.3. Se figurează pe o diagramă triunghiulară curba de echilibru lichid-lichid prin punctele determinate experimental.

Date din literatură

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

$$M_{CH_3COC_2H_5} = 88,11 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_{CH_3COC_2H_5} = 0,8970 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{C_2H_5OH} = 46,07 \text{ g/mol} \quad ; \quad \rho_{C_2H_5OH} = 0,7890 \text{ g/cm}^3$$