

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

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–
ПИРИДИН–МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР –15-5°С**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 413 группы
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии
Овчинниковой Ларисы Сергеевны

Научный руководитель
к.х.н., доцент

дата, подпись

М.П. Смотров

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2017 год

Введение

Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования широко используются в технологической практике. Однако, им присущ ряд недостатков, основным из которых является применение легколетучих и горючих органических растворителей. Данная проблема может быть решена как традиционным путем – поиском нелетучих, негорючих экстракционных реагентов или разбавителей, так и нетрадиционным способом, например, извлечением ионов металлов в системах без органического растворителя. Одной из причин расслаивания этих систем является химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде и возникновению замкнутой области расслоения.

Нами проведен обзор литературы тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения. Проведенный обзор показал, что все исследованные тройные системы с замкнутой областью расслоения изучены в достаточно небольшом интервале температур. Как правило, это положительные температуры, когда все компоненты находятся в жидком агрегатном состоянии. Соответственно, топология таких систем при кристаллизации одного из компонентов не изучена.

Настоящая работа посвящена политермическому изучению фазовых равновесий в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота в интервале температур от -15 до 5°C с целью выявления топологической трансформации.

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота в интервале от -15 до 5°C .
2. Построить изотермы тройной системы вода–пиридин–масляная кислота при низких температурах.

В выпускную квалификационную работу входили две главы (литературный обзор и экспериментальная часть). В первой главе были

рассмотрены: свойства бинарных жидкостных систем; типы диаграмм расслаивания двойных жидкостных систем; тройные системы с замкнутой областью расслоения. Во второй главе: характеристика исследуемых веществ, их очистка и идентификация; визуально-политермический метод; характеристика двойных систем, входящих в тройную систему вода–пиридин–масляная кислота; политермическое исследование равновесий в двойной системе вода–масляная кислота; политермическое исследование равновесий в двойной системе вода–пиридин; политермическое исследование равновесий в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота и обсуждение результатов.

Основное содержание работы

В работе использовали три вещества: воду, масляную кислоту и пиридин.

Воду получали на бидистилляторе DEM-20 «MERA-POLNA», ее показатель преломления хорошо согласуется со справочными данными.

Препарат пиридина квалификации «ч.д.а.» (Нижнетагильский металлургический комбинат им. В.И. Ленина; содержание основного вещества $\approx 99\%$) осушали над гидроксидом калия в течение недели при периодическом перемешивании, затем отделяли от осадка декантацией и перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м, отбирали фракцию, кипящую в интервале температур 115-116°C. Показатель преломления, измеренный нами, хорошо согласуется с литературными данными.

Препарат масляной кислоты квалификации «ч.» (Ереванский завод химреактивов) осушали над сульфатом магния в течение недели при периодическом встряхивании, далее отделяли от осадка декантацией и перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.2 м, отбирали фракцию, кипящую в интервале 164-165°C. Показатель преломления, измеренный нами, хорошо согласуется со справочными данными. Показатели преломления растворителей измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в бинарной и тройной жидкостных системах использовали визуально-политермический метод.

Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов. Методика эксперимента была следующей.

Смеси двух или трех компонентов готовили, взвешивали на аналитических весах в стандартных ампулах из термостойкого стекла.

Ампулы со смесью запаивали. При определении температур фазовых переходов в интервале 10-20°C эти ампулы поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л. В качестве теплоносителя применяли воду. При определении температур фазовых переходов в интервале -15-10°C ампулы помещали в термостатируемую камеру криостата «Криовист-05» объемом 12 л. В качестве теплоносителя применяли 96%-ный этиловый спирт. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью.

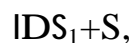
Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания, и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуально образование или исчезновение жидкой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней как со стороны более низких, так и более высоких температур.

Температуру фазового перехода с образованием / растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания при периодическом интенсивном перемешивании ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла.

По результатам исследований строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного компонента (или смеси двух компонентов определенного состава) в смесях всех компонентов системы.

В тройную систему вода–пиридин–масляная кислота входят три двойные системы: вода–масляная кислота, вода–пиридин, пиридин–масляная кислота. Нами визуально-политермическим методом изучены системы вода–масляная кислота и вода–пиридин.

Для построения диаграммы двойной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ политермически исследована 31 смесь компонентов в интервале температур $-10 \div 0^\circ\text{C}$. В системе при -9.5°C происходит невариантная эвтектическая фазовая реакция:



где l – жидкая фаза, S_1 – твердая фаза, представляющая кристаллы масляной кислоты, S – твердая фаза, представляющая лед.

Выше невариантной температуры осуществляется двухфазное равновесие $l+S_2$, гомогенно-жидкое состояние l и двухфазное равновесие $l+S_1$.

Также в системе существует равновесие двух жидких фаз l_1+l_2 . Эта область является метастабильной и характеризуется ВКТ. На поле двухжидкофазного равновесия построены ноды и определены графически составы равновесных жидких фаз при пяти температурах. Через середины нод проведен диаметр Алексева, который характеризуется некоторой кривизной, но по мере приближения к бинодали становится прямым. По точкам пересечения диаметра с бинодальной кривой графически определили состав смеси, отвечающей верхней критической температуре растворения.

Для построения фрагмента диаграммы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ было политермически исследовано 7 смесей компонентов в интервале температур $-10 \div 0^\circ\text{C}$. На основе построенной линии кристаллизации льда сделали вывод, что данная двойная система вода – пиридин является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Кривая кристаллизации льда очень пологая, с почти горизонтальным участком, что характерно для систем, находящихся в скрытнорасплаивающемся состоянии.

Для выявления закономерностей топологической трансформации поля монотектического состояния с изменением температуры в тройных системах, с замкнутой областью расслоения были изучены фазовые равновесия в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота. Эта система ранее была

исследована в нашей лаборатории в интервале 5-55°C. Поэтому мы исследовали эту систему в интервале -15-5°C.

Политермическое изучение растворимости в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота было проведено для смесей компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава. Сечения I–VII характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды. Сечения VIII и IX характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс пиридина и воды. Сечения X и XI характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс пиридина и масляной кислоты. На политермах существуют следующие поля фазовых равновесий: гомогенно-жидкое ℓ , расслоения $\ell_1+\ell_2$, насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S , монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$.

Политермы сечений I-V в интервале 5-55°C представляют собой кривые, отделяющие поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$. Эти кривые имеют вид неправильной параболы. Ниже 5°C политермы этих сечений имеют более сложный вид. Они представляет собой несколько линий, отделяющих друг от друга поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов ℓ_2+S , расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая лед). Политермы сечений VI и VII представляют собой простую линию растворимости льда в смешанном растворителе. Политермы сечений VIII и IX аналогичны политермам сечений I-V. Сечения X и XI выходят из вершины треугольника состава, отвечающего воде, поэтому при определенной температуре они совпадают со стороной монотектического треугольника и на политермах этих сечений есть горизонтальная линия, отделяющая поле монотектики от поля насыщенных растворов.

Изотермические диаграммы тройной системы вода–пиридин–масляная кислота в интервале температур от 52 до 0°С характеризуются наличием замкнутой бинодальной кривой. На основе полученных политермических данных мы построили изотермы фазовых состояний при –0.5°С, –1.0°С, –1.6°С, –2.0°С, –3.0°С, –5.0°С.

При 0°С начинается кристаллизация льда, поэтому ниже этой температуры на изотермах помимо области расслоения появляется область кристаллизации льда (изотерма при –0.5°С).

С дальнейшим понижением температуры размеры этих полей увеличиваются. Чтобы определить координаты точки соприкосновения, нами графически были сняты с политерм координаты углов монотектического треугольника и построены для этих точек зависимости состава от температуры. После чего из полученных данных были получены линии тренда, для которых использовалась полиномиальная аппроксимация второй степени, и определены уравнения второго порядка. Чтобы найти точку пересечения для определения критической ноды монотектики, мы решили соответствующие системы уравнений и получили следующие результаты. Естественно, это является очень грубой оценкой, т.к. использованная аппроксимация не учитывает резкое загибание при приближении к критической точке критической ноды монотектики. Чтобы более точно определить координаты данной точки, мы использовали геометрические экстраполяцию и интерполяцию. Таким образом, были определены координаты точки, в которой соприкасаются области расслоения и кристаллизации. На изотерме при –1.6°С на поле кристаллизации льда образуется критическая нода монотектического состояния. С дальнейшим понижением температуры критическая нода монотектики трансформируется в монотектический треугольник с примыкающими к его сторонам полями расслоения и насыщенных растворов. Размеры этого монотектического треугольника при –2°С очень малы, его практически не видно.

При -3°C его размеры значительно увеличиваются. Далее с понижением температуры качественных изменений не происходит, только количественные, что можно увидеть на изотерме при -5.0°C .

Таким образом, мы установили топологическую трансформацию с понижением температуры для тройной жидкостной системы вода–пиридин–масляная кислота. Определили температуру образования критической ноды монотектики.

Заключение

1. Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в тройной системе вода–пиридин–масляная кислота. Построены одиннадцать политерм.
2. Построены изотермы фазовых равновесий тройной системы вода–пиридин–масляная кислота при -0.5 , -1.0 , -1.6 , -2.0 , -3.0 , -5.0°C . Выявлена топологическая трансформация с понижением температуры для тройных жидкостных систем с замкнутой бинодальной кривой.
3. Определены координаты критической точки критической ноды монотектики.