

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

Кафедра физической и коллоидной химии

А.М. Скворцов, В.И. Кучук,
А.В. Москвин, Л.В. Шихеева,
Л.А. Бахолдина, К.И. Евстратова

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2007

УДК 541.1
Ф 16

Рецензенты:

Зав. лаборатории ИпрМаш РАН
проф., д-р физ.-мат. наук *С.А. Кукушкин*,
проф. СПбГТИ (ТУ) д-р хим. наук *В.И. Зарембо*.

Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах : учебное пособие. — СПб.: Изд-во СПХФА, 2007. — 60 с.

Учебное пособие предназначено для студентов фармацевтических вузов и фармацевтических специальностей медицинских вузов; содержит краткие теоретические сведения и лабораторный практикум по разделу физической химии «Фазовые равновесия». Настоящее пособие является переработанным и дополненным вариантом учебного пособия «Фазовые равновесия и экстракция», изданным в 2006 г.

Составители:

А.М. Скворцов, В.И. Кучук, А.В. Москвин,
Л.В. Шихеева, Л.А. Бахолдина, К.И. Евстратова

Рекомендовано к изданию решением Проблемной учебно-методической комиссией Департамента фармацевтической деятельности обеспечения благополучия человека, науки и образования

ISBN 5-8085-0174-1

© Санкт-Петербургская государственная
химико-фармацевтическая академия, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фазовые равновесия составляют особую область физической химии и имеют не только теоретическое значение, но и играют чрезвычайно большую роль в процессах приготовления лекарственных средств, начиная от синтеза субстанции лекарственного вещества, его выделения и очистки и кончая изготовлением лекарственной формы. В этом разделе физической химии приходится постоянно пользоваться такими понятиями как гомогенная и гетерогенная система, фаза, компонент, общий состав системы и состав фаз, фазовая диаграмма. Уже этот краткий перечень говорит о необходимости начинать изучение фазовых равновесий с изучения терминологии.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских вузов и призвано помочь им в практическом освоении теоретических знаний, полученных на лекциях, посвященных фазовым равновесиям, методам их исследования и применению, читаемых в соответствии с рабочей программой на кафедре физической и коллоидной химии.

В пособии представлены краткие теоретические пояснения, описание методик проведения пяти лабораторных работ, которые необходимы для начального приобретения студентами навыков экспериментальной работы в лаборатории физической химии при изучении таких равновесий как жидкость—пар, жидкость—жидкость, жидкость—твердое вещество. В приложении приведено описание приборов и установок, используемых при выполнении работ.

Выполнение предлагаемых лабораторных работ позволит студентам ближе познакомиться с такими широко применяемыми процессами как кипение и конденсация пара, растворение и расслаивание жидкостей, плавление и кристаллизация, экстракция.

В описание каждой лабораторной работы включены также список литературы и вопросы для самопроверки.

Описание работы 6 составлено канд. хим. наук, доц. В.И. Кучук и канд. хим. наук, доц. Л.В. Шихеевой, работы 7 — канд. хим. наук, доц. В. И. Кучук и канд. хим. наук, ст. преп. Л.А. Бахолдиной, работы 8 — д-ром физ.-мат. наук, проф. А.М. Скворцовым и канд. хим. наук, ст. преп. Л.А. Бахолдиной, работ 9—10 — д-ром физ.-мат. наук, проф. А.М. Скворцовым и д.х.н., проф. А.В. Москвиным под общей редакцией д-ра физ.-мат. наук, проф. А.М. Скворцова. Работы 6—8 являются развитием работ, составленных д.х.н., проф. К.И. Евстратовой.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ СМЕСИ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ. РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

Задачи работы

Определить температуры кипения жидких смесей бензол-хлороформ, ацетон-хлороформ или бензол-ацетон; определить составы этих жидких смесей и составы пара, находящегося в равновесии с жидкостью при ее кипении; построить диаграмму «температура кипения–состав» при постоянном давлении.

Теоретическое пояснение

Жидкости, которые смешиваются между собой в любых соотношениях, называются *неограниченно смешивающимися*. Смесей таких жидкостей встречаются в технологических процессах перегонки, ректификации, в которых эти смеси подвергаются разделению.

В зависимости от температуры и состава неограниченно смешивающихся жидкостей могут образовываться системы, содержащие разное число фаз различной природы. Для описания их возможных состояний используют *диаграммы состояния*.

Диаграммой состояния называют графическое изображение областей стабильности различных фаз системы. Каждая точка на диаграмме соответствует какому-либо состоянию системы с определенным составом и температурой. Точку на диаграмме называют *фигуративной точкой*.

Диаграмма кипения — частный случай диаграммы состояния. Диаграмма кипения (рис. 6.1) содержит две кривые — линию жидкости и линию пара, построенные при постоянном давлении. Нижняя линия (*линия жидкости*) показывает зависимость температуры кипения жидкой смеси от ее состава. Верхняя линия (*линия пара*) показывает зависимость температуры конденсации насыщенного пара от состава паровой смеси.

Рассмотрим диаграмму кипения на примере смеси бензол-толуол (рис. 6.1). По оси абсцисс отложен состав системы, выраженный в массовых процентах бензола w . Массовый процент толуола равен $(100 - w)$. Общая масса системы считается заданной и постоянной, поэтому при увеличении доли бензола доля толуола уменьшается.

По оси ординат отложена температура. Температура кипения чистого толуола обозначена на диаграмме, как t_T . Температура кипения чистого бензола обозначена t_B .

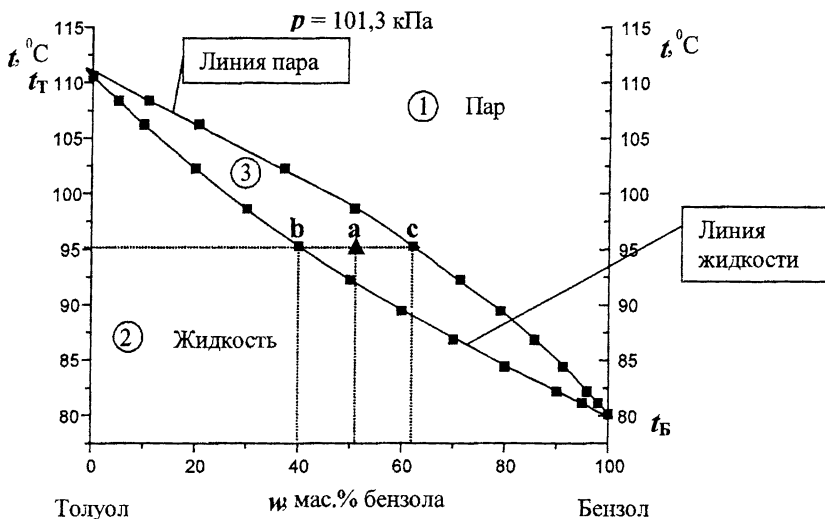


Рис. 6.1. Диаграмма кипения смеси бензола и толуола.

Линии жидкости и пара делят диаграмму на три поля:

Поле (1) — область пара. В этой области существует только одна фаза — насыщенный пар. В каждой точке этой области плотность системы и другие физические характеристики одинаковы, поэтому эта область называется гомогенной.

Поле (2) — область жидкости. В этой области существует тоже только одна фаза, но эта фаза — жидкость. Область жидкости — тоже гомогенная область.

Поле (3) — область сосуществования кипящей жидкой смеси и равновесного с ней пара. Здесь сосуществуют две фазы. Это гетерогенная область.

Рассмотрим состояние системы, заданное фигуративной точкой а на диаграмме. Общий (валовый) состав системы: 51 мас.% бензола и 49 мас.% толуола. При нагревании системы с постоянным составом, ее фигуративная точка движется вертикально на фазовой диаграмме. Точка а находится в гетерогенной области (3), где существуют в равновесии жидкость и насыщенный пар. В гетерогенной области составы жидкости и находящегося с ней в равновесии пара не совпадают с общим составом.

Для определения составов жидкости и находящегося с ней в равновесии пара, надо провести ноду. Нода — это отрезок изотермы **bc** в двухфазной области диаграммы. Пересечение ноды с линией жидкости (точка **b**) определяет состав жидкой фазы: 40 мас.% бензола и 60 мас.% толуола. Пересечение ноды с линией пара (точка **c**) определяет состав паровой фазы: 62 мас.% бензола и 38 мас.% толуола. Как видно, при кипении в двухфазной области пар обогащается легкокипящим бензолом. Этот факт находится в соответствии с первым законом Коновалова, согласно которому пар обогащается (по сравнению с жидкостью) легкокипящим компонентом.

Диаграмма кипения позволяет также найти весовое соотношение между жидкой и паровой фазами с помощью «правила рычага». В качестве «рычага» используют ноду с опорой в точке **a**. Отрезки **ab** и **ac** образуют плечи этого рычага. На плечо рычага **ab** в точке **b** (в точке пересечения ноды с линией жидкости) действует масса жидкой фазы $m_{\text{жидк}}$, а на плечо **ac** в точке **c** (в точке пересечения ноды с линией пара) действует масса пара $m_{\text{пар}}$. Согласно правилу рычага, произведение массы жидкой фазы на плечо, соединяющее точку опоры **a** с линией жидкости, равно произведению массы пара на плечо, соединяющее точку **a** с линией пара:

$$m_{\text{жидк}} \cdot ab = m_{\text{пар}} \cdot ac \quad (6.1)$$

Если известна общая масса системы m , то, используя правило рычага, можно определить массы сосуществующих фаз. Выразим массу пара через общую массу системы и массу жидкости: $m_{\text{пар}} = m - m_{\text{жидк}}$. Правило рычага в этом случае можно преобразовать к виду (6.2)

$$\frac{m_{\text{жидк}}}{100 - m_{\text{жидк}}} = \frac{ac}{ab} \quad (6.2)$$

Определив по диаграмме размер отрезков **ab** и **ac**, можно найти массу жидкости $m_{\text{жидк}}$, а затем и массу пара $m_{\text{пар}}$ в двухфазной области. *Правило рычага имеет смысл использовать только в двухфазной области.*

Пусть в предложенном примере масса всей системы $m = 100$ г, длина **bc** равна ($62 - 40 = 22$), длина **ab** равна ($51 - 40 = 11$) и длина **ac** ($62 - 51 = 11$). Тогда, согласно (6.2):

$$\frac{m_{\text{жидк}}}{100 - m_{\text{жидк}}} = \frac{ac}{ab} = \frac{62-51}{51-40} = \frac{11}{11} = 1 \quad (6.3)$$

$$m_{\text{жидк}} = 50 \text{ г}, m_{\text{пара}} = 50 \text{ г}$$

Диаграмма кипения позволяет описать процесс простой перегонки жидкости. Для примера рассмотрим простую перегонку смеси с валовым составом $w = 40$ мас.% бензола и 60 мас.% толуола. При нагревании такой жидкости до $t = 95$ °С (точка **b** на *рис. 6.1*), образуется пар, обогащенный по сравнению с жидкостью, бензолом (точка **c**). Если пар отвести из системы, то с паром уйдет больше бензола, чем толуола, и в системе останется жидкость, обедненная бензолом. Оставшаяся жидкость будет кипеть уже при более высокой температуре. При ее кипении вновь возникнет пар, обогащенный по сравнению с ней, бензолом. Отвод пара вновь оставит в системе жидкость, обедненную бензолом (следовательно, обогащенную толуолом). Продолжая этот процесс, постепенно можно получить в жидкой фазе только чистый толуол (точка t_c). Описанный процесс и является сущностью простой перегонки, с помощью которой из раствора можно выделить в чистом виде трудно кипящий компонент.

Изображенная на *рис. 6.1* диаграмма кипения описывает *идеальные растворы*. Идеальными называются растворы, в которых энергия взаимодействия между разнородными молекулами А-В и между однородными молекулами А-А, В-В одинакова. Тепловой эффект образованием идеального раствора путем смешивания жидкостей А и В равен нулю.

Свойства реальных жидких смесей в большей или меньшей степени отклоняются от идеальных. Если энергия связи А-В меньше, чем полусумма энергий взаимодействия А-А и В-В, то молекулы А и В переходят из жидкой смеси в паровую фазу легче, чем молекулы идеальной смеси (температура кипения системы понижается). Соответственно, линия пара и линия жидкости «прогнутся» вниз, и диаграмма кипения смеси приобретает вид, показанный на *рис. 6.2,а*. Напротив, если при взаимодействии А-В образуются более прочные связи, чем при взаимодействиях А-А и В-В, то молекулы смеси сильнее удерживаются в жидкой фазе нежели молекулы чистого вещества. Переход из жидкой смеси в паровую фазу оказывается затрудненным, и диаграмма выгибается вверх и имеет вид, показанный на *рис. 6.2,б*.

Нередки случаи, когда отклонения систем от идеальности столь велики, что на диаграммах кипения появляется минимум (*рис. 6.2,в*) или максимум (*рис. 6.2,г*). В точке максимума (или минимума) линии пара и жидкости соприкасаются (второй закон Коновалова). Состав смеси, отвечающий минимуму (или максимуму) на диаграмме кипения называют *азеотропным* (нераздельнокипящим). При кипении азеотропной смеси состав жидкой и находящейся с ней в равновесии насыщенной паровой фаз одинаков, как и при кипении индивидуальных веществ. Поэтому долгое время ошибочно полагали, что азеотропная смесь представляет собой некоторое новое химическое вещество.

Азеотропную смесь невозможно разделить на компоненты простой перегонкой. Для разделения азеотропов проводят перегонку азеотропной смеси с добавлением третьего компонента или осуществляют перегонку азеотропной смеси при другом давлении, поскольку при изменении давления азеотропная точка смещается. Последний способ используют в промышленности при разделении азеотропов в ректификационных колоннах.

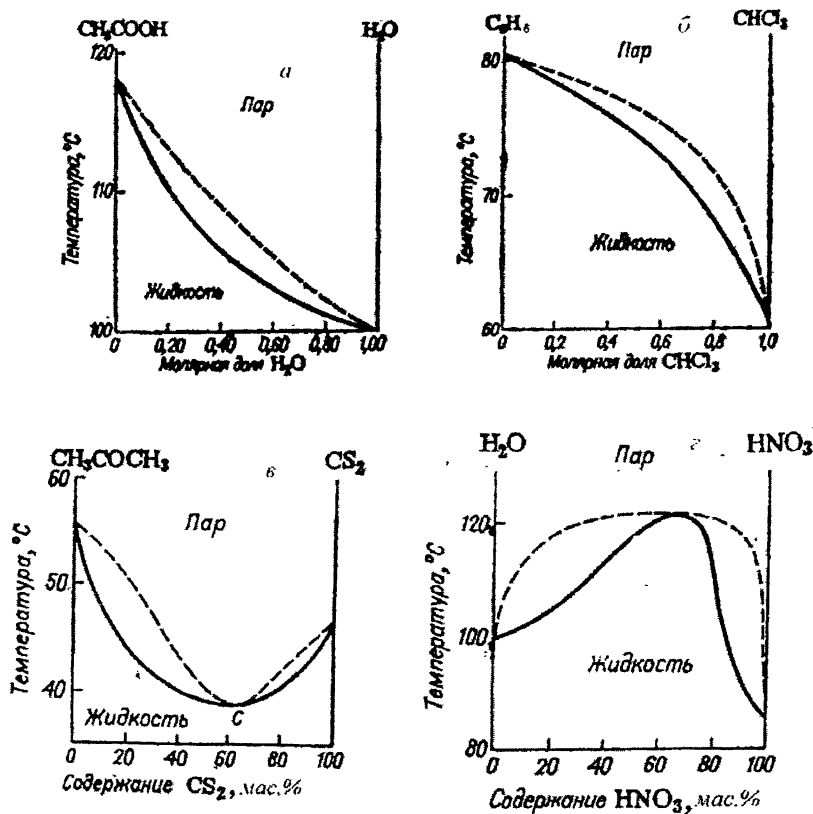


Рис. 6.2. Диаграммы кипения неидеальных систем, в которых гетероконтакты А-В энергетически невыгодны (а) и в которых гетероконтакты А-В предпочтительнее, выгоднее контактов между одинаковыми молекулами А-А и В-В (б), а также примеры диаграмм с азеотропными точками (в) — (г)

Теоретический расчет диаграммы кипения

Диаграммы кипения неидеальных систем можно построить только по экспериментальным данным. Однако для идеальных систем, т. е. для

систем, компоненты которых при смешении дают идеальные растворы, диаграмму кипения можно рассчитать теоретически. Для этого используют законы Рауля и Дальтона, связывающим *парциальное давление* (т. е. давление, обусловленное парами данного компонента) с мольной долей компонента в жидкой и паровой фазах:

Согласно закону Рауля *парциальное давление компонента в паре над раствором (P_i) равно произведению давления этого компонента над жидкостью из чистого компонента (P_i^*), умноженное на мольную долю его в данном растворе (x_i):*

$$P_i = P_i^* x_i \quad (6.4)$$

Согласно закону Дальтона *парциальное давление компонента в паре (P_i) равно произведению общего давления паров ($P_{\text{общ}}$) на мольную долю (y_i) компонента в паровой фазе:*

$$P_i = P_{\text{общ}} y_i \quad (6.5)$$

В случае бинарной смеси, состоящей из компонентов А и В, можно получить уравнения, связывающие мольные доли компонентов в паре и растворе с давлениями паров чистых компонентов (P_i^*), и общим давлением в системе ($P_{\text{общ}}$). Для построения диаграммы достаточно рассчитать мольные доли только одного вещества, например В.

Мольную долю компонента В в жидкости найдем следующим образом:

$P_{\text{общ}} = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^* (1 - x_B) + P_B^* x_B$, следовательно:

$$x_B = \frac{P_{\text{общ}} - P_A^*}{P_B^* - P_A^*} \quad (6.6)$$

Если известна доля компонента В в жидкой фазе (x_B), то легко рассчитать его долю в паровой фазе, согласно уравнениям (6.4) и (6.5): $P_B = P_{\text{общ}} y_B = P_B^* x_B$. Тогда:

$$y_B = \frac{P_B^* x_B}{P_{\text{общ}}} \quad (6.7)$$

Следует помнить, что *температурой кипения называется температура, при которой давление паров в системе равно внешнему давлению*. В случае, когда диаграмма кипения рассматривается при стандартном давлении ($P_{\text{внешнее}} = 101,33$ кПа) для достижения температуры кипения давление паров также должно достигнуть величины внешнего давления, т. е. $P_{\text{общ}} = 101,33$ кПа.

Расчет давления паров чистых компонентов (P_i^*) при различных температурах легко провести, используя уравнения Клайперона-Клаузиуса для

равновесия жидкость-пар или табличные данные. Для систем ацетон-бензол, хлороформ-бензол и ацетон-хлороформ давления паров чистых компонентов в соответствующем интервале температур приведены в табл. 6.4

Покажем построение диаграммы кипения для системы бензол-толуол, приведенной на рис. 6.1. Для этого построим табл. 6.1.

Таблица 6.1

Расчет равновесных составов жидкости и пара для смеси бензол-толуол при различных температурах и внешнем давлении 101,3 кПа (мольные доли выражены в %)

t °C	80.1	84	88	92	96	100	104	108	110.8
$P_{\text{тол}}^* A$	—	43,38	49,67	56,72	64,57	73,31	83,01	93,75	101,33
$P_{\text{бенз}}^* B$	101,33	115,55	130,96	148,49	167,92	189,39	213,06	239,10	—
X_B	100	80,30	63,55	48,61	35,57	24,14	14,09	5,21	0
Y_B	100	91,57	82,13	71,23	58,94	45,12	29,62	12,31	0

Пример расчета:

t °C	$P_{\text{тол}}^* (A)$	$P_{\text{бенз}}^* (B)$	$x_B = \frac{101,33 - 49,67}{130,96 - 49,67}$	$y_B = \frac{130,96 - 63,55}{101,33}$
88	49,67	130,96	63,55	82,13

На основании расчетов по таблице 1 построена диаграмма (рис. 6.3), аналогичная приведенной на рис. 6.1.

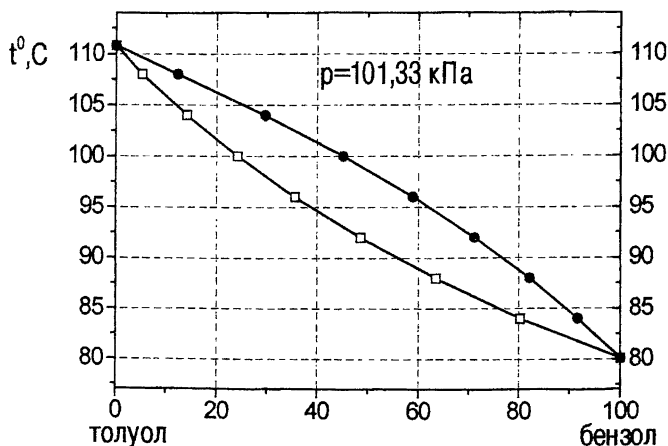


Рис. 6.3. Диаграмма кипения толуол-бензол, построенная по расчетам табл. 6.1

Рекомендуемая литература

Евстратова, К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия : учебник / под ред. К.И.Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с. Главы 6.7—6.11.

Оборудование и реактивы

Рефрактометр ИРФ-454Б, осветительная лампа, установка для определения температур кипения жидкостей, сконструированная в СПХФА, водяная баня (находятся в лаборатории); флаконы со смесями жидкостей, пипетки, приемные пробирки-«собачки», штатив для пробирок (выдают-ся лаборантом).

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Получить 5 флаконов со смесями по варианту задания и необходимую посуду у лаборанта.

2. Измерить показатели преломления n_D каждой смеси. Методику работы с рефрактометром см. Приложение 1.

3. По величинам показателей преломления с помощью калибровочного графика (Приложение 2) для систем ацетон-хлороформ, бензол—хлороформ или бензол—ацетон (по варианту задания) определить состав жидких смесей. Результаты занести в табл. 6.2. Например, для системы бензол—хлороформ показатель преломления n_D равен 1,47 (Приложение 2). Это соответствует содержанию в смеси 48 мас.% бензола, тогда содержание в смеси хлороформа составляет $100 - 48 = 52$ мас.%.

4. Перейти к определению температуры кипения смеси на приборе СПХФА (рис. 6.4). Перед началом опыта убедиться, что пробка (2) с термометром (3) и холодильником (4) закреплены на штативе над электрической водяной баней. Баню, заполненную на $\sim 2/3$ ее объема водой, включают в сеть. Холодильник (4) установить в вертикальное положение (обратный холодильник) и заполнить его проточной водой. При этом необходимо убедиться, что выходной шланг опущен в раковину, а вода из него вытекает слабой струйкой.

5. В пробирку (1) из одного из флаконов налить столько исследуемой смеси, чтобы жидкость на 0,5—1 см закрывала корпус паролифта (5). Для равномерного кипения можно добавить 2—3 «кипелки» (6) (мелкие кусочки кирпича).

6. Пробирку (1) надеть на пробку (2) и погрузить, перемещая установку вниз по штативу, в водяную баню почти до соприкосновения с дном бани.

7. Следить за изменением температуры в системе по термометру (3). Когда показания термометра (3) перестанут изменяться, температуру кипения отметить с точностью до 0,5 °С в табл. 6.2.

8. Перевернуть холодильник (4) на шлифе вниз (прямой холодильник) и собрать в маленькую пробирку-«собачку» (7) около 0,5 мл конденсата пара. При этом необходимо следить, чтобы не было зазора между шлифом холодильника (4) и отверстием в пробке (2).

9. После отбора пробы конденсата холодильник вернуть в вертикальное положение.

10. Определить состав конденсата рефрактометрически *сразу же после отбора пробы* с помощью того же калибровочного графика, что и при определении состава исходной смеси. Нельзя держать пробирку в руках и оставлять открытой длительное время, поскольку состав конденсата может *измениться* за счет испарения.

11. Проследить за показанием термометра (3) 2—3 мин после отбора пробы конденсата и записать его в *табл. 6.2*. Разность показаний термометра до и после отбора конденсата не должна превышать 1 °С (эта разность будет тем больше, чем больше отобрали конденсата, а также в том случае, если в процессе опыта происходила утечка пара через неплотные соединения частей установки).

12. Установку поднять на штативе вверх. Отсоединить пробирку (1) от пробки (2), предварительно дав ей остыть, так как горячая пробирка отсоединяется с трудом. ***Смесь из нее вылить в исходный флакон.***

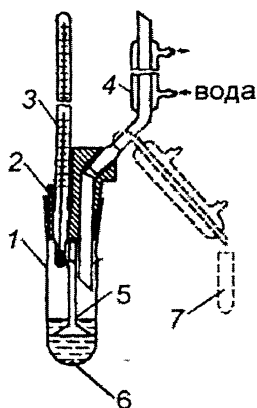


Рис. 6.4. Прибор для определения температуры кипения, сконструированный в СПХФА: пробирка с исследуемой смесью (1), фторопластовая пробка (2), термометр (3), холодильник (4), паролифт (5) для набрызга кипящей жидкости на ртутный шарик термометра, «кипелки» (6), пробирка-«собачка» для сбора конденсата (7)

9. Опыт повторить для остальных смесей.

10. По окончании эксперимента пробы конденсата из пробирок (7) *вылить в склянку с надписью «СЛИВ».*

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Рассчитать среднее значение температур кипения до и после отбора пробы и занести их в *табл. 6.2*.

2. Построить диаграмму «температура кипения — состав». Для этого на оси абсцисс отложить состав в массовых процентах бензола, а на оси ординат — температуры кипения чистых жидкостей, взятые из *табл. 6.3*, и исследованных смесей. Каждой температуре кипения смеси (данные столбца 8 из *табл. 6.2*) соответствуют две точки, определяющие состав жидкости (данные столбца 4) и равновесного с ней пара (данные столбца 5). Соединяя соответствующие точки, получить две кривые: линию жидкости и линию пара. Вверху диаграммы указать внешнее давление, при котором проводили эксперимент.

Диаграмму строят на миллиметровой бумаге. Рекомендуемый масштаб: по оси абсцисс (состав) 1 см — 10 мас.%, по оси ординат (температура) 1 см — 5 °С. В случае диаграммы кипения системы ацетон-хлороформ рекомендуемый масштаб по оси ординат — 1 см — 1 °С. Начальная точка по оси ординат — 55 °С.

3. На основании данных *табл. 6.4* (а–в) построить расчетные диаграммы «температура кипения — состав» и сравнить их с экспериментальной диаграммой. Расчетную и экспериментальную диаграмму строят в одной системе координат.

4. Составить выводы по работе, в которых указать: тип изученной системы (является она идеальной, или имеет отклонения от закона Рауля, имеет ли диаграмма максимумы или минимумы); компонент смеси, которым обогащается пар; можно ли эффективно разделить изученные смеси методом простой перегонки.

Вопросы для самопроверки

1. Какой метод используют для определения составов жидкости и пара?

2. Как определить температуру кипения?

3. На сколько градусов должны отличаться температуры кипения до и после отбора пробы конденсата?

4. Как отобразить конденсат?

5. Какие смеси называют идеальными, какие бывают отклонения от идеальности? Чем обусловлены отклонения смесей от идеальности?

6. Как выглядит диаграмма кипения идеальной смеси двух жидкостей?

7. В каких пределах будет изменяться состав жидкой и паровой фаз при испарении смеси состава 40 мас.% бензола и 60 мас.% толуола (*рис. 6.1*)?

8. Можно ли разделить смесь 40 мас.% бензола и 60 мас.% толуола (рис. 6.1) на чистые компоненты методом простой перегонки?

9. Определите массу жидкой и паровой фаз в системе, заданной точкой *a* на рис. 6.1, если общая масса системы 50 г.

Таблица 6.2

Данные для построения диаграммы кипения смесей двух неограниченно смешивающихся жидкостей

№ п/п	Показатель преломления, n_D		Концентрация бензола, %		Температура кипения, °С		
	жидкость	пар	жидкость	пар	до отбора	после отбора	средняя
	2	3	4	5	6	7	8
1							
2							
5							

Таблица 6.3

Основные физико-химические характеристики чистых жидкостей

Жидкость	Формула	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С (при P = 101,33 кПа)	Показатель преломления n_D^{20}
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	1,483	56,24	1,3560
Бензол	C ₆ H ₆	78,11	0,790	80,1	1,4978
Хлороформ	CHCl ₃	119,38	0,879	61,15	1,4455

Таблица 6.4

Давление паров чистых компонентов при различных температурах

а) система ацетон-бензол

t °С	56,2	60	64	68	72	76	80,1
P _{ац} [*] (А)	101,33	115,93	133,16	152,44	173,98	197,96	
P _{бен} [*] (В)		50,92	58,78	67,62	77,53	88,62	101,33

б) система хлороформ-бензол

t °С	61,3	64	68	72	76	80,1
P _{хл} [*] (А)	101,33	111,09	126,97	144,67	164,35	
P _{бен} [*] (В)		58,78	67,62	77,53	88,62	101,33

б) система ацетон-хлороформ

$t, ^\circ\text{C}$	56,2	57	58	59	60	61,3
$P_{\text{ат}}^*(A)$	101,33	104,26	108,04	111,59	115,93	
$P_{\text{хл}}^*(B)$		87,23	90,36	93,57	96,88	101,33

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РАБОТЫ № 6

№ варианта	Компоненты системы
1	Ацетон—бензол
2	Хлороформ—бензол
3	Ацетон—бензол
4	Хлороформ—бензол
5	Хлороформ-ацетон

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАССЛОЕНИЯ СМЕСИ ДВУХ ОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Задачи работы

Определить температуры расслаивания жидких смесей вода—фенол пяти известных составов; построить диаграмму состояния «температура—состав» при постоянном давлении; определить критическую температуру смешения и критический состав смеси.

Теоретическое пояснение

Если две жидкости хорошо смешиваются друг с другом (неограниченно растворимы), то при любых концентрациях смесь остается гомогенной, то есть однородной (однофазной). Таких пар жидкостей немного: например, спирт-вода, оптические изомеры, бензол-хлороформ, пиридин-уксусная кислота, хлороформ-ацетон.

С другой стороны такие пары жидкостей, как ртуть-вода или керосин-вода практически полностью нерастворимы друг в друге, то есть не смешиваются. Эти пары жидкостей образуют две практически чистые фазы при любых соотношениях компонентов.

Наибольшее число пар жидкостей обладает ограниченной растворимостью. *Ограниченно смешивающимися* называют жидкости, которые при некоторых составах и температурах хорошо смешиваются (образуют гомогенный раствор), а при других составах и температурах расслаиваются (образуют гетерогенную систему, состоящую из двух насыщенных растворов). Степень их взаимной растворимости зависит от природы смешивающихся жидкостей и внешних условий: температуры и давления.

Многие лекарственные формы готовят из ограничено смешивающихся жидкостей. Пользуясь диаграммой состояния в координатах температура—состав, можно подобрать такое соотношение компонентов, при котором лекарственная форма не будет расслаиваться при хранении в течение длительного времени. Диаграмма позволяет также определить составы насыщенных растворов лекарственных веществ, то есть взаимную растворимость компонентов, при любой температуре.

Обычно жидкие смеси изучают при постоянном давлении. Диаграммой состояния смеси двух жидкостей в этом случае является соотношение между составом смеси и ее температурой расслаивания (гетерогенизации). Каждому состоянию системы соответствует точка на диаграмме (она называется *фигуративной точкой*).

На диаграмме состояния принято по оси абсцисс откладывать состав системы, например, выраженный в массовых процентах компонента В (w). Общая масса системы считается заданной и постоянной, поэтому при увеличении доли компонента В доля компонента А уменьшается ($100 - w$).

Кривые, имеющиеся на диаграммах состояния ограниченно смешивающихся жидкостей, называются *кривыми расслоения* или *бинодалями*. Точки на данных кривых показывают *зависимость составов взаимно насыщенных растворов от температуры*.

Внутри бинодали жидкая смесь состоит из двух слоев. Вне бинодали жидкая смесь гомогенна, однофазна.

Кривые расслоения могут иметь разную форму в зависимости от природы компонентов. Наиболее часто встречаются диаграммы с кривыми расслоения, имеющими верхнюю критическую точку (*рис. 7.1*). Такой тип диаграмм характерен для веществ, при смешении которых тепло поглощается (эндотермический процесс). Примером таких систем могут служить смеси: вода—анилин, вода—фенол, метиловый спирт—гексан и др.

Состав жидкой смеси. Фигуративная точка на фазовой диаграмме показывает средний, валовый состав системы. Если фигуративная точка находится внутри бинодали, то смесь состоит из двух слоев. Слои представляют собой насыщенные растворы. В одном слое много фенола; в другом слое — много воды. Если известны плотности этих насыщенных растворов, то можно предсказать какой из слоев будет верхним (или нижним). Плотность фенола больше плотности воды, поэтому слой с большим содержанием фенола находится внизу, а слой с большим содержанием воды — наверху.

Составы каждого из слоев не совпадают с общим, валовым составом системы. *Чтобы найти составы слоев, проводят ноду* (пунктирная линия на *рис. 7.1*) *и находят абсциссы точек пересечения ноды с кривой расслоения*. Так, система в точке **b** состоит из двух слоев: верхний слой имеет состав, отвечающий точке **c**: 10 мас.% фенола и 90 мас.% воды, а нижний слой имеет состав, отвечающий точке **d**: 67 мас.% фенола и 33 мас.% воды. В то же время общий состав смеси (валовый состав) в этой точке 24 мас.% фенола и 76 мас.% воды.

Найти соотношение масс разделившихся слоев можно по «*правилу рычага*». В случае фазовых диаграмм в качестве «рычага», имеющего точку опоры в выбранной нами точке **b**, используют ноду. Отрезки **bc** и **bd** образуют плечи этого рычага. На плечо рычага **bc** в точке **c**, лежащей на одной ветви кривой расслоения, действует масса одной жидкой фазы m_c (насыщенного раствора фенол в воде), а на плечо **bd** в точке **d**, лежащей на другой ветви кривой расслоения, действует масса второй жидкой фазы m_d (насыщенного раствора воды в феноле). Тогда, согласно *правилу рычага, при равновесии фаз произведение массы жидкой фазы и длины отрезка ноды,*

соединяющего заданную точку **b** на диаграмме с одной ветвью на кривой расслоения, равно произведению массы второй жидкой фазы и длины отрезка ноды, соединяющего точку **b** с другой ветвью кривой расслоения:

$$m_c \cdot bc = m_d \cdot bd \quad (7.1)$$

Если известна общая масса системы $m = m_c + m_d$, то правило рычага позволяет найти точное значение массы каждого из слоев. Для этого уравнение (7.1) записывают в виде уравнения (7.2):

$$\frac{m_c}{m - m_c} = \frac{b \cdot d}{b \cdot c} \quad (7.2)$$

Так, если в случае точки **b** (рис. 7.1) общая масса системы $m = 100$ г, длина **bc** равна $24 - 10 = 14$, а длина **cd** равна $67 - 24 = 43$, то согласно (7.2):

$$\frac{m_c}{m - m_c} = \frac{67 - 24}{24 - 10} = \frac{43}{14} = 3,07, \text{ откуда следует } m_c = 75. \text{ Значит в точке}$$

b присутствует 75 г насыщенного раствора фенола в воде и 25 г насыщенного раствора воды в феноле.

Чем дальше от точки **c** находится точка **b** (чем больше доля фенола в системе), тем меньше масса верхнего слоя и больше масса нижнего слоя (см. точку **e** на рис. 7.1). Состав каждого из слоев при этом остается неизменным, поскольку точка **b** перемещается вдоль одной и той же ноды.

Когда точка **b** приближается к **d**, верхний слой исчезает, и система становится гомогенной. Например, в точке **M** смесь представляет собой гомогенный ненасыщенный раствор состава 88 мас.% фенола и 12 мас.% воды.

Изменение температуры смеси. В случае диаграммы, показанной на рис. 7.1, увеличение температуры способствует улучшению взаимной растворимости компонентов: область расслаивания при увеличении температуры сужается, а при достаточно высокой температуре исчезает совсем (точка **k** на рис. 7.1). Температуру, соответствующую точке **k**, называют верхней критической температурой ($t_{кр.}$). Состав смеси в этой точке называют критическим составом. Выше критической температуры компоненты смешиваются неограниченно, то есть при любом составе.

Найти критическую температуру помогает правило Алексеева, согласно которому критическая температура лежит на прямой линии, соединяющей середины всех нод (рис. 7.2, б).

Рассмотрим систему при 35 °С в фигуративной точке **b** на диаграмме (рис. 7.1). В этой точке система состоит из двух слоев (является гетерогенной). Будем нагревать эту смесь, не меняя ее общего состава, то есть, двигаясь вертикально вверх по диаграмме по линии **ba**. При таком

движении точка **b** переходит с одной ноды на другую. Соответственно, при этом меняется как состав верхнего и нижнего слоев, так и их масса. После пересечения кривой расслоения и выхода из гетерогенной области, смесь становится однородной, гомогенной. Температура, при которой расслоение исчезает, называется *температурой гомогенизации*. Наоборот, охлаждение гомогенной системы приводит к расслоению. Температура, при которой наблюдается расслоение, называется *температурой гетерогенизации*. Для системы заданного общего состава температуры гомо- и гетерогенизации должны совпадать или по крайней мере быть близки друг к другу. Допускается расхождение экспериментально определенных температур гомо- и гетерогенизации на 1–2 градуса.

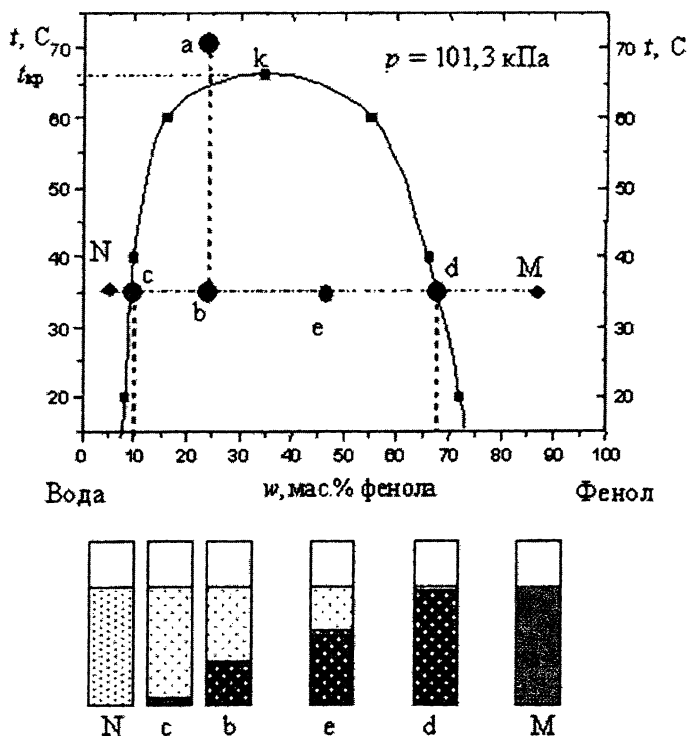


Рис. 7.1. Зависимость температуры расслоения жидкой смеси от состава при постоянном давлении. Внизу показаны состояния системы в точках диаграммы *N, c, b, e, d* и *M*

Критическая температура расслоения. Реально расслоение жидкой смеси сначала происходит в виде выделения маленьких капелек — эмульсии. Затем эти капельки сливаются и происходит разделение жид-

кости на два слоя. Вблизи критической точки расслоения объединение капель и образование слоев происходит очень медленно и система долгое время существует в виде эмульсии. Из-за этого вблизи критической точки происходит явление критической *опалесценции*: жидкость, которая была совершенно прозрачной, становится «голубовато-туманной».

Критическая температура расслоения сильно изменяется при наличии даже небольшого количества примесей. Например, добавление 3 мас.% хлорида калия к системе фенол—вода (хлорид калия смешивается только с водой) увеличивает критическую температуру системы на 30 °С. Такое свойство позволяет использовать критическую точку, как критерий чистоты смеси двух жидкостей.

Построение диаграммы расслоения жидкой смеси

Определить температуру расслоения можно *визуально* по помутнению (просветлению) смеси, при ее охлаждении (нагревании).

Можно определить температуру расслоения и методом термического анализа. Для этого получают *кривую охлаждения*, то есть измеряют температуру t охлаждаемой системы в зависимости от времени τ (рис. 7.2, а).

Чтобы получить кривую охлаждения, смесь известного состава нагревают выше температуры гомогенизации на 15–20 °С, а затем медленно охлаждают, отмечая температуру системы через равные промежутки времени. При охлаждении системы фенол—вода ее температура уменьшается практически линейно до тех пор, пока не начнется расслоение. В момент начала расслоения на кривой охлаждения появится излом (рис. 7.2, а).

Причиной излома является выделение скрытой теплоты расслоения, что замедляет охлаждение (кривая охлаждения смеси становится более полой). В зависимости от состава системы точки излома на кривых охлаждения наблюдаются при разных температурах. Эти температуры гетерогенизации, определенные по точкам излома кривых охлаждения, на диаграмме расслоения образуют кривую расслоения (бинодаль).

Рекомендуемая литература

Евстратова, К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия : учебник / под ред. К.И. Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с. Глава 6.11.

Оборудование и реактивы

Находится в зале водяная баня.

Выдаются лаборантом: ячейки с исследуемыми смесями, термометр, электроплитка.

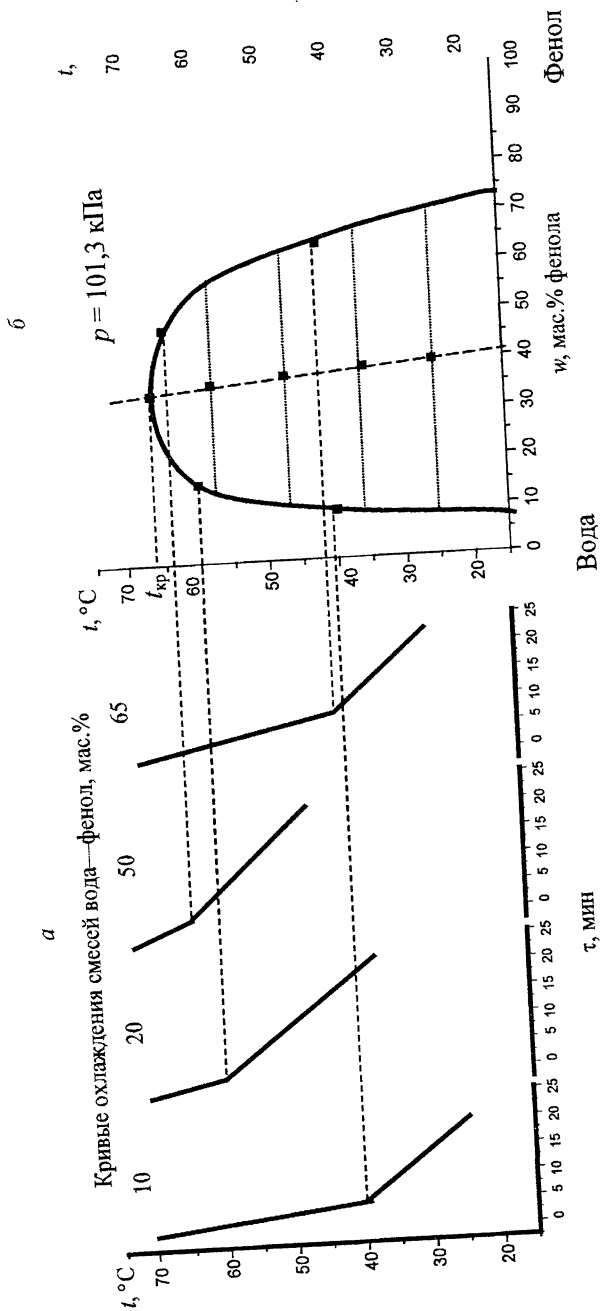


Рис. 7.2. Построение диаграммы расслоения (а) смесей фенол—вода и иллюстрация применения правила Алессеви для определения критической температуры расслоения

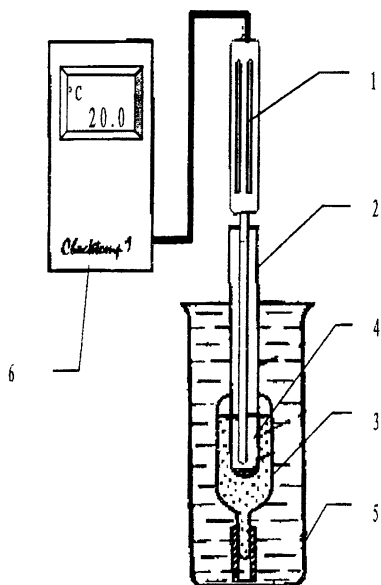


Рис 7.3. Установка для изучения взаимной растворимости жидкостей: (1) — шуп электронного термометра, (2) — воздушный карман, (3) — ячейка с исследуемой системой, (4) — вода, (5) — водяная баня, (6) — дисплейный блок

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. У лаборанта получить 5 ячеек (рис. 7.3), заполненных смесями фенол-вода известных составов по варианту задания, выраженных в массовых процентах фенола (мас.%). Каждая ячейка имеет воздушный карман (2) для термометра, заполненный водой до уровня жидкости в ячейке, и снабжена соответствующим номером. По этому номеру из табл. 7.3 находят состав смеси, который записывают в табл. 7.2.

2. Включить в сеть реле времени с электрической лампочкой, зажигающейся через каждые 30 с.

3. Ячейку (3) поместить в горячую водяную баню (5) и нагреть до ~ 75 °С. (Для равномерного нагрева смесь периодически встряхивать).

4. Когда смесь в ячейке станет гомогенной, вынуть ячейку из водяной бани и поместить в воздушный карман (2) ячейки шуп (1) электронного термометра Checktemp 1. Нижний конец термометра погружен в воду (4) для улучшения условий теплообмена между смесью и термометром.

5. Включить термометр, поставив переключатель «ON/OFF» на задней стенке дисплейного блока (6) термометра в положение «ON». Переключатель «RUN/TEST» на задней стенке дисплейного блока (6) термометра должен находиться в положении «RUN». На дисплее появляется текущее значение температуры в °С.

6. Охлаждать ячейку на воздухе, постоянно встряхивая. При этом каждые 30с записывать показания термометра в табл. 7.1. Отметить момент

устойчивого помутнения смеси (не исчезающего при встряхивании), после которого сделать еще 10 измерений температуры. *Визуальное зафиксированную температуру гомогенизации (начало помутнения жидкости) пометить отдельным значком в табл. 7.1*

7. Щуп термометра удалить из воздушного кармана ячейки.

8. Провести измерения с остальными смесями, как описано выше. Результаты измерений занести в *табл. 7.1*.

9. Выключить термометр, перемещая переключатель «ON/OFF» на задней стенке дисплейного блока термометра в положение «OFF».

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Для каждого состава по данным *табл. 7.1* построить кривые охлаждения $t(\tau)$. Масштаб оси абсцисс: 1 мм = 30 с; оси ординат: 1 см = 10 °С.

2. Найти точки излома на кривых охлаждения и определить соответствующие им температуры расслоения (гетерогенизации) смеси. Результаты поместить в *табл. 7.2*

3. Сопоставить температуры гетерогенизации смесей, полученные по изломам на кривых охлаждения с зафиксированными визуально.

4. По данным Таблицы 7.2 на миллиметровой бумаге построить диаграмму расслоения для системы вода—фенол, откладывая по оси абсцисс содержание фенола, а по оси ординат температуры. Рекомендуемый масштаб: по оси абсцисс 1 см = 10 мас.% фенола, по оси ординат 1 см = 5 °С, начиная с 30 °С.

3. Определить критическую температуру растворения и критический состав по правилу Алексева.

5. Составить выводы, в которых провести классификацию изученной системы.

Таблица 7.1

Данные для построения кривых охлаждения

Ячейка 1		Ячейка 2		Ячейка 3		Ячейка 4		Ячейка 5	
τ , с	t , °С	τ , с	t , °С	τ , с	t , °С	τ , с	t , °С	τ , с	t , °С

Таблица 7.2

Данные для построения диаграммы расслоения системы фенол—вода

№ п.п.	Содержание фенола, мас. %	Температура гетерогенизации, °С	№ п.п.	Содержание фенола, мас. %	Температура гетерогенизации, °С
1.			4.		
2.			5.		
3.					

Составы смесей фенол—вода

№ ячейки	Содержание фенола, мас. %	№ ячейки	Содержание фенола, мас. %
1, 21	10	11, 31	40
2, 22	12	12, 32	43
3, 23	15	13, 33	46
4, 24	17	14, 34	50
5, 25	20	15, 35	52
6, 26	25	16, 36	56
7, 27	27	17, 37	60
8, 28	30	18, 38	63
9, 29	33	19, 39	68
10, 30	36	20, 40	70

Вопросы для самопроверки

1. Что такое температура гомогенизации и температура гетерогенизации, как их определить экспериментально?

2. Как изменяется взаимная растворимость жидкостей с ростом температуры для системы, приведенной на *рис. 7.1*?

3. Что представляет собой смесь вблизи критической температуры расслоения?

4. Какое явление происходит вблизи критической температуры расслоения?

5. Какую практическую пользу может принести измерение температуры расслоения?

6. Как определить критическую температуру?

7. По *рис. 7.1* определите растворимость воды в феноле при температуре 30 °С.

8. По *рис. 7.1* определите, при каких соотношениях компонентов система будет гомогенной при температуре 40 °С.

9. Определите массу насыщенных растворов фенола в воде и воды в феноле в системе, заданной точкой *e* на *рис. 7.1*, если общая масса системы 10 кг.

10. Какой знак имеет тепловой эффект образования смеси из двух чистых компонентов, если известно, что смесь имеет верхнюю критическую температуру расслоения?

11. При движении точки *b* вдоль ноды масса нижнего слоя изменяется (см. *рис. 7.1*). Получите эту зависимость и нарисуйте массу нижнего слоя в зависимости от положения точки *b* (в зависимости от расстояния *bc*). Общую массу системы считайте равной 1 кг.

12. Нарисуйте кривые охлаждения чистой жидкости и смеси.
13. При температуре выше критической температуры расслоения жидкости смешиваются неограниченно. Что появится на диаграмме (рис. 7.1) в области высоких температур, когда смеси станут превращаться в пар?

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ ИЗ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ, НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОМ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Задачи работы

- Построить кривые охлаждения для 5 смесей различного состава.
- Построить диаграмму плавкости системы из двух компонентов, неограниченно смешивающихся в жидком и несмешивающихся в твердом состоянии.

Теоретическое пояснение

Многие вещества способны образовывать однородные смеси в расплавленном, жидком состоянии. Если при охлаждении из этих смесей выпадают чистые, индивидуальные кристаллы, то такие вещества называют растворимыми в жидком состоянии, но нерастворимыми в твердом состоянии. Изучение таких смесей проводят по диаграммам плавкости. *Диаграммой плавкости называют зависимость температур плавления и кристаллизации смесей от их состава.* Анализ этих диаграмм позволяет определить характер взаимодействия компонентов, химическую природу и устойчивость образующихся систем. Диаграммы плавкости являются основой для создания и изучения таких лекарственных форм, как суппозитории, таблетки и др.

Диаграмма плавкости такой системы, состоящей из двух компонентов -1-нафтола и трихлоруксусной кислоты, показана на *рис. 8.1*. В отличие от чистых веществ смеси кристаллизуются (плавятся) не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур, который определяется составом системы.

На вертикальных осях диаграммы отмечены температуры плавления (кристаллизации) чистого 1-нафтола t_H и чистой трихлоруксусной кислоты t_T . Кривая ликвидуса t_HEt_T состоит из двух ветвей и показывает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от состава системы. Выше линии ликвидуса система находится в гомогенном жидком состоянии. Самая низкая температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава *любого* состава, называется *эвтектической температурой* t_E . Линия, отвечающая эвтектической температуре, ниже которой система находится в твердом состоянии, называется *линией солидуса*.

При пересечении линии *ликвидуса*, начинают выпадать *чистые* кристаллы, которые становятся все более *крупными* по мере охлаждения системы. С другой стороны, при пересечении линии *солидуса* смесь *застывает* в виде хаотически перемешанных *мелких* (чистых) кристалликов.

Точка пересечения линий ликвидуса с линией солидуса (точка E) называется *эвтектической* точкой. Расплав, состав которого w_E соответствует точке E, называется *эвтектическим* расплавом. При охлаждении эвтектического расплава при температуре t_E смесь кристаллизуется в виде перемешанных мелких кристалликов.

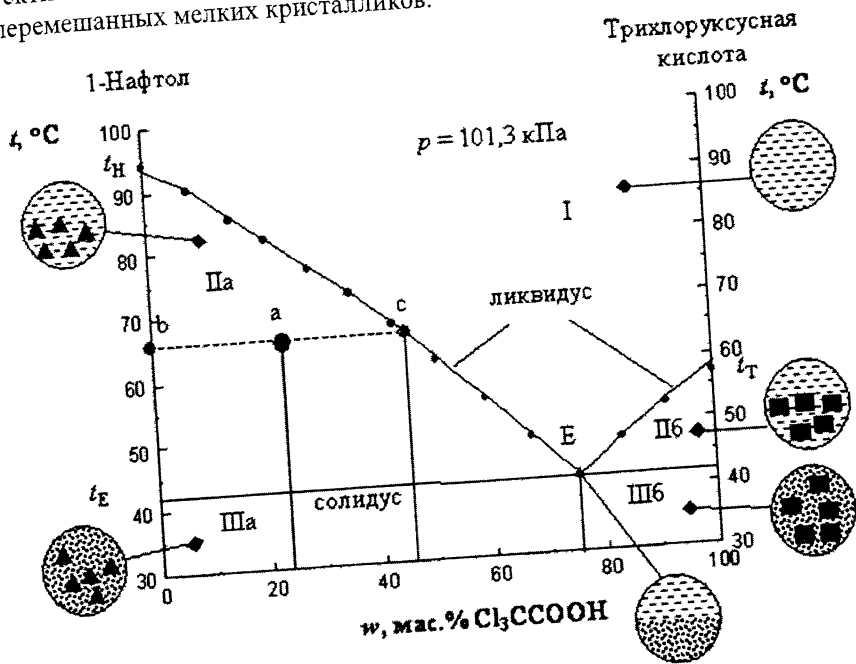


Рис. 8.1. Диаграмма плавкости системы из двух компонентов (1-нафтола и трихлоруксусной кислоты), неограниченно смешивающихся в жидком и не смешивающихся в твердом состоянии

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд полей:

- I — расплав обоих компонентов;
- IIa, IIб — расплав обоих компонентов и крупные кристаллы 1-нафтола (для поля IIa) и трихлоруксусной кислоты (для поля IIб);
- IIIa, IIIб — твердая эвтектика и крупные кристаллы 1-нафтола (для поля IIIa) и трихлоруксусной кислоты (для поля IIIб).

Каждому состоянию системы соответствует точка на диаграмме (эту точку называют *фигуративной*). Если масса системы постоянна, то при

нагревании системы фигуративная точка движется вертикально вверх по диаграмме, а при охлаждении движется вертикально вниз.

Рассмотрим систему, заданную точкой **a**, находящейся в поле IIa. Валовой или общий состав системы 23 мас.% трихлоруксусной кислоты и 77 мас.% 1-нафтола. Система содержит две фазы: жидкую (расплав обоих компонентов) и твердую (крупные кристаллы 1-нафтола). Состав равновесных фаз определяется термическим условием фазового равновесия, т. е. температуры равновесных фаз одинаковы. Поэтому, чтобы найти состав равновесных фаз, проведем через точку **a** ноду. *Нода* — это отрезок изотермы (горизонтальная линия на диаграмме), проходящий через заданную точку до границ поля диаграммы, в котором лежит эта точка. Точка пересечения ноды с линией ликвидуса соответствует составу жидкой фазы. Опустив из точки **c** перпендикуляр на ось состава, находим состав жидкой фазы: 45 мас.% трихлоруксусной кислоты и 55 мас.% 1-нафтола. Точка **b** соответствует составу твердой фазы — кристаллам 1-нафтола.

Расчет массы равновесных фаз проводят, применяя *правило «рычага»*. Согласно этому правилу, *произведение массы жидкой фазы $m_{\text{жидк.}}$ на длину отрезка ноды ac , соединяющего точку **a** на диаграмме с линией ликвидуса, равно произведению массы кристаллической фазы $m_{\text{кр.}}$ на длину отрезка ноды ab , соединяющего точку **a** с ординатой:*

$$m_{\text{жидк.}} \cdot ac = m_{\text{кр.}} \cdot ab \quad (8.1)$$

Если полная масса системы m известна, то подставив $m_{\text{кр.}} = m - m_{\text{жидк.}}$ в уравнение (8.1), можно найти массу жидкой фазы $m_{\text{жидк.}}$, а затем массу кристаллической фазы $m_{\text{кр.}}$.

Построение диаграммы плавкости. Диаграммы плавкости строят, применяя метод термического анализа. Для этого измеряют *кривые охлаждения*, то есть зависимости температуры t охлаждаемой системы от времени τ (рис. 8.2, а). Чтобы экспериментально получить кривую охлаждения, индивидуальное вещество, или смесь веществ известного состава, расплавляют, а затем медленно охлаждают, отмечая температуру системы через равные промежутки времени.

При изменении фазового состояния системы на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки. В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид (рис. 8.2, а). Как известно, чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре, поэтому кривая охлаждения чистого вещества имеет «полочку» — рис. 8.2. В отличие от чистых веществ, смеси кристаллизуются в некотором интервале температур, который определяется составом системы, и кривая охлаждения смеси имеет излом — рис. 8.2.

Излом на кривой охлаждения появляется в тот момент, когда фигуративная точка системы пересекает линию ликвидуса, а «полочка» — когда точка достигает линии солидуса. Точки излома на кривых охлаждения образуют линию ликвидуса на диаграмме плавкости. Температуры, соответствующие горизонтальным участкам кривых охлаждения, отвечают линии солидуса диаграммы (рис. 8.2, б). Смеси эвтектического состава кристаллизуются подобно чистому веществу, давая на кривой охлаждения только участок постоянной температуры, соответствующий кристаллизации эвтектической смеси. Вследствие этого долгое время смеси эвтектического состава ошибочно рассматривали, как некоторое новое чистое вещество.

По положению точек излома и полочек на кривых охлаждения можно построить фазовую диаграмму — рис. 8.2, б.

Построение расчетной диаграммы плавкости. При соблюдении ряда допущений можно построить диаграмму плавкости двух веществ, неограниченно растворимых в жидком состоянии и нерастворимых в твердом состоянии. Для этого следует рассмотреть зависимость растворимости вещества от температуры. Растворимостью вещества называют концентрацию насыщенного раствора этого вещества, то есть концентрацию раствора, который находится в равновесии с этим веществом в твердой фазе.

Если концентрацию насыщенного раствора выражать, как мольную долю вещества в растворе $X_{нас}$, то зависимость $X_{нас}$ от температуры T описывается уравнением Шредера:

$$X_{нас} = \exp \left[-\frac{\Delta H_{пл}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right) \right] = A \exp \left[-\frac{\Delta H_{пл}^0}{RT} \right], \quad (8.2)$$

где $A = \exp \left(\frac{\Delta H_{пл}^0}{RT_{пл}} \right)$ — постоянная величина, не зависящая от температуры.

Согласно уравнению Шредера, растворимость твердого тела не зависит от природы растворителя и определяется только специфической растворимостью вещества — его температурой плавления $T_{пл}$ и энтальпией плавления $\Delta H_{пл}^0$ (молярная теплота плавления). Уравнение Шредера является приближенным и выполняется только в идеальных (не слишком полярных) растворах.

Из уравнения Шредера следует, что с ростом температуры растворимость твердых тел в идеальном растворе увеличивается — рис. 8.3.

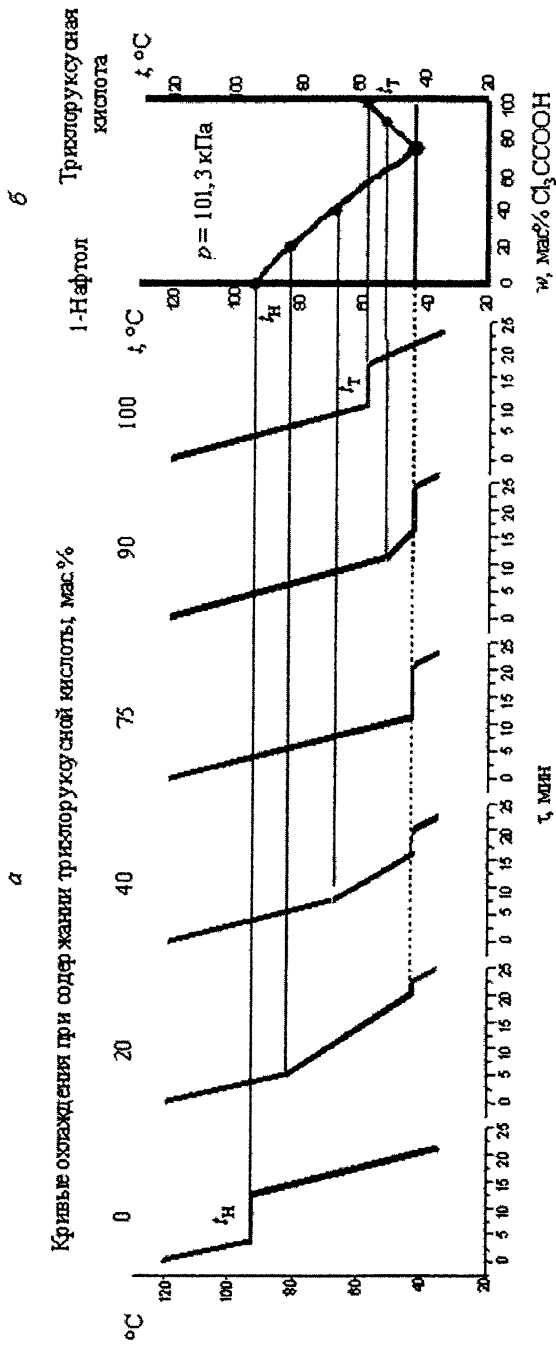


Рис. 8.2. Построение диаграммы плавкости (б) по кривым охлаждения (а).

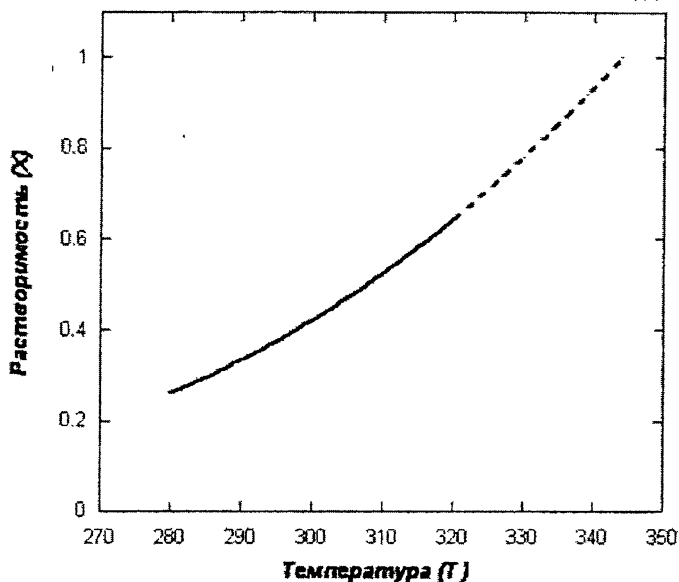


Рис. 8.3. Температурная зависимость растворимости дифенила ($C_{12}H_{10}$)
 Температура плавления дифенила $T_{пл} = 344,2 \text{ K}$ ($71 \text{ }^\circ\text{C}$),
 молярная теплота плавления $\Delta H_{пл}^0 = 16,8 \text{ кДж/моль}$

Пунктиром показана область высоко концентрированных растворов.

Рис. 8.3 можно интерпретировать так: чем более концентрированный раствор мы хотим получить, тем более высокой должна быть температура этого раствора. Для предельно концентрированного раствора, когда растворителя становится ничтожно мало и молярная доля вещества стремится к единице $X_{нас} \rightarrow 1$, температура стремится к температуре плавления вещества $T \rightarrow T_{пл}$. Область высоко концентрированных растворов показана на рис. 8.3 пунктиром.

Удобно представить уравнение Шредера в форме линейной зависимости $\ln X_{нас}$ от $1/T$:

$$\ln X_{нас} = \frac{\Delta H_{пл}^0}{RT_{пл}} - \frac{\Delta H_{пл}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (8.3)$$

На рис. 8.4 представлено уравнение Шредера в линейной форме для дифенила. Наклон прямой позволяет определить теплоту плавления дифенила $\Delta H_{пл}^0/R$, а экстраполяция к $X_{нас} \rightarrow 1$ ($\ln X_{нас} \rightarrow 0$) дает возможность найти температуру плавления дифенила $T_{пл}$ (экстраполяция показана пунктиром).

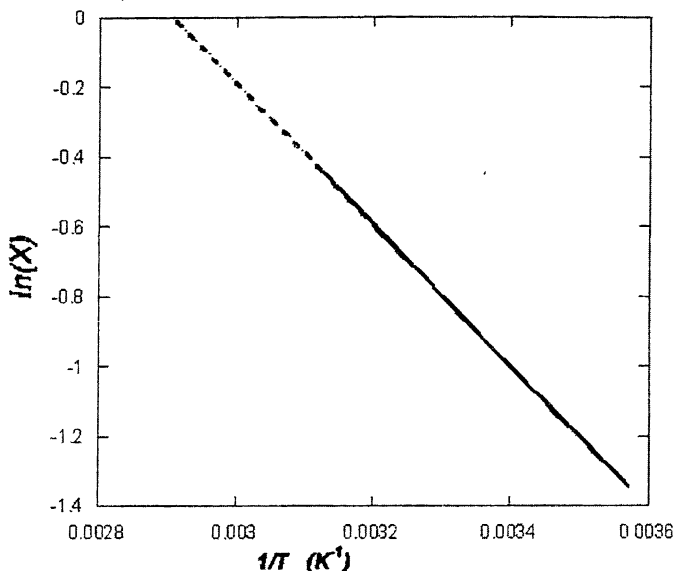


Рис. 8.4. Зависимость $\ln X_{\text{нас}}$ от обратной температуры для растворов дифенила. Пунктиром показана область высоко концентрированных растворов

Уравнение Шредера можно рассматривать и как зависимость температуры насыщенного раствора $T_{\text{нас}}$ (температуры растворимости), от мольной доли вещества $X_{\text{нас}}$ в насыщенном состоянии. Из формулы (8.3) следует, что:

$$T_{\text{нас}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0 / R}{\frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{RT_{\text{пл}}} - \ln X_{\text{нас}}} \quad (8.4)$$

Зависимость температуры растворимости (температуры насыщения) дифенила от его мольной доли в растворе приведена на рис. 8.5 сплошной линией. По мере увеличения мольной доли дифенила в растворе температура насыщения увеличивается и при $X_{\text{онф}} = 1$ равна температуре плавления дифенила $T_{\text{пл}} = 344,2 \text{ K}$.

Уравнение Шредера широко используется для анализа и построения диаграмм плавкости двухкомпонентных систем. Для построения линии ликвидуса — зависимости температуры насыщения (температуры кристаллизации) от состава системы по уравнению (8.4) можно рассчитать температуру кристаллизации для любого заданного состава. Пусть, например, требуется построить диаграмму плавкости для смеси бензол (C_6H_6) —

дифенил ($C_{12}H_{10}$), считая такую смесь идеальным раствором. Температуры плавления (кристаллизации) чистого бензола $T_{пл}(C_6H_6) = 278,7 \text{ }^\circ K$ ($5,5 \text{ }^\circ C$) и чистого дифенила $T_{пл}(C_{12}H_{10}) = 344,2 \text{ }^\circ K$ ($71 \text{ }^\circ C$) известны. Известны также энтальпии плавления этих веществ:

$$\Delta H_{пл}^0(C_6H_6) = 9916 \text{ Дж/моль}; \Delta H_{пл}^0(C_{12}H_{10}) = 16820 \text{ Дж/моль}.$$

Результаты расчета представлены в табл. 8.1.

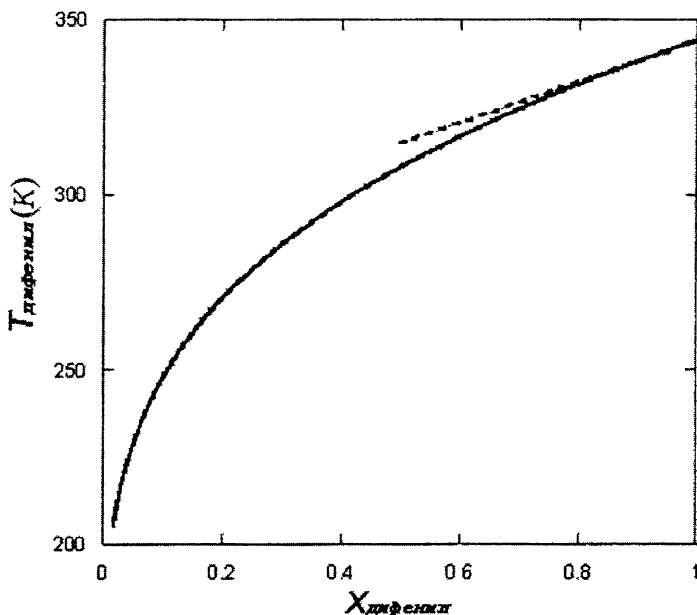


Рис. 8.5. Температура насыщения (температура замерзания) раствора дифенила в зависимости от мольной доли дифенила в растворе.

Пунктиром показано линейное изменение температуры замерзания при малом количестве растворителя (или любой примеси).

Диаграмма плавкости, построенная по данным этой таблицы, приведена на рис. 8.6. Сплошной линией показано изменение температуры кристаллизации смеси дифенил-бензол при увеличении мольной доли дифенила $X_{диф}$. В этом случае бензол рассматривается, как «растворитель», а дифенил, как растворенное вещество, концентрация которого увеличивается от $X_{диф} = 0.2$ до единицы и сплошная линия описывает растворимость дифенила. Как видно из рис. 8.6, эти две кривые пересекаются в некоторой точке $T_3 = 268,9 \text{ K}$; $X_3(C_{12}H_{10}) = 0,2$. Точку пересечения называют *эвтектической точкой*.

На том же рис. 8.6 пунктирной линией показана зависимость растворимости бензола, то есть изменение температуры кристаллизации смеси бензол-дифенил в зависимости от $(1 - X_{\text{бенз}})$. Самая левая точка графика отвечает температуры кристаллизации чистого бензола. В этом случае дифенил рассматривается, как растворитель, который добавляется к системе в небольших количествах: от $X_{\text{диф}} = 0$. до $X_{\text{диф}} = (1 - X_{\text{бенз}}) = 0,2$.

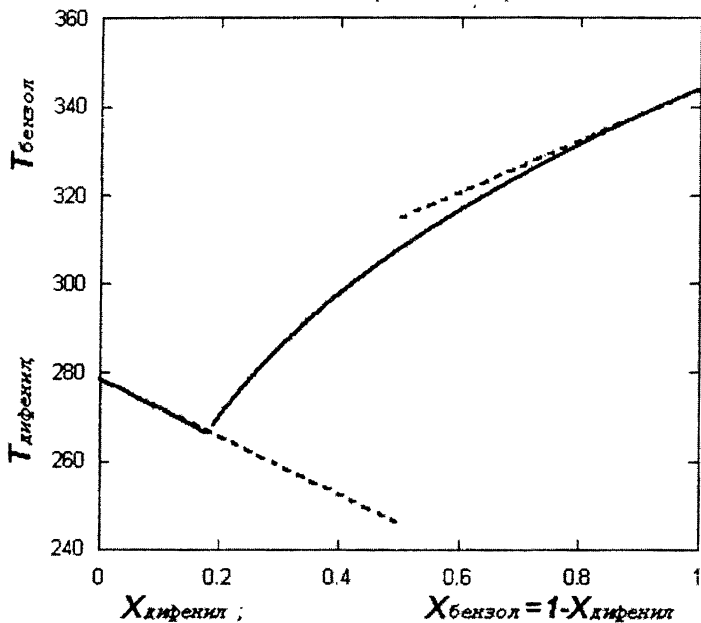


Рис. 8.6. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы (дифенил-бензол), неограниченно смешивающейся в жидком и не смешивающейся в твердом состоянии

Таблица 8.1

Температура кристаллизации для системы $C_6H_6 - C_{12}H_{10}$

$X_{C_{12}H_{10}}$	$T_{C_{12}H_{10}}$	$X_{C_6H_6}$	$T_{C_6H_6}$
1	344,2	1	278,5
0,9	338,2	0,9	271,9
0,8	331,5	0,8	264,8
0,7	324,4	0,7	257,1
0,6	316,7	0,6	249,0
0,5	307,8	0,5	239,8
0,4	297,7	0,4	229,5
0,3	285,6	0,3	217,4
0,2	270,0	0,2	202,5

Рекомендуемая литература

Евстратова, К.И., Кутина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия : учебник / под ред. К.И. Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с. Главы 6.1—6.6.

Оборудование и материалы

Находятся в зале: термоблок ПЭ-4020; реле времени.

Выдаются лаборантом: пробирки со смесями твердых веществ известного состава, снабженные электронными термометрами, штатив для пробирок.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Получить в лаборантской 5–6 пробирок со смесями твердых веществ известного состава, снабженные электронными термометрами (рис. 8.8).

2. Включить термоблок ПЭ-4020, нажав тумблер «Сеть». Затем нажать кнопку «Уст», чтобы попеременно загорались зеленая и красная лампочки. При этом на табло Вы увидите температуру термоблока. По мере нагревания, температура термоблока будет увеличиваться.

3. Поместить в гнезда термоблока пробирки со смесью веществ и дожидаться, когда температура смесей будет не менее 110 °С. и смеси полностью расплавятся.

4. Включить реле времени и извлечь пробирки с термометром из гнезда термоблока, закрепив их в кольце на штативе.

5. По мере охлаждения пробирок на воздухе до 30–35 °С, записывать показания термометра через каждые 30 с в *табл. 8.2*.

Обработка результатов

1. По данным *табл. 8.2* для каждой смеси построить кривые охлаждения, то есть графические зависимости температуры от времени $t(\tau)$. Масштаб оси абсцисс: 1 мм = 30 с.

2. Найти точки излома и полочки на кривых охлаждения и определить соответствующие им температуры начала кристаллизации индивидуальных компонентов и эвтектической смеси. Результаты поместить в *табл. 8.3*. Температуры плавления чистых компонентов брать из *табл. 8.4*.

3. По данным *табл. 8.3* построить диаграмму плавкости, откладывая по оси ординат температуры кристаллизации смесей, а по оси абсцисс — состав смесей.

4. По диаграмме плавкости определить температуру кристаллизации эвтектики и ее состав.

5. Построить расчетную диаграмму плавкости по данным *табл. 8.1* и сравнить ее с экспериментальной.

Таблица 8.2

Данные для построения кривых охлаждения,
полученные с помощью электронных термометров

Ячейка 1		Ячейка 2		Ячейка 3		Ячейка 4		Ячейка 5	
$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$
0		0		0		0		0	
30		30		30		30		30	
60		60		60		60		60	
и т.д.		и т.д.		и т.д.		и т.д.		и т.д.	

Таблица 8.3

Данные для построения диаграммы плавкости

Состав, мас. %	Температура начала кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Температура окончания кристаллизации, $^\circ\text{C}$
0		
...
100		

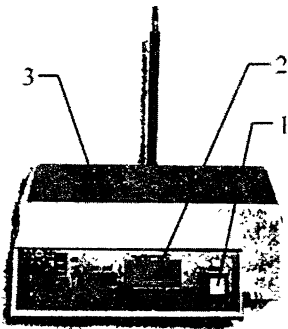


Рис. 8.7. Термоблок ПЭ-4020:
1 — тумблер «СЕТЬ»,
2 — табло «температура $^\circ\text{C}$ »,
3 — гнезда для пробирок

Рис. 8.8. Схема установки для измерения температуры кристаллизации:

1 — кнопка «ON/OFF»,
2 — дисплей, 3 — пробирка,
4 — изучаемая смесь веществ,
5 — электронный термометр

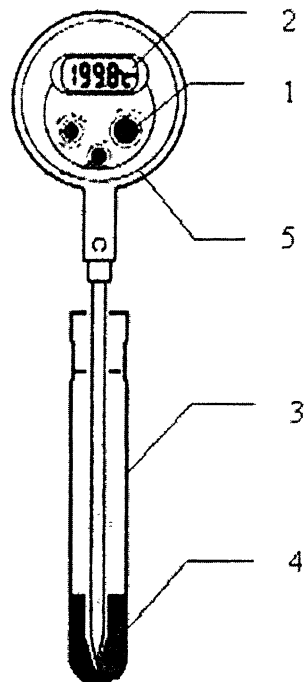
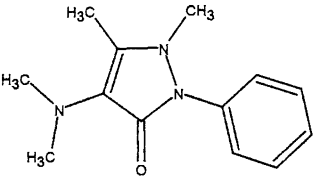
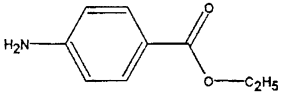
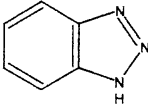
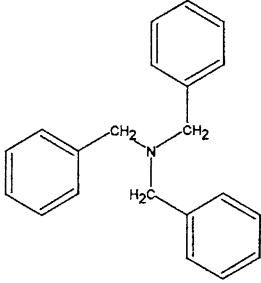
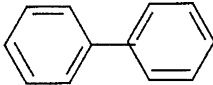
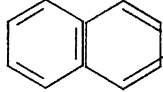


Таблица 8.4

Компоненты смесей и их температуры плавления

Вещество	Формула	Т.пл., °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/моль
Амидопирин		109	21010
Анестезия		92	20075
1,2,3-Бензотриазол		98	20405
Трибензиламин		95	20240
Дифенил		71	18600
Нафталин		80,3	18980

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Составы смесей

№ ячейки	Содержание компонента А, мас. %	Содержание компонента Б, мас. %	№ ячейки	Содержание компонента А, мас. %	Содержание компонента Б, мас. %
Вариант 1: анестезин (А) — 1,2,3-бензотриазол (Б)					
1	25	75	4	56,3	43,7
2	37,5	62,5	5	62,5	37,5
3	50	50	6	75	25
Вариант 2: дифенил (А) — 1,2,3-бензотриазол (Б)					
1	25	75	4	60	40
2	40	60	5	80	20
3	50	50	—		
Вариант 3: амидопирин (А) — трибензиламин (Б)					
2	80	20	6	40	60
4	60	40	7	30	70
5	50	50	8	20	80
Вариант 4: нафталин (А) — дифенил (Б)					
2	80	20	6	40	60
4	60	40	8	20	80
5	50	50	—		

Вопросы для самопроверки

1. От каких факторов зависит скорость охлаждения смеси?
2. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия?
3. Какими особенностями обладают эвтектические смеси?
4. Что можно определить по диаграмме плавкости системы?
5. Чем отличаются кривые охлаждения, полученные для смесей разного состава?
6. В каком случае температура кристаллизации расплава постоянна?
7. Как найти составы и массовое соотношение фаз по фазовой диаграмме?
8. На чем основан метод термического анализа?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ДОЛИ ИЗВЛЕЧЕННОГО ВЕЩЕСТВА ПУТЕМ ОДНОКРАТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Задачи работы

- Провести несколько однократных экстракций йода из водного раствора, используя различные количества органического экстрагента (четырёххлористого углерода).
- Определить коэффициент распределения йода между водой и четырёххлористым углеродом. Построить зависимость доли извлеченного йода от объема использованного экстрагента.

Теоретическое пояснение

Экстракция — это извлечение какого-либо вещества из раствора с помощью специально подобранного растворителя (экстрагента), *не смешивающегося с исходным раствором*. Рассмотрим, например, извлечение йода из водного раствора. Йод плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях. Если к водному раствору йода добавить органический растворитель — *экстрагент*, например, четырёххлористый углерод CCl_4 , который практически не смешивается с водой, то значительная часть йода перейдет из водного раствора в CCl_4 . Раствор йода в экстрагенте называют *экстрактом*, а водный раствор с остатками йода — *рафинатом*.

Коэффициент распределения. В основе экстракции лежит *закон распределения Нернста* [уравнение 9.1)], согласно которому *при постоянной температуре отношение равновесных концентраций вещества в экстракте c_s и в рафинате c_p является постоянной величиной*:

$$c_s / c_p = K \quad (9.1)$$

Величину K — называют *коэффициентом распределения*. Чем лучше экстрагент извлекает растворенное вещество из водного раствора, тем больше K . Коэффициент распределения характеризует работу переноса, то есть свободную энергию переноса ($-\Delta G^\circ$) единицы растворенного вещества из воды в органический растворитель:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right). \quad (9.2)$$

Если экстрагируемое вещество в экстрагенте растворяется лучше, чем в воде, то $\Delta G^\circ < 0$, работа переноса положительна и коэффициент распределения больше единицы.

Величина K зависит от природы экстрагируемого вещества, природы экстрагента и рафината, и от температуры. При увеличении температуры коэффициент распределения обычно уменьшается. Коэффициент распределения не зависит от количества растворенного вещества и объемов экстрагента и рафината.

Установление равновесных концентраций в процессе экстракции происходит довольно медленно. Для ускорения экстракции смесь взбалтывают. После прекращения взбалтывания смесь расслаивается, и концентрации в слоях становятся близки к равновесным значениям.

Если увеличивать концентрацию вещества в первом слое, то одновременно будет возрастать концентрация и во втором слое. Когда раствор становится насыщенным в первом слое, одновременно насыщение достигается и во втором слое. Поскольку *растворимостью* называют концентрацию насыщенного раствора, то можно сказать, что коэффициент распределения равен отношению растворимостей распределяемого вещества в двух слоях. Зная растворимость вещества в одном слое и коэффициент распределения, можно найти растворимость вещества в другом слое. Например, растворимость йода в воде равна 0,001334 моль/л, а коэффициент распределения йода между CCl_4 и водой равен $K = 86$. Соответственно, растворимость йода в органике составляет $86 \cdot 0,001334 = 0,12$ моль/л.

Измерения коэффициентов распределения аминокислот в системе вода/органика позволили характеризовать выгодность нахождения различных аминокислот в неполярных средах, что важно для предсказания структуры белков, взаимодействующих с мембранами.

Установлено, что чем больше коэффициент распределения для анестетиков и депрессантов в системе масло/вода, тем сильнее их действие. Это объясняется тем, что клетки мозга и нервов имеют высокое содержание липидов и предпочтительны для анестетиков.

Однократная (простая) экстракция. Первоначально в объеме воды V_0 растворено n_0 моль йода и исходная концентрация йода в воде равна $c_0 = n_0/V_0$. Затем к водному раствору йода добавляют объем экстрагента V_2 . При этом n_2 моль йода переходит в экстракт, а количество йода в воде (в рафинате) уменьшается. Величину $\beta = n_2/n_0$ называют *долей извлеченного вещества* или *степенью извлечения*. Чем больше величина β , тем лучше экстракция. *Объем рафината (воды) до и после экстракции остается равным V_0 .*

При однократной экстракции долю извлеченного вещества β рассчитывают по формуле:

$$\beta = \frac{n_3}{n_0} = \frac{KV_3/V_0}{1 + KV_3/V_0} \quad (9.3)$$

Из формулы (9.3) видно, что количество извлеченного йода n_3 тем больше, чем больше объем добавленного экстрагента V_3 и чем больше коэффициент распределения K . Однако, увеличение n_3 происходит не пропорционально объему экстрагента V_3 , а слабее. На рис. 9.1 показана зависимость доли извлекаемого вещества β от относительного объема добавляемого экстрагента V_3/V_0 при однократной экстракции при нескольких значениях коэффициента распределения K . По мере увеличения порции экстрагента, доля извлекаемого вещества стремится к единице, то есть к полному извлечению вещества. Чем больше коэффициент распределения, тем больше доля извлеченного вещества при том же объеме затраченного экстрагента.

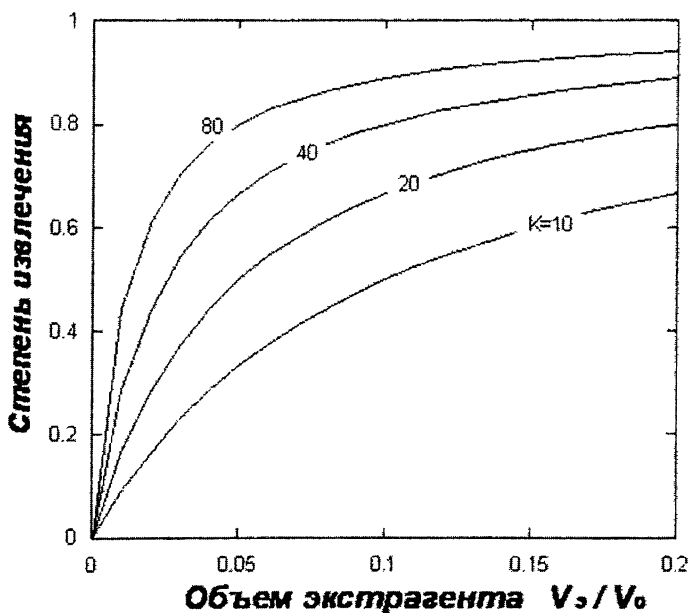


Рис. 9.1. Зависимость степени извлечения вещества β от относительного объема добавляемого экстрагента V_3/V_0 при однократной экстракции.

Коэффициент распределения $K=10; 20; 40$ и 80 .

Определение концентрации йода в экстрактах. Если экстрагируемое вещество сильно поглощает свет на какой-нибудь длине волны, то

для определения концентрации этого вещества в растворе используют метод фотоколориметрии. В методе фотоколориметрии измеряют отношение интенсивностей падающего и прошедшего света I/I_0 или оптическую плотность $D = \lg(I_0/I)$ растворов. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность раствора является безразмерной величиной и прямо пропорциональна концентрации c светопоглощающего вещества в растворе:

$$D = Bc. \quad (9.4)$$

Коэффициент пропорциональности B пропорционален толщине слоя раствора, через который проходит свет и зависит от длины волны света, природы растворенного вещества и природы растворителя. Отметим, что измерения оптической плотности D наиболее точны в интервале 0,1–0,7.

Молярная концентрация йода в экстрактах c_3 пропорциональна оптической плотности экстрактов D_3 ,

$$c_3 = D_3/B_3, \quad (9.5)$$

Йод особенно сильно поглощает свет с длиной волны 490 нм, поэтому измерения оптической плотности экстрактов проводят на этой длине волны. Экспериментально удобно измерять оптические плотности экстрактов D_3 , поскольку концентрация йода (а следовательно, и оптическая плотность) в экстракте выше, чем в рафинате.

Нахождение коэффициента распределения K по результатам однократной экстракции. Запишем формулу (9.3) для однократной экстракции, введя концентрации йода $c_3 = n_3/V_3$ в экстракте:

$$c_3 = \frac{c_0 K}{1 + K \frac{V_3}{V_0}}. \quad (9.6)$$

Представим эту формулу в виде:

$$\frac{1}{c_3} = \frac{1}{c_0 K} + \frac{1}{c_0} \frac{V_3}{V_0}. \quad (9.7)$$

Учитывая соотношение (9.5), между концентрацией и оптической плотностью раствора, имеем:

$$\frac{B_3}{D_3} = \frac{1}{c_0 K} + \frac{1}{c_0} \frac{V_3}{V_0}. \quad (9.8)$$

Окончательно, получаем расчетную формулу:

$$\frac{1}{D_3} = \frac{1}{B_3 c_0 K} + \frac{1}{B_3 c_0} \frac{V_3}{V_0}. \quad (9.9)$$

Если построить зависимость $1/D_3$ от отношения V_3/V_0 , то тангенс угла наклона полученной прямой линии равен $1/(B_3 c_0)$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/(B_3 c_0 K)$. Разделив тангенс угла наклона на величину отсекаемого отрезка, получим коэффициент распределения K . Зная коэффициент распределения, по формуле (9.3) можно рассчитать долю извлеченного вещества β . Эта зависимость оказывается *нелинейной*, поскольку концентрация йода в экстрактах, а следовательно и оптическая плотность экстрактов D_3 , *уменьшаются* по мере увеличения V_3 .

Рекомендуемая литература

Евстратова, К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия : учебник / под ред. К.И. Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с. Глава 7.

Оборудование и реактивы

Находятся в лаборатории: фотоэлектроколориметр КФК-2, бутылки для органических и неорганических сливок.

Выдаются лаборантом: кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см; колба коническая с пробкой вместимостью 250 мл; делительная воронка вместимостью 150–250 мл; бюретка на 25 мл; мерный цилиндр вместимостью 50 мл, пробирки с пробками; экстрагент (CCl_4); водный раствор йода.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Получить в лаборантской необходимое оборудование и реактивы.
2. Включить фотоэлектроколориметр и установить светофильтр, пропускающий свет с длиной волны 490 нм (см. Приложение 3). Эта длина волны является оптимальной, поскольку молярный показатель поглощения йода в CCl_4 наибольший именно при такой длине волны света.

Проверить делительную воронку, налив в нее 50—100 мл воды. Кран воронки, будучи закрытым, не должен пропускать воду. Кран должен легко поворачиваться без «заедания». При открывании крана вода должна легко вытекать из воронки.

3. Мерным цилиндром отмерить $V_0 = 50$ мл водного раствора йода и налить его в колбу вместимостью 250 мл.

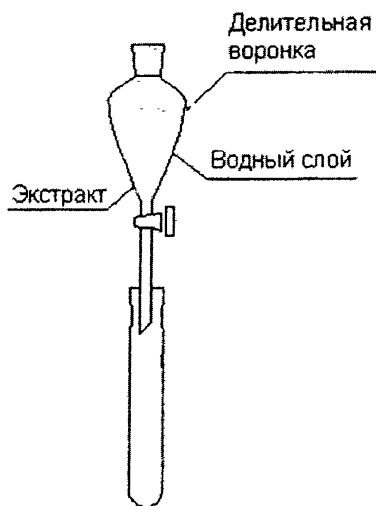


Рис. 9.2. Установка для разделения двух несмешивающихся жидкостей

4. Провести первую однократную экстракцию. Для этого по бюретке отмерить $V_3 = 5$ мл экстрагента CCl_4 и вылить его в колбу с водным раствором йода. Колбу закрыть пробкой и энергично перемешивать 2–3 мин, чтобы эффективно диспергировать хлористый углерод в воде. Пробку периодически открывать. Это необходимо для снижения давления пара растворителя, повышающегося вследствие его испарения при перемешивании. Перелить содержимое колбы в делительную воронку (рис. 9.2). Дать отстояться смеси в течение 5 мин в делительной воронке, чтобы жидкости расслоились.

5. Отделить экстракт с йодом (нижний слой CCl_4) через кран в пробирку, стараясь, чтобы в нее не попала вода, и закрыть пробирку пробкой. Оставшийся рафинат вылить в бутылку для неорганических сливов.

6. На фотоколориметре КФК-2 измерить оптическую плотность этого раствора. Кювету сравнения заполнить дистиллированной водой. Результаты измерений поместить в табл. 9.1.

7. Для проведения второй однократной экстракции мерным цилиндром отмерить $V_0 = 50$ мл водного раствора йода и налить его в колбу. Добавить к этому раствору $V_3 = 10$ мл экстрагента CCl_4 и снова провести экстракцию, как описано выше. Получившийся экстракт отделить во вторую пробирку и закрыть пробкой. Оставшийся рафинат вылить в бутылку для неорганических сливов.

8. Провести третью однократную экстракцию йода из $V_0 = 50$ мл водного раствора йода, используя $V_3 = 15$ мл экстрагента, как описано выше. Экстракт перелить в третью пробирку. Рафинат вылить в бутылку для неорганических сливов.

9. Кювету сравнения заполнить дистиллированной водой. На фотоколориметре КФК-2 измерить оптические плотности D_3 трех экстрактов. Измерения оптических плотностей экстрактов проводить на длине волны 490 нм. Результаты измерений поместить в табл. 9.1. (Чем больше были объемы экстрагента V_3 , тем меньше должны получиться оптические плотности экстрактов D_3).

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. После проведения трех однократных экстракций, имеется три значения оптических плотностей экстрактов D_3 , полученные при трех различных объемах экстрагентов $V_3/V_0 = 0,1; 0,2$ и $0,3$. По этим данным (табл. 9.1) построить линейную зависимость $1/D_3$ от V_3/V_0 — формула (9.9).

2. Найти тангенс угла наклона и величину отрезка отсекаемого на оси ординат полученной прямой. Разделить тангенс угла наклона на величину отсекаемого отрезка и получить величину коэффициента распределения K .

3. По формуле (9.3) построить зависимость доли извлеченного вещества β от относительного объема экстрагента V_3/V_0 , используя полученное в пункте 2 значение K .

4. Используя измеренные значения оптической плотности D_0 и три значения D_3 , измеренные при трех различных объемах экстрагентов $V_3/V_0 = 0,1; 0,2$ и $0,3$, рассчитать приближенные значения доли извлеченного вещества β по формуле (9.11).

Таблица 9.1

Результаты изучения однократной экстракции йода из водного раствора четыреххлористым углеродом

V_3 , мл	V_3/V_0	D_3	$1/D_3$	$\beta = D_3/D_0$
5				
10				
15				
$D_0 =$		$1/(D_0 K) =$	$K =$	

Вопросы для самопроверки

1. Что называют экстракцией?
2. Какие виды экстракции существуют?
3. Какой закон описывает распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями?
4. Что называется экстрагентом, экстрактом, рафинатом?
5. Какая величина называется коэффициентом распределения K , в каких единицах ее измеряют?
6. От чего зависит коэффициент распределения K и от чего — не зависит?
7. Что называется степенью экстракции вещества?
8. Нарисуйте зависимости массы экстрагированного вещества от расхода экстрагента.
9. Как изменится эта зависимость при увеличении коэффициента распределения?
10. Какие экспериментальные способы определения коэффициента распределения Вы можете предложить?

МНОГОКРАТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Задачи работы

- Измерить начальную концентрацию йода в водном растворе.
- Провести трехкратную экстракцию йода
- По данным трехкратной экстракции определить коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом.
 - Сравнить эффективности однократной, трехкратной и непрерывной экстракций.

Теоретическое пояснение

Экстракция — это извлечение какого-либо вещества из раствора с помощью специально подобранного растворителя (экстрагента), *не смешивающегося с исходным раствором*. Рассмотрим, например, извлечение йода из водного раствора. Йод плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях. Если к водному раствору йода добавить органический растворитель — *экстрагент*, например, четыреххлористый углерод CCl_4 , который практически не смешивается с водой, то значительная часть йода перейдет из водного раствора в CCl_4 . Раствор йода в экстрагенте называют *экстрактом*, а водный раствор с остатками йода — *рафинатом*.

Коэффициент распределения. В основе экстракции лежит *закон распределения Нернста* [уравнение 10.1], согласно которому *при постоянной температуре отношение равновесных концентраций вещества в экстракте c_o и в рафинате c_p является постоянной величиной*:

$$c_o / c_p = K \quad (10.1)$$

Величину K — называют *коэффициентом распределения*. Если экстрагируемое вещество в экстрагенте растворяется лучше, чем в воде, то коэффициент распределения больше единицы.

Чем больше величина K , тем лучше экстрагент извлекает растворенное вещество. *Величина K зависит от природы экстрагируемого вещества, природы экстрагента и рафината, и от температуры. При увеличении температуры коэффициент распределения обычно уменьшается. Коэффициент распределения не зависит от количества растворенного вещества и объемов экстрагента и рафината.*

Установление равновесных концентраций в процессе экстракции происходит довольно медленно. Для ускорения экстракции смесь взбалтывают. После прекращения взбалтывания смесь расслаивается, и концентрации в слоях становятся близки к равновесным значениям.

Однократная (простая) экстракция. При однократной экстракции весь объем экстрагента V_3 добавляют к водному раствору йода сразу, в один прием.

Допустим, что в объеме воды V_0 первоначально растворено n_0 моль йода и исходная концентрация йода в воде равна $c_0 = n_0/V_0$. После добавления экстрагента количество йода в воде (в рафинате) уменьшается, поскольку n_3 моль йода переходит в экстракт. Объем рафината (воды) до и после экстракции остается равным V_0 .

Величину $\beta = n_3/n_0$ называют долей извлеченного вещества или степенью извлечения. Чем больше величина β , тем лучше экстракция.

При однократной экстракции долю извлеченного вещества β рассчитывают по формуле (10.2):

$$\beta_{\text{однокр}} = \frac{n_3}{n_0} = \frac{KV_3/V_0}{1 + KV_3/V_0}. \quad (10.2)$$

Из формулы (10.2) видно, что количество извлеченного йода определяется объемом добавленного экстрагента V_3 и коэффициентом распределения K . Увеличение количества извлеченного йода происходит не пропорционально объему добавленного экстрагента, а слабее. На рис. 10.1 сплошной линией показана зависимость доли извлекаемого вещества β от относительного объема добавляемого экстрагента V_3/V_0 при однократной экстракции. По мере увеличения порции экстрагента, доля извлекаемого вещества стремится к единице, то есть к полному извлечению вещества.

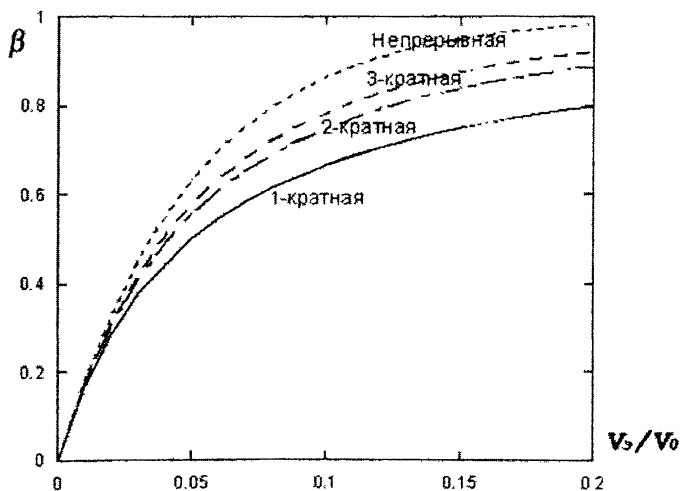


Рис. 10.1. Зависимость доли извлекаемого вещества β от относительного объема добавляемого экстрагента V_3/V_0 при однократной, двухкратной, трехкратной и непрерывной экстракциях. Коэффициент распределения $K = 20$

Определение концентрации йода в экстрактах. Если экстрагируемое вещество сильно поглощает свет на какой-нибудь длине волны, то для определения концентрации вещества в растворе используют метод фотоколориметрии. В методе фотоколориметрии измеряют отношение интенсивностей падающего и прошедшего света I_0/I или оптическую плотность $D = \lg(I_0/I)$ растворов. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность раствора является безразмерной величиной и прямо пропорциональна концентрации c светопоглощающего вещества в растворе

$$D = Bc \quad (10.3)$$

Коэффициент пропорциональности B пропорционален толщине слоя раствора, через который проходит свет, и зависит от длины волны света, природы растворенного вещества и природы растворителя. Молярная концентрация йода в экстрактах c_s пропорциональна оптической плотности экстрактов D_s :

$$c_s = D_s/B_s \quad (10.4)$$

Йод особенно сильно поглощает свет с длиной волны 490 нм, поэтому измерения оптической плотности проводят на этой длине волны. Отметим, что измерения оптической плотности D наиболее точны в интервале 0,1–0,7. Экспериментально удобно измерять оптические плотности экстрактов D_s , поскольку концентрация йода (а следовательно, и оптическая плотность) в экстракте выше, чем в рафинате.

Множественная (дробная) экстракция. Количество йода, извлеченного путем однократной экстракции, растет с увеличением объема добавленного экстрагента V_s — формула 10.2. Добавив достаточно большое количество экстрагента, можно извлечь из раствора требуемое вещество почти полностью — см. рис. 10.1. Однако чем больше объем затраченного экстрагента, тем, естественно, больше и затраты. Поэтому желательно найти способ, позволяющий извлекать больше вещества при том же объеме затраченного экстрагента. Такой способ существует и называется множественной или дробной экстракцией. В настоящей работе изучается трехкратная экстракция.

При трехкратной экстракции весь объема экстрагента $V_s = 15$ мл делят на три порции, каждая объемом $V_s/3 = 5$ мл. К водному раствору (рафинату) добавляют первую порцию экстрагента $V_s/3 = 5$ мл, взбалтывают смесь, дают ей расслоиться и отделяют экстракт. Количество йода в первом экстракте равно:

$$n_1 = n_0 K \frac{V_s}{3V_0} \left(1 + K \frac{V_s}{3V_0} \right)^{-1} \quad (10.5)$$

Как видно из сопоставления формул (10.2),(10.5), первая стадия трехкратной экстракции описывается таким же соотношением, как и простая экстракция с объемом экстрагента $V_3/3$.

Затем в тот же самый рафинат, который, естественно, стал содержать меньше йода, чем было первоначально, добавляют вторую порцию экстрагента. Вторая порция отделенного экстракта объемом $V_3/3$ не столь богата йодом, как первая. Количество йода во втором экстракте равно:

$$n_2 = n_0 K \frac{V_3}{3V_0} \left(1 + K \frac{V_3}{3V_0} \right)^{-2}. \quad (10.6)$$

Наконец, в рафинат добавляют третью порцию экстрагента. Третья порция экстракта (тоже объемом $V_3/3$) содержит еще меньше йода, чем предыдущие порции. В третьем экстракте количество йода равно:

$$n_2 = n_0 K \frac{V_3}{3V_0} \left(1 + K \frac{V_3}{3V_0} \right)^{-3}. \quad (10.7)$$

Три последовательных порции экстрагента по $V_3/3$ каждая, в целом, извлекают больше вещества, чем одна порция V_3 добавленная сразу. Поэтому, при заданном количестве затраченного экстрагента эффективность дробной экстракции выше, чем однократной — рис. 10.1.

Количество йода n_i в i -ом экстракте равно произведению концентрации йода c_i в этом экстракте на его объем:

$$n_i = c_i V_3 / 3 \quad (10.8)$$

Заменяя концентрации йода c_i в экстрактах оптическими плотностями $D_i = c_i B_3$ имеем

$$D_i = B_3 K \frac{n_0}{V_0} \left(1 + K \frac{V_3}{3V_0} \right)^{-i}, \quad (10.9)$$

где i — номер стадии. После логарифмирования получаем:

$$\ln(D_i) = \ln \left(B_3 K \frac{n_0}{V_0} \right) - i \ln \left(1 + \frac{KV_3}{3V_0} \right). \quad (10.10)$$

Построив зависимость $\ln(D_i)$ от номера стадии i , получим прямую линию, наклон которой $\ln \left(1 + \frac{KV_3}{3V_0} \right)$ позволяет рассчитать коэффициент распределения K .

Непрерывная экстракция. Чем больше число порций N экстрагента (и чем, соответственно, меньше каждая порция), тем эффективнее экстракция. Наиболее эффективной является *непрерывная экстракция*, при которой экстрагент добавляют маленькими капельками. Технически это осуществляют в специальных аппаратах при противотоке исходного раствора и экстрагента. Капельки экстрагента последовательно «пробулькивают» через рафинат, а когда они «пропитываются» веществом их отводят из аппарата.

При непрерывной экстракции количество извлеченного вещества возрастает по мере увеличения объема затраченного экстрагента V_3 по закону:

$$\beta_{\text{непр}} = \frac{n_{\text{непр}}}{n_0} = 1 - \exp \left(-K \frac{V_3}{V_0} \right). \quad (10.11)$$

На рис. 10.1 приведены зависимости количества извлеченного вещества от объема затраченного экстрагента при однократной, многократной и непрерывной экстракции. Во всех случаях коэффициент распределения $K=20$. Как видно из рисунка, непрерывная экстракция эффективнее и однократной, и многократной экстракций.

Рекомендуемая литература

Евстратова, К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия : учебник / под ред. К.И. Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с. Глава 7.

Оборудование и реактивы

Находятся в лаборатории: фотоэлектроколориметр КФК-2, бутылки для органических и неорганических сливок.

Выдаются лаборантом: кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см; колба коническая с пробкой вместимостью 250 мл; делительная воронка вместимостью 150—250 мл; бюретка на 25 мл; мерный цилиндр вместимостью 50 мл, пробирки с пробками; экстрагент (CCl_4); водный раствор йода.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Получить в лаборантской необходимое оборудование и реактивы.
2. Включить фотоэлектроколориметр и установить светофильтр, пропускающий свет с длиной волны 490 нм (см. Приложение 3). Эта длина волны является оптимальной, поскольку молярный показатель поглощения йода наибольший именно при такой длине волны света.

3. Проверить делительную воронку, налив в нее 50–100 мл воды. Кран воронки, будучи закрытым, не должен пропускать воду, а при его открытии вода должна легко вытекать из воронки. Кран должен легко проворачиваться без «заедания».

5. Мерным цилиндром отмерить $V_0 = 50$ мл водного раствора йода и налить его в колбу вместимостью 250 мл.

6. Приготовить *три порции* экстрагента CCl_4 по 5 мл.

7. К водному раствору йода в колбе добавить первую порцию экстрагента 5 мл и провести первую стадию экстракции ($i = 1$). Для этого колбу закрыть пробкой и энергично перемешивать 2–3 мин, чтобы эффективно диспергировать хлористый углерод в воде. Пробку периодически открывать. Это необходимо для снижения давления пара растворителя, повышающегося вследствие его испарения при перемешивании.

8. Перелить содержимое колбы в делительную воронку (рис.10.2). Дать отстояться смеси в течение 5 мин в делительной воронке, чтобы жидкости расслоились.

9. Отделить экстракт с йодом (нижний слой CCl_4) через кран в пробирку, стараясь, чтобы в нее не попала вода. Рафинат (водный раствор йода, оставшийся после экстракции) перелить обратно в колбу.

10. На фотоколориметре КФК-2 измерить оптическую плотность D_1 первого экстракта. Измерения оптической плотности проводить на длине волны 490 нм. Результаты измерений поместить в табл. 10.1. в графу $i = 1$.

11. В рафинат (водный раствор йода после первой экстракции) добавить вторую порцию экстрагента $V_2 = 5$ мл и провести вторую стадию экстракции ($i = 2$). Экстракт отделить, а рафинат перелить обратно в колбу. Измерить оптическую плотность D_2

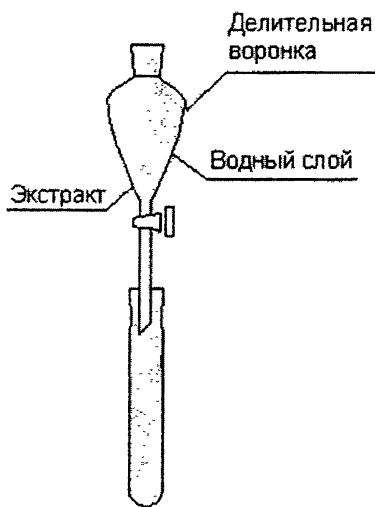


Рис. 9.2. Установка для разделения двух несмешивающихся жидкостей

второго экстракта. Результаты измерений поместить в табл. 10.1 в графу $i = 2$.

12. Аналогичным образом провести третью стадию экстракции ($i = 3$). Измерить оптическую плотность D_3 третьего экстракта. Результаты измерений поместить в табл. 10.1 в графу $i = 3$.

13 Самая большая оптическая плотность будет у первого экстракта. Наименьшую оптическую плотность имеет последний, третий экстракт.

Обработка результатов

1. После проведения *трехкратной* экстракции, имеются *три* значения оптических плотностей D_i первого, второго и третьего экстрактов.

2. По данным *табл. 10.1.* построить линейную зависимость логарифма оптической плотности экстракта $\ln(D_i)$ от номера i этого экстракта.

3. По тангенсу угла наклона $\ln \left(1 + \frac{KV_3}{3V_0} \right)$ этой зависимости найти ве-

личину коэффициента распределения K . Величина $\frac{V_3}{3V_0} = 0,1$

4. Используя значение K , найденное в пункте 3, по формуле (10.2) построить зависимость доли извлеченного вещества $\beta_{\text{однокр}}$ от V_3/V_0 при однократной экстракции.

5. По формуле (10.11) построить зависимость доли извлеченного вещества $\beta_{\text{непр}}$ от V_3/V_0 при непрерывной экстракции.

6. Сделать выводы об эффективности однократной, трехкратной и непрерывной экстракциях.

Таблица 10.1

Результаты изучения трехкратной экстракции йода из водного раствора четыреххлористым углеродом

Стадия i	D_i	$\ln \left(1 + \frac{KV_3}{3V_0} \right)$	$\ln(KD_0)$
1			
2			
3			

Вопросы для самопроверки

11. Что называют экстракцией?
12. Какие виды экстракции существуют?
13. Какой закон описывает распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями?
14. Что называется экстрагентом, экстрактом, рафинатом?
15. Какая величина называется коэффициентом распределения K , в каких единицах ее измеряют?
16. От чего зависит коэффициент распределения K и от чего — не зависит?
17. Что называется степенью экстракции вещества?
18. Нарисуйте зависимости массы экстрагированного вещества от расхода экстрагента.

Инструкция по измерению показателей преломления
на рефрактометре

1. Включить настольную лампу и направить ее свет в сторону рефрактометра (рис. 1.1).

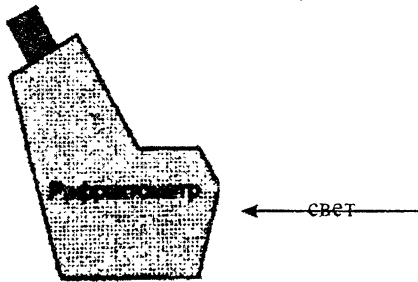


Рис. 1.1. Направление освещения рефрактометра

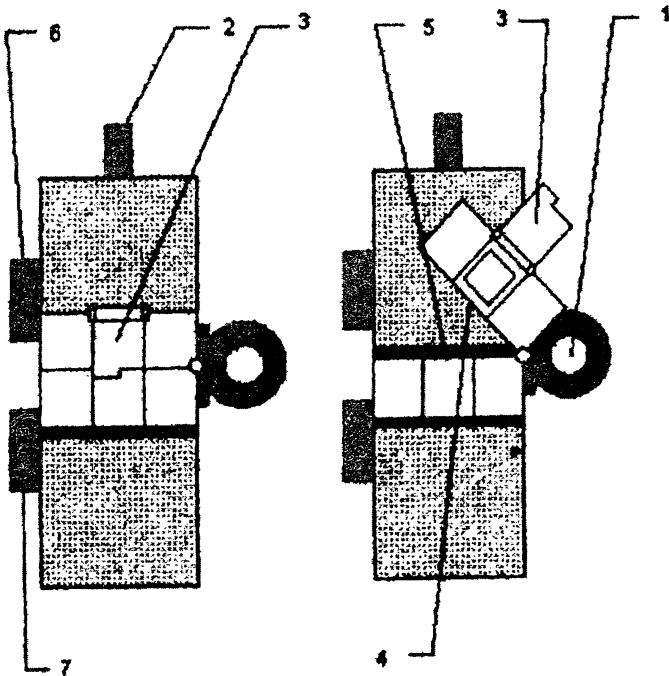


Рис. 1.2. Рефрактометр: 1 — зеркало; 2 — окуляр; 3 — заслонка;
4 — верхняя призма; 5 — нижняя призма; 6,7 — маховики

2. С помощью зеркала (1) рефрактометра и, глядя в окуляр (2) (рис.2), направить свет лампы так, чтобы измерительная шкала (рис.3) была хорошо освещена.

3. Поднять вверх заслонку (3) верхнего окошка и направить свет лампы на него.

4. Вывинтить окуляр (2) рефрактометра до упора, вращая его против часовой стрелки.

5. Глядя в окуляр и вращая его по часовой стрелке, получить четкое изображение перекрестья нитей (см. рис. 1.3).

6. Откинуть влево верхнюю призму (4) рефрактометра.

7. Фильтровальной бумагой осторожно, чтобы не оцарапать, протереть поверхности верхней (4) и нижней (5) призмы. Протирать призмы необходимо перед каждым новым нанесением на них жидкости и по окончании работы.

8. Пипеткой нанести 1-3 капли воды на нижнюю призму (5).

9. Накрыть нижнюю призму (5) верхней (4).

10. Глядя в окуляр (2) и вращая маховик (6), добиться появления границы светотени в поле окуляра (рис. 1.3).

11. Вращая маховик (7), добиться, чтобы эта граница стала отчетливой.

12. Вращая маховик (6), совместить границу светотени с перекрестьем нитей окуляра.

13. Произвести отсчет показаний измерительной шкалы по визиру, которые соответствуют показателю преломления жидкости. Для воды этот отсчет должен составлять 1,3330. В этом случае рефрактометр настроен правильно.

14. Повторить измерение показателя преломления еще 2 раза.

15. Измерить показатели преломления исследуемых жидкостей как описано выше.

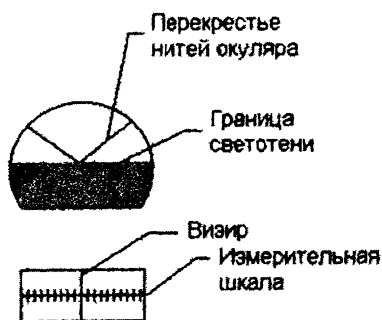
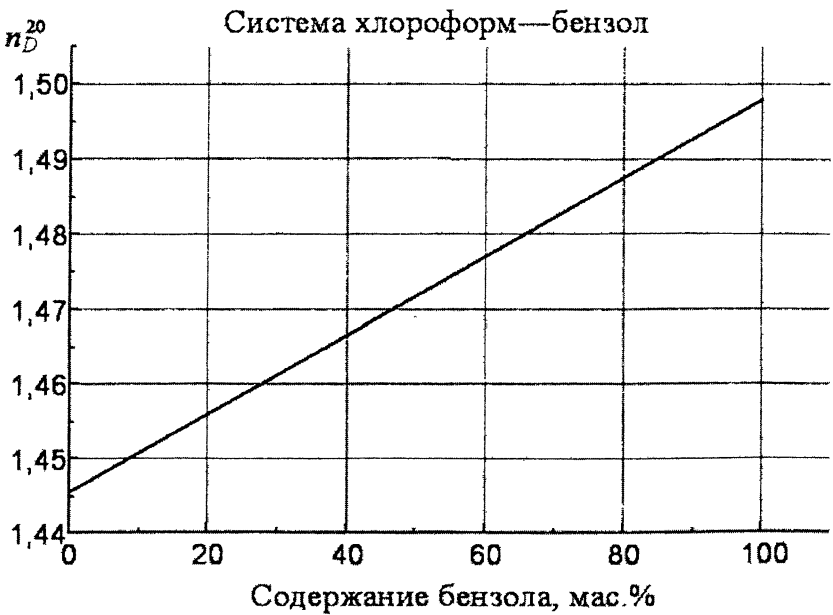
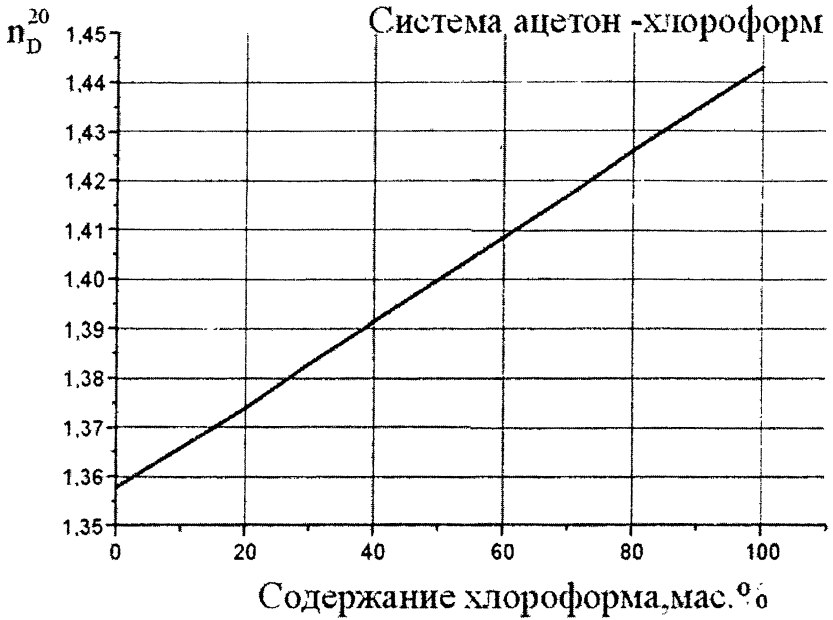
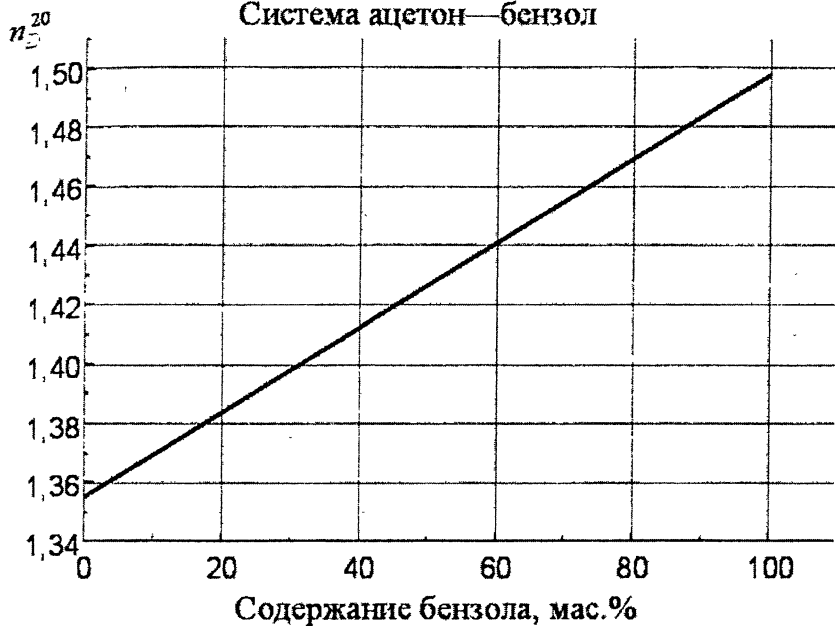


Рис. 1.3. Положение границы между светлым и темным секторами и шкала показателей преломления, наблюдаемые в окуляр рефрактометра



Система ацетон—бензол



Инструкция по работе с фотоэлектроколориметром КФК-2

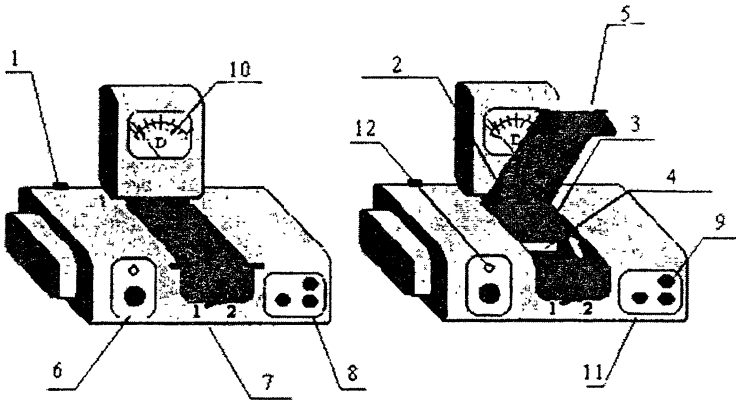


Рис. 3.1. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2:
 выключатель (1); кювета сравнения (2); кюветодержатель (3);
 кювета с рабочим раствором (4); крышка кюветного отделения (5);
 переключатель светофильтров (6); ручка переключения кювет (7);
 ручка грубой настройки измерительного прибора (8);
 ручка тонкой настройки измерительного прибора (9);
 шкала измерительного прибора (10);
 переключатель чувствительности фотоколориметра (11);
 индикаторная лампа включения прибора (12)

1. Включить фотоколориметр (рис. 3.1) в сеть.
2. Тумблер (1) переключить в положение «Вкл.» и дать прогреться прибору в течение ~15 мин.
3. Поднять крышку кюветного отделения (5). Пока на приборе не проводятся измерения оптической плотности, эта крышка должна оставаться в поднятом положении.
4. Кварцевую кювету сравнения (2) с толщиной поглощающего слоя 1 или 2 см заполнить чистым растворителем. Вторую такую же кювету (3) заполнить рабочим раствором вещества в этом же растворителе.
5. Поставить в кюветодержатель (4) кюветы (2,3) и закрыть крышку кюветного отделения (5).
6. Ручкой переключения фильтров (6) установить фильтр, пропускающий излучение с нужной длиной волны.
7. Поворотом рычажка (7) поместить в луч света кювету сравнения (2).
8. Закрыть крышку (5) кюветного отделения.

9. Ручку «Чувствительность» (11) переключить в положение 1, 2 или 3 черного или красного сектора в зависимости от цвета цифр, которым указана длина волны выбранного светофильтра.

10. Ручками грубой (8) и тонкой (9) настройки установить стрелку шкалы измерительного прибора (10) в положение «0» по шкале оптических плотностей D (нижняя шкала). Если это не удастся сделать, то повторить настройку, переключая ручку «Чувствительность» (11) в другие положения.

11. Поворотом рычажка (7) поместить в луч света кювету с рабочим раствором (3).

12. Произвести отсчет показаний прибора по шкале (10).

13. Повторить измерение еще 2 раза и найти среднее значение.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
РАБОТА 6. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ СМЕСИ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ. РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ КИПЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА	4
РАБОТА 7. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАССЛОЕНИЯ СМЕСИ ДВУХ ОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ	16
РАБОТА 8. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ ИЗ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ, НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКОМ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	26
РАБОТА 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ДОЛИ ИЗВЛЕЧЕННОГО ВЕЩЕСТВА ПУТЕМ ОДНОКРАТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ.	39
РАБОТА 10. МНОГОКРАТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ	46
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.	56
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.	58

Кафедра физической и коллоидной химии

А.М. Скворцов, В.И. Кучук,
А.В. Москвин, Л.В. Шихеева,
Л.А. Бахолдина, К.И. Евстратова

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В БИНАРНЫХ
И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Зав. издательством *О. Л. Олейник*
Редактор *О. Л. Олейник*
Компьютерная верстка *И. В. Третьяковой*
Печать на ризографе *Н. В. Андриановой*

Сдано в набор 17.05.07. Подписано к печати 31.05.07. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип.
Печать ризограф. Гарнигура «Таймс». Уч.-изд. л. 3,50. Печ. л. 3,75. Заказ 681. Тираж 300 экз.

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия
197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14