

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

ВЫСАЛИВАНИЕ ВОДНО-ПИРИДИНОВЫХ РАСТВОРОВ БРОМИДОМ КАЛИЯ

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА

Студентки IV курса 413 группы
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии
Деминой Натальи Алексеевны

Научный руководитель
д.х.н., профессор

20.06.16 Д.Г. Черкасов
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Заведующий кафедрой
член-корр. РАЕН
доктор хим. наук, профессор

С.П. Муштакова
дата, подпись

С.П. Муштакова

Саратов 2016 год

ВВЕДЕНИЕ

Влияние третьего компонента на взаимную растворимость двухфазных жидких систем изучено в большом числе работ. Однако явления, связанные с фазовым поведением двойных жидких смесей при введении в них твердого компонента, исследованы недостаточно. Изучение влияния природы компонентов бинарного растворителя, добавляемой соли, ее концентрации и температуры на эффект высаливания имеет большое теоретическое значение для выяснения вопросов топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель. С другой стороны, очень часто в промышленной и лабораторной практике при проведении процессов селективной экстракции и ректификации применяют добавки веществ – высаливателей, способствующих лучшему разделению компонентов.

В течение многих лет в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах соль – бинарный растворитель в связи с проблемами высаливания неэлектролитов. Такие исследования позволяют установить температуру начала расслаивания в системе, определить эффект высаливания и выяснить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы соль – бинарный растворитель с изменением температуры.

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе бромид калия – вода – пиридин в интервале 10–90°C с целью выявления высаливающего действия соли на водно-пиридиновые растворы.

Задачи исследования:

1. Проанализировать данные по ранее исследованным тройным системам соль–вода–пиридин и рассчитать примерную температуру начала расслаивания в системе бромид калия–вода–пиридин.

2. Исследовать фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы бромид калия–вода–пиридин, экспериментально определить температуру начала расслаивания.

3. Построить изотермические фазовые диаграммы и определить зависимость эффекта высаливания пиридина из водных растворов бромидом калия от температуры.

В выпускную квалификационную работу входят две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе были рассмотрены: высаливание в трехкомпонентных системах; характеристика бинарной системы вода – пиридин; растворимость нитрата и галогенидов калия в пиридине и его смесях с водой. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе бромид калия – вода – пиридин и обсуждение результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первые систематические исследования явлений, связанных с введением солей в двойные жидкостные смеси, положены работами российских ученых Вревского, Каблукова и Коновалова. Было обнаружено, что при введении солей в водно-спиртовые смеси общее давление пара повышается. Это, по их мнению, является результатом понижения парциального давления пара воды и повышения парциального давления пара спирта. Вместе с тем было отмечено, что в зависимости от природы соли такое «частичное» разделение растворителей может перейти в полное, когда в гомогенном растворе наступает расслаивание. Расслаивание бинарных растворителей при введении солей является следствием высаливания.

Явление высаливания и противоположное ему по эффекту явление всаливания часто возникают в системах, различных по числу, природе компонентов и сосуществующих фаз. Под термином «высаливание» объединяют многие распространенные в физической химии растворов явления:

- 1) седиментацию гидрофильных коллоидов при создании в растворе значительных концентраций электролита, ионы которого в процессе своей гидратации отнимают воду от частиц золя и тем самым способствуют его коагуляции;
- 2) увеличение экстрагируемости распределяющихся веществ в двухфазных экстракционных системах жидкость – жидкость при введении в одну из фаз (как правило, водную) больших количеств неэкстрагируемого электролита (электролитов);
- 3) уменьшение растворимости в воде газов и некоторых жидких или твердых неполярных неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов и склонных к гидратации неэлектролитов.

Общая картина фазовых равновесий, образующихся при высаливании двойных гомогенных систем, представлена Мерцлиным, Никурашиной и

Остапенко. Они пришли к заключению, что изотермические фазовые диаграммы систем с высаливанием являются частными случаями диаграмм тройных систем с кристаллизацией монотектики при наличии одного бинарного расслоения в таком температурном интервале, когда высаливатель находится в твердом, а растворители – в жидком состоянии. При достаточно низких температурах в тройной системе, состоящей из двух неограниченно растворяющихся друг в друге жидких компонентов L_1 и L_2 и твердой соли S , наблюдается простая растворимость соли в смешанном растворителе. Точки ℓ_S и $\ell_{S'}$ отвечают растворимости соли S в индивидуальных растворителях L_1 и L_2 , соответственно. Линия растворимости $\ell_S\ell_{S'}$ отделяет поле гомогенных растворов ℓ от поля насыщенных растворов $\ell+S$, которое покрыто нодами. С повышением температуры растворимость соли увеличивается и при некоторой вполне определенной температуре на линии растворимости появляется критическая точка K , что можно объяснить касанием критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии. Возникает критическая нода KS монотектического состояния, отвечающая равновесию двух идентичных по составу и свойствам жидких фаз с твердой фазой S . Температура образования критической ноды является температурой начала расслаивания в системе. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на диаграмме двух новых полей – расслоения и монотектического состояния.

На основе данных ранее исследованных в нашей лаборатории систем хлорид (нитрат, иодид) калия–вода–пиридин нами построена зависимость температуры образования критической ноды монотектического равновесия t_{KS} (температура начала расслаивания) от кристаллографического радиуса аниона соли. Полученная графическая зависимость является прямолинейной, описывается уравнением прямой. Полученная зависимость нами использована для расчета примерной температуры начала расслаивания в тройной системе бромид калия–вода–пиридин. Обзор литературы показал, что в изучаемой

системе эта температура не была определена и методов ее расчета для систем соль–бинарный растворитель вообще не предложено. При радиусе бромид-аниона 0.195 нм по уравнению мы рассчитали температуру начала расслаивания.

В тройной системе $KBr - H_2O - C_5H_5N$ политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов I – VIII сечений характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением масс пиридина и воды. Смеси компонентов по сечению IX характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс бромида калия и воды.

Политермы фазовых состояний по сечениям I – VII аналогичны. Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов $\ell+S$, расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 –органическая фаза, ℓ_2 –водная фаза) и монотектического равновесия $\ell_1+\ell_2+S$.

Политерма сечения VIII представляет собой линию растворимости бромида калия в соответствующих смесях воды и пиридина. Политерма отделяет поле гомогенно-жидкого состояния ℓ от поля насыщенных растворов $\ell+S$ ($S - KBr$).

Политерма сечения IX состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$. Эти кривые соединяются в критической точке KS . Этой точке соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами бромида калия (S). Эта температура является температурой начала расслаивания в системе. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики.

Найденная нами экспериментально температура образования критической ноды монотектического состояния оказалась ниже, чем

найденная из зависимости ранее. Возможно, причина этого состоит в меньшей степени чистоты бромида калия по сравнению с другими солями. Мы скорректировали полученную зависимость, добавив в нее определенную нами температуру t_{KS} и радиус бромид-аниона (0.195 нм). Полученная графическая зависимость является также прямолинейной и почти совпадает с ранее описываемым уравнением прямой. Вполне возможно, уточненная закономерность позволит определять с большей точностью температуру начала расслаивания в других системах соль – вода – пиридин.

Нахождение подобных закономерностей открывает возможности предсказывать такую важную величину как температуру начала расслаивания в тройной системе соль – бинарный растворитель и управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы области расслоения путем введения в двойную жидкостную систему подходящих солей-высаливателей. Таким образом, нами подтверждена закономерность о повышении температуры начала расслаивания в тройных системах соль–бинарный растворитель с уменьшением степени гидратации аниона соли (при одинаковом катионе) по мере возрастания его радиуса.

Для определения зависимости состава критической точки растворимости от температуры были исследованы смеси трех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением масс воды и пиридина.

Нами найдены зависимости содержания бромида калия и пиридина в критических растворах от температуры. Критические кривые заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия в критической конечной точке. По литературным данным система вода – пиридин имеет высоко расположенную в температурном отношении критическую температуру (выше 150°C) и введение бромида калия приводит к значительному понижению этой температуры.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые мы использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермических фазовых диаграмм. Изотермы фазовых состояний были построены при 10.0, 25.0, 40.0, 50.6, 55.0, 70.0 и 90.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

В интервале 10.0 – 90.0°C диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ появляется критическая точка К, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы (органическая ℓ_1 и водная ℓ_2) идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (KBr), возникает критическая нода KS монотектического равновесия. Состав критической жидкой фазы К определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости.

С повышением температуры, как видно из изотермы при 55.0°C, критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и небольшим полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ с критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотермы при 60.0, 70.0 и 90.0°C), но размер поля расслоения увеличивается, а полей насыщенных растворов уменьшаются.

Значения растворимости бромида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным.

Для количественной оценки эффекта высаливания пиридина бромидом калия из его водных растворов графически нами определены составы жидких фаз монотектического состояния при четырех температурах: 50.6, 55.0, 70.0 и

90.0°C и рассчитаны коэффициенты распределения. Коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций пиридина в органической и водной фазах монотектического состояния по формуле

$$K_p = \frac{C_{1,2}(e_2)}{C_{1,2}(e_1)}.$$

Из построенной зависимости видно, что коэффициент распределения возрастает с повышением температуры. Это свидетельствует об увеличении высаливающего действия бромида калия вследствие увеличения растворимости этой соли и разрушения водородных связей между водой и пиридином при повышении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе бромид калия – вода – пиридин в интервале температур 10 – 90°C.
2. В тройной системе бромид калия – вода – пиридин определена зависимость состава смеси, отвечающей критической точке растворимости области расслоения, от температуры. Установлено, что введение бромида калия, подвергающегося гомоселективной сольватации, в смеси компонентов двойной системы вода – пиридин приводит к понижению ее как бы высоко расположенной НКТР до температуры образования критической ноды монотектического состояния тройной системы. Таким образом, бромид калия обладает высаливающим действием на водные растворы пиридина и начинает их расслаивать выше некоторой температуры.
3. Рассчитаны коэффициенты распределения пиридина между водной и органической фазами монотектического состояния при трех температурах в тройной системе бромид калия – вода – пиридин. Обнаружено, что эффект высаливания пиридина из водных растворов нитратом калия увеличивается с повышением температуры.
4. Построены изотермы фазовых состояний системы бромид калия – вода – пиридин при 10.0, 25.0, 40.0, 50.6, 55.0, 70.0 и 90.0°C позволили выявить топологическую фазовую диаграмму с изменением температуры.
5. Подтверждена закономерность о том, что уменьшение радиуса аниона соли (иодид, бромид, нитрат, хлорид) при одинаковом катионе (калия) приводит не только к усилению эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов при данной температуре, но и к понижению температуры начала расслаивания тройных систем соль – бинарный растворитель, в которых составляющая двойная жидкостная система гомогенна.