

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

**РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ
ВОДА–ПИРИДИН–МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА–ИЗОМАСЛЯНАЯ
КИСЛОТА В ИНТЕРВАЛЕ 30-80°С**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Штаб Регины Владимировны

Научный руководитель

к.х.н., доцент

дата, подпись

М.П. Смотров

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2017 г.

ВВЕДЕНИЕ

В экстракционной практике все большее применение находят тройные системы с замкнутой областью расслоения. Одной из причин расслаивания в этих системах является химическое взаимодействие между двумя компонентами, приводящее к образованию химического соединения в жидкой фазе с ограниченной растворимостью в третьем компоненте с возникновением замкнутой области. Изучение распределения ионов металлов в таких системах показало, что многие из них (Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Nd^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) практически полностью остаются в водной фазе, тогда как комплексные соединения висмута, цезия, меди, свинца, сурьмы, олова, платины, вольфрама, ртути, молибдена, цинка концентрируются в органической фазе. Из литературы известно, что в зависимости от характера изменения взаимной растворимости компонентов системы замкнутая область расслоения может исчезнуть с понижением или повышением температуры через нижнюю или верхнюю трехкомпонентную критическую точку растворимости. К сожалению, авторы большинства работ не всегда точно устанавливают координаты этой точки.

Введение четвертого компонента – жидкого или твердого, может способствовать оптимизации процесса экстракционного разделения. Четвёртый компонент может уменьшить или увеличить взаимную растворимость компонентов в тройной жидкостной системе. Между тем, вопрос о влиянии этого компонента на фазовое поведение возникающей четырехкомпонентной системы и о топологической трансформации ее фазовой диаграммы с изменением температуры остается совершенно неизученным.

Наиболее полную картину фазовых равновесий, необходимую для оптимизации экстракционных процессов, можно получить с помощью

физико-химического анализа путем построения диаграмм растворимости. Анализ диаграмм даёт возможность установить число фаз и границы области расслоения. Он позволяет сделать выводы о характере взаимодействия компонентов.

Настоящая дипломная работа посвящена экспериментальному изучению равновесия жидкость–жидкость в смесях компонентов четверной системы вода–пиридин–масляная кислота–изомасляная кислота.

Задачи исследования:

1. Провести обзор литературы по влиянию четвертого компонента на фазовое поведение тройных систем с замкнутой областью расслоения.
2. Подобрать четверную систему с двумя входящими тройными жидкостными системами, которые различались бы изомером.
3. Исследовать фазовые равновесия в смесях компонентов разреза тетраэдра состава четверной системы вода–пиридин–масляная кислота–изомасляная кислота в интервале 30–80°C.
4. Выявить закономерности топологической трансформации объёма двух жидких фаз с изменением температуры в этой четверной системе.

В выпускную квалификационную работу входят две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе содержится обзор литературы четверных систем, содержащих тройные системы с замкнутой областью расслоения. Вторая глава состоит из следующих разделов: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация; визуально-политермический метод исследования; характеристика двойных и тройных систем, входящих в четверную систему вода–пиридин–масляная кислота–изомасляная кислота; двойные системы; тройные системы; политермическое исследование фазовых равновесий в четверной системе вода–пиридин–масляная кислота–изомасляная кислота.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Среди тройных систем с одним бинарным расслоением особый интерес вызывают системы, в которых с изменением температуры взаимная растворимость компонентов в составляющей двойной жидкостной системе L_1L_2 может увеличиваться вплоть до возникновения в ней верхней (ВКТР) или нижней (НКТР) критических температур растворения. На изотерме при температуре t_2 бинодаль касается стороны треугольника состава, отвечающей двойной жидкостной системе L_1L_2 , в критической точке K_2 . При дальнейшем изменении температуры, например при температуре t_3 , двойная система L_1L_2 становится гомогенной, а замкнутая бинодальная кривая с двумя критическими точками располагается внутри треугольника состава. С дальнейшим изменением температуры происходит увеличение взаимной растворимости компонентов тройной системы вплоть до некоторой температуры t_4 , при которой поле двух жидких фаз стягивается в критическую точку K' .

К сожалению, авторы большинства работ не определили составы критических точек на изотермах растворимости, а также зависимость этого состава от температуры. Составы и температуры трехкомпонентных критических точек растворимости установлены авторами не всегда точно и не для всех изученных систем.

В литературе нами найдены три работы по исследованию влияния четвертого компонента на фазовое поведение тройной системы с замкнутой областью расслоения.

Система вода–пиридин–фенол–хлорид калия. Н.И. Никурашиной, Р.В. Мерцлина методом сечений при 25°C исследованы фазовые равновесия в четверной системе пиридин–фенол–вода–хлорид калия. Для изучения были выбраны разрезы с постоянным содержанием хлорида калия с целью изучения монотектического состояния, распространяющегося в тетраэдре состава от одной грани до другой. Авторы предположили, что

взаимодействие компонентов одной из двойных систем, а именно фенол–пиридин, должно найти отражение на поверхности объема монотектики. Действительно, на контуре монотектического равновесия виден отчетливый экстремум растворимости на ветви водной и размытый – на ветви органической фазы, причем они не совпадают между собой по массовому соотношению между фенолом и пиридином, что указывает на то, что химическое соединение этих компонентов находится в состоянии диссоциации в составе четверной системы. Из приведенного авторами материала по исследованию разрезов тетраэдра состава следует, что введение пиридина в тройную систему вода–фенол–хлорид калия усиливает высаливающее действие последнего вследствие образования диссоциирующего соединения в преобладающей системе фенол–пиридин.

Система вода–пиридин–масляная кислота–хлорид калия.

Наиболее подробно исследовано влияние неорганической соли на фазовые равновесия в трехкомпонентных системах, обладающих замкнутой областью расслаивания в работах. Автором работы визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов разреза 1 тетраэдра состава указанной системы в интервале температур 5–80°C. Разрез 1 был проведен через ребро тетраэдра состава пиридин–масляная кислота и точку ребра, соответствующего системе вода–хлорид калия (35 мас.% KCl). Составы смесей компонентов для исследования изменялись по одиннадцати сечениям треугольника разреза. Были построены графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного компонента. Впервые предложен метод определения координат и способа контакта объемов монотектических состояний в тетраэдре состава. Анализ и обобщение полученных данных позволили автору выяснить топологическую трансформацию фазовых состояний с наличием твердой фазы в разрезе тетраэдра состава изученной системы, а также установить способ слияния объемов монотектических состояний, а именно контакт критическими

нодами. Автор отмечает, что хлорид калия оказывает большее высаливающее действие на смеси пиридина и масляной кислоты (или продукты их взаимодействия) по сравнению с его действием на водные растворы пиридина и масляной кислоты в отдельности.

Система циклогексан–н.гексан–пиридин–уксусная кислота.

Андреева и Крупаткин исследовали равновесие двух жидких фаз при 25°C в четверной системе пиридин–уксусная кислота–циклогексан–н.гексан с целью изучения расслаивания смеси углеводородов под влиянием ацетата пиридиния. Авторы методом изотермического титрования определили растворимость в смесях компонентов трех разрезов тетраэдра состава. Полученные результаты представлены ими в виде изотермической диаграммы, в которой объем двухжидкофазного равновесия распространяется от одной грани тетраэдра состава до другой. Авторы предполагают, что по поверхности этого объема проходят две линии критических точек, которые начинаются на замкнутых бинодальных кривых тройных систем, входящих в четверную. К сожалению, авторы работы не выявили топологическую трансформацию объема двух жидких фаз с изменением температуры.

Крупаткиным была высказана мысль, что если два компонента, составляющих четверную систему, будут изомерами, то тогда топологическая трансформация области расслоения будет осуществляться таким образом, что при некоторой температуре область расслоения оторвется от всех граней тетраэдра состава и будет располагаться внутри тетраэдра. При повышении температуры эта область должна становиться все меньше и в итоге исчезнуть.

Мы решили проверить данное утверждение. Нами была подобрана четверная система, в которой в тройных системах вода–пиридин–масляная кислота и вода–пиридин–изомаляная кислота наблюдается замкнутая

область расслоения, а масляная кислота и изомаляная кислота являются изомерами.

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов одного разреза тетраэдра состава указанной четырехкомпонентной системы в интервале 30–80°C. Разрез был проведен через вершину тетраэдра, соответствующую пиридину и точки ребер вода–масляная кислота и вода–изомаляная кислота, в которых соотношение воды и масляной кислоты составляет – 72.5:25.7, а воды и изомаляной кислоты – 63.3:36.7. Выбор положения разреза определялся тем, чтобы он проходил вблизи точек, отвечающих смесям с максимальной температурой существования двух жидких фаз в тройных составляющих системах пиридин–вода–масляная кислота и пиридин–вода–изомаляная. Фазовые равновесия были исследованы в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника разреза, а также по двум дополнительным сечениям соответствующим сторонам треугольника разреза $(C_4H_8O_2+H_2O)-C_5H_5N$ и $(i-C_4H_8O_2+H_2O)-C_5H_5N$. Смеси компонентов по сечениям I-V характеризовались переменным соотношением пиридина и постоянным для каждого сечения соотношением смесей вода+изомаляная кислота и вода+масляная кислота: 8:92 (I), 21:79 (II), 48:52 (III), 68:32 (IV), 92:8 (V). Смеси компонентов по сечениям VI-X характеризовались переменным соотношением масс смесей вода+масляная кислота и вода+изомаляная кислота и постоянным для каждого сечения содержанием пиридина: 12.5%(VI), 15.0%(VII), 18.0%(VIII), 23.5%(IX), 27.5%(X). Первое дополнительное сечение принадлежит тройной системе $H_2O-C_5H_5N-C_4H_8O_2$. Смеси компонентов этого сечения характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс воды и масляной кислоты – 72.5:27.5. Второе дополнительное сечение принадлежит тройной системе $H_2O-C_5H_5N-i-C_4H_8O_2$. Смеси компонентов

этого сечения характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс воды и изомаляной кислоты – 63.3:36.7.

Все политермы сечений представляют собой плавные кривые, разделяющие поля двухжидкофазного состояния I_1+I_2 и гомогенно-жидких I растворов. Политермы сечений I-V и двух дополнительных сечений, соответствующих сторонам разреза тетраэдра, аналогичны и представляют собой кривые с максимумом. Политермы сечений VI-X характеризуются линиями, которые начинаются в точках, отвечающих смесям, не содержащим изомаляную кислоту, то есть принадлежащих тройной системе вода–пиридин–малая кислота, и заканчиваются в точках, отвечающим смесям, не содержащим малую кислоту, то есть принадлежащих тройной системе вода–пиридин–изомаляная кислота.

Результаты политермических исследований использовали для построения изотерм фазовых состояний системы на треугольнике разреза при шести температурах: 30.0, 50.0, 52.0, 60.0, 75.0, 79.5°C. На изотерме при 30°C на диаграмме существует поле расслоения, простирающееся от одного ребра разреза до другого. При повышении температуры взаимная растворимость компонентов в тройных системах: вода–пиридин–малая кислота и вода–пиридин–изомаляная кислота увеличивается, это приводит к уменьшению площади поля расслоения, что хорошо видно на изотерме при 50°C. При 52°C в тройной системе вода-пиридин–малая кислота ограниченная растворимость переходит в неограниченную. При этой температуре область расслоения касается ребра разреза тетраэдра, отвечающего указанной тройной системе и примыкает к ребру разреза принадлежащего тройной системе вода-пиридин–изомаляная кислота. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений не происходит, размер поля расслоения уменьшается, и при температуре 79.5°C верхняя трёхкомпонентная критическая температура поля расслоения системы: вода–

пиридин–изомасляная кислота вырождается в точку и с повышением температуры исчезает через критическую точку.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что в интервале 30–52°C в тетраэдре состава изучаемой четверной системы существует единый объем двух жидких фаз, простирающийся от грани тетраэдра состава вода–пиридин–масляная кислота до грани вода–пиридин–изомасляная кислота. С повышением температуры объем двух жидких фаз уменьшается и при температуре 52°C, должен оторваться от соответствующей грани тетраэдра состава. В интервале температур 52–79.5°C будет существовать объем двух жидких фаз, примыкающий к грани тетраэдра состава вода–пиридин–изомасляная кислота с проходящей по его поверхности единой линией критических точек. При температуре 79.5°C этот объем исчезнет на грани вода–пиридин–изомасляная кислота через критическую точку.

Таким образом, предположение Крупаткина о том, что если два компонента, составляющих четверную систему, будут изомерами, тогда топологическая трансформация области расслоения будет осуществляться таким образом, что при некоторой температуре область расслоения оторвется от всех граней тетраэдра состава, и, будет располагаться внутри тетраэдра состава, не подтвердилось. Видимо, это связано с большой разницей верхних трехкомпонентных температур растворения в составляющих тройных системах. Нужно подобрать такую четверную систему, чтобы входящие тройные системы с замкнутой бинодальной кривой характеризовались близкими значениями трехкомпонентных критических температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы по влиянию четвертого компонента на фазовое поведение тройных систем с замкнутой областью расслаивания. Установлено, что вопрос о влиянии четвертого жидкого компонента на фазовое поведение таких тройных систем и о топологической трансформации фазовой диаграммы возникающей четверной системы остается недостаточно изученным.
2. Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов десяти сечений одного разреза тетраэдра состава четверной системы вода–пиридин–масляная кислота–изомасляная кислота в интервале 30–80°C. Установлено, что в смесях компонентов разреза осуществляется двухжидкофазное и гомогенно-жидкое состояния.
3. На основе полученных данных выявлены закономерности топологической трансформации объема двух жидких фаз с изменением температуры в тетраэдре состава четверной системы вода–пиридин–масляная кислота–изомасляная кислота.