

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра общей и неорганической химии

**ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ
ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛИЯ-ВОДА-
2-(2-БУТОКСИЭТОКСИ)ЭТАНОЛ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Годяевой Марии Васильевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
доцент кафедры, к.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание

26.06.19 Сиу
дата, подпись

М.П. Смотров
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

26.06.19 Чер
дата, подпись

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Влияние третьего жидкого компонента на взаимную растворимость двухфазных жидких систем было изучено в большом числе работ. В то же время, явления, связанные с фазовым поведением двойных жидких смесей при введении в них твердого компонента, исследованы недостаточно. Если двойная жидкостная система является гетерогенной, т.е. характеризуется верхней критической температурой растворения (ВКТР) или нижней критической температурой растворения (НКТР), либо имеет замкнутую область расслоения с двумя критическими точками (НКТР и ВКТР), то введение различных солей может, как увеличивать растворимость (эффект всаливания), так и уменьшать ее (эффект высаливания). Изучение влияния природы компонентов бинарного растворителя и добавляемой соли, ее концентрации и температуры на эффект всаливания или высаливания имеет большое теоретическое значение для выяснения вопросов топологической трансформации фазовых диаграмм трехкомпонентных систем соль–бинарный растворитель. С другой стороны, введение солей в двойные гетерогенные жидкостные системы позволяет изменять критические температуры растворения и температурно-концентрационный интервал существования области жидких фаз, что весьма важно для промышленной и лабораторной практики, при проведении процессов селективной экстракции и ректификации.

Цель работы. Наше исследование посвящено полимерическому изучению фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол, с целью выяснения топологической трансформации фазовой диаграммы указанной тройной системы при изменении температуры.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 40 страницах, содержит 1 таблицу и 15 иллюстраций.

Основное содержание работы

Фазовые равновесия и критические явления были изучены в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол в интервале температур от 10.0–90.0°C (рисунок 1).

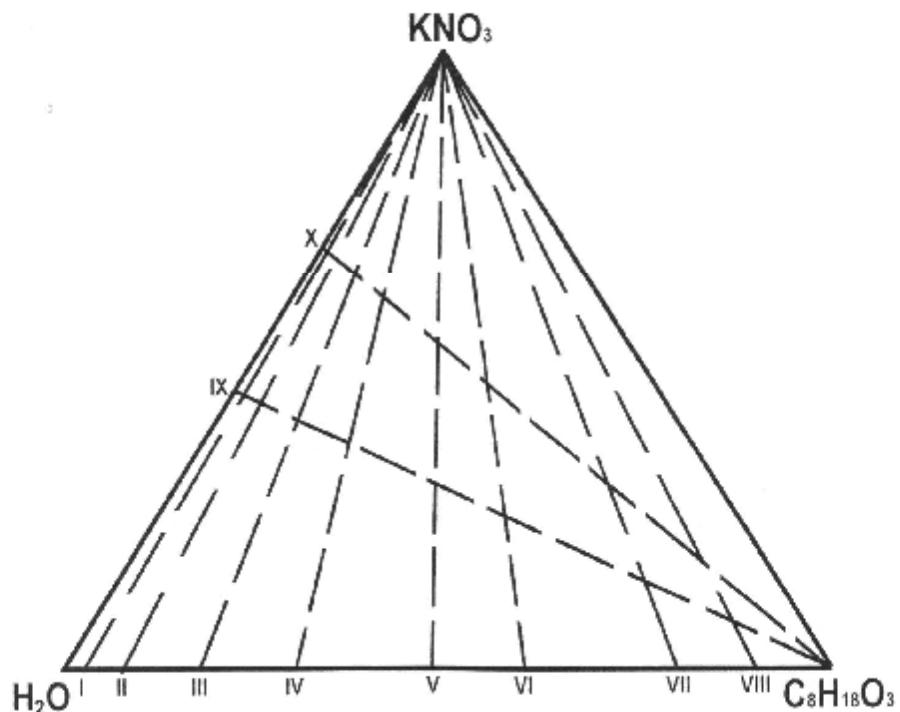


Рисунок 1 - Положение сечений I–Х на треугольнике состава тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтокси)этанол.

Смеси компонентов по сечениям I–VIII характеризовались переменным содержанием нитрата калия и постоянным соотношением масс 2-(2-бутоксиэтокси)этанола и воды: 3:97 (I), 8:92 (II), 18:82 (III), 30:70 (IV),

48:52 (V), 60:40 (VI), 80:20 (VII), 90:10 (VIII). Политермы сечений I–VIII аналогичны друг другу. Из рисунка 2 видно, что эти политермы состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов $l+S$, монотектического равновесия l_1+l_2+S , двух жидких фаз l_1+l_2 и гомогенных растворов l . Поле двухжидкофазного состояния примыкает к оси ординат и отделено от поля гомогенно-жидкого состояния двумя кривыми.

Смеси компонентов по сечениям IX и X характеризовались переменным содержанием 2-(2-бутоксигексокси)этанола и постоянным соотношением масс нитрата калия и воды: 45:55 (IX), 68:32 (X). Политерма сечения IX (рисунок 3) состоит из нескольких кривых. Они отделяют друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов l_1+S и l_2+S , монотектического равновесия l_1+l_2+S , двух жидких фаз l_1+l_2 и гомогенных растворов l . Кривая, разделяющая поля насыщенных растворов от поля монотектики, состоит из двух ветвей, соединенных в критической точке KS . Критическая точка KS отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата калия при 31.7°C. Смеси компонентов по сечению X (рисунок 3) были исследованы в интервале температур 40.0–90.0°C при небольших концентрациях 2-(2-бутоксигексокси)этанола, с целью уточнения положения стороны монотектического треугольника. Политерма этого сечения состоит из одной линии, отделяющей поле насыщенного раствора $l+S$ от поля монотектики l_1+l_2+S .

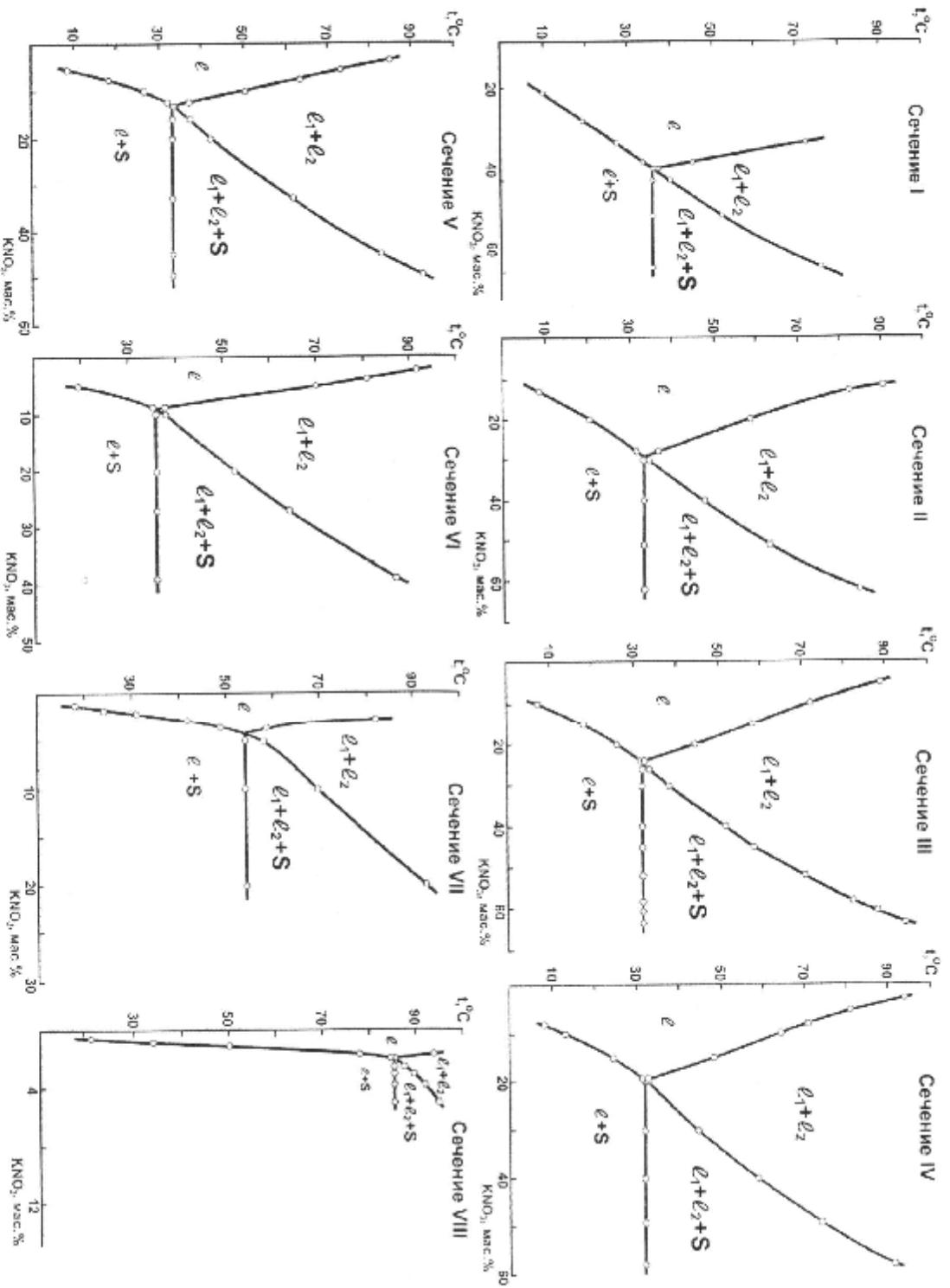


Рисунок 2 – Политермы фазовых состояний по сечениям I–VIII тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксиэтил)этанол

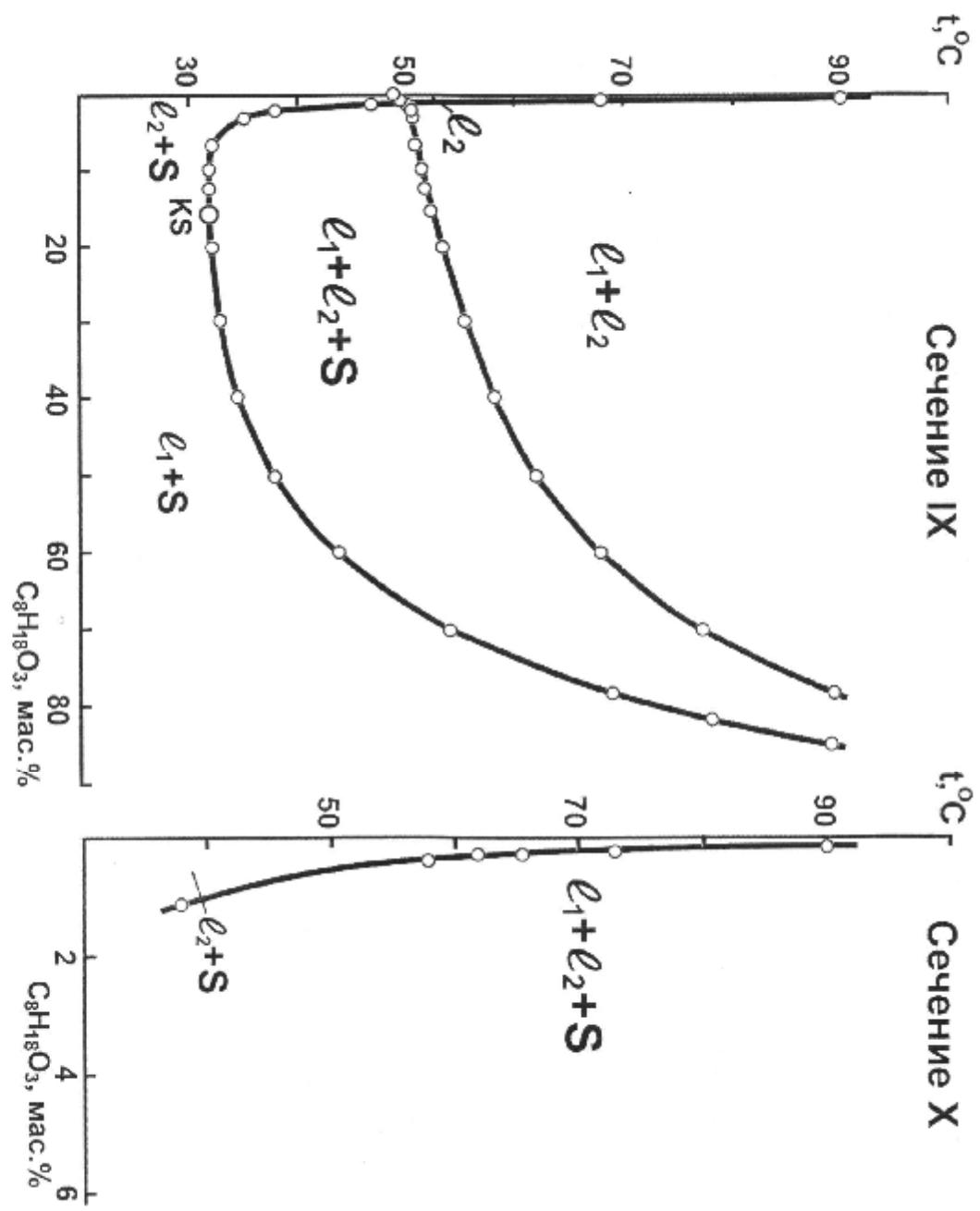


Рисунок 3 – Полимеры фазовых состояний по сечениям IX и X тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутиоксистокси)этанол

Найдены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры в интервалах 31.7–90.0°C (рисунок 4). С этой целью исследовали смеси компонентов дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс 2-(2-бутоксизтокси)этанола и воды. Зависимости содержания нитрата калия и 2-(2-бутоксизтокси)этанола в критических растворах от температуры представлены на рисунке 4. Критические кривые начинаются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия (31.7°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS ($S - KNO_3$). С повышением температуры содержание KNO_3 в критическом растворе монотонно уменьшается, а содержание 2-(2-бутоксизтокси)этанола увеличивается.

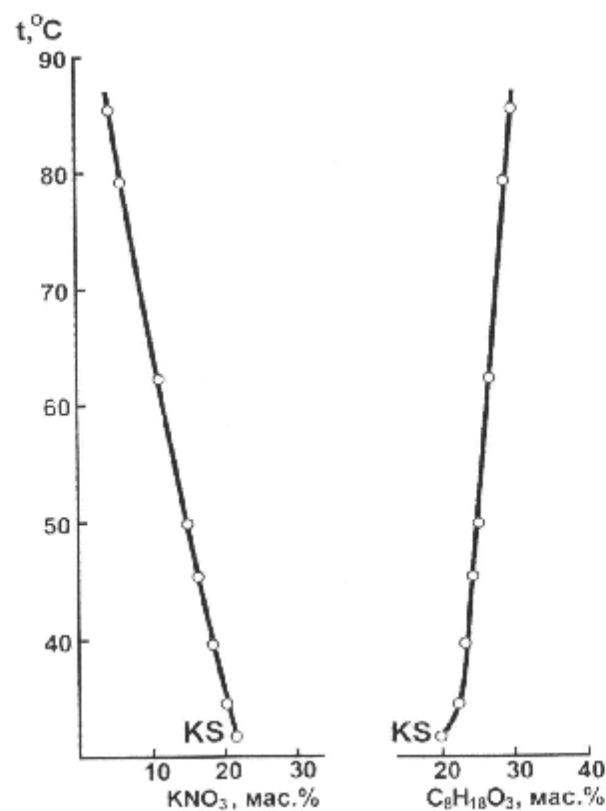


Рисунок 4 – Температура фазового перехода жидкость–жидкость в смесях критического состава в зависимости от содержания нитрата калия и 2-(2-бутоксизтокси)этанола.

Политермы фазовых состояний системы (рисунки 2-3) и критические кривые (рисунок 4), а также данные по растворимости двойных систем вода–2-(2-бутоксистокси)этанол и вода–нитрат калия, использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рисунках 5-6 изображены изотермы фазовых состояний при семи температурах 10.0, 25.0, 30.0, 31.7, 35.0, 50.0, 90.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы.

В интервале 10.0–31.7°C фазовая диаграмма системы (рисунки 5) характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния I и насыщенных растворов I+S. При 31.7°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В критической конечной точке K две жидкие фазы I_1 (органическая) и I_2 (водная) идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы K определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 31.7°C.

С повышением температуры происходит распад критического раствора и критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. Например, на изотерме при 35.0°C (рисунок 5) располагается треугольник монотектического равновесия I_1+I_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов I_1+S и I_2+S и небольшим полем расслоения I_1-I_2 с критической точкой K. Размеры поля расслоения с повышением температуры увеличиваются; при этом оно приближается к стороне $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ концентрационного треугольника. С повышением температуры размеры поля насыщенных растворов уменьшаются, а поля расслоения увеличиваются.

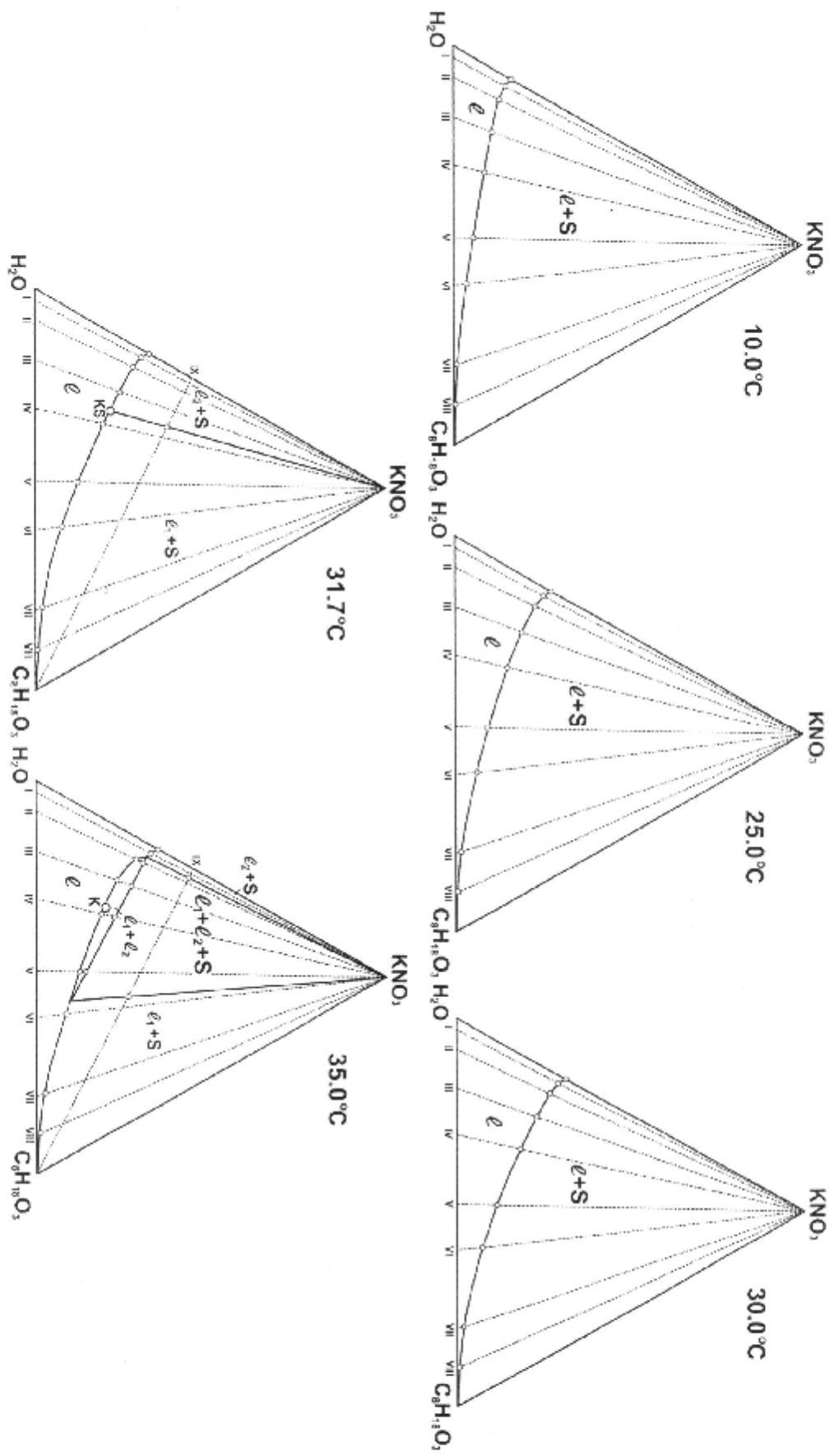
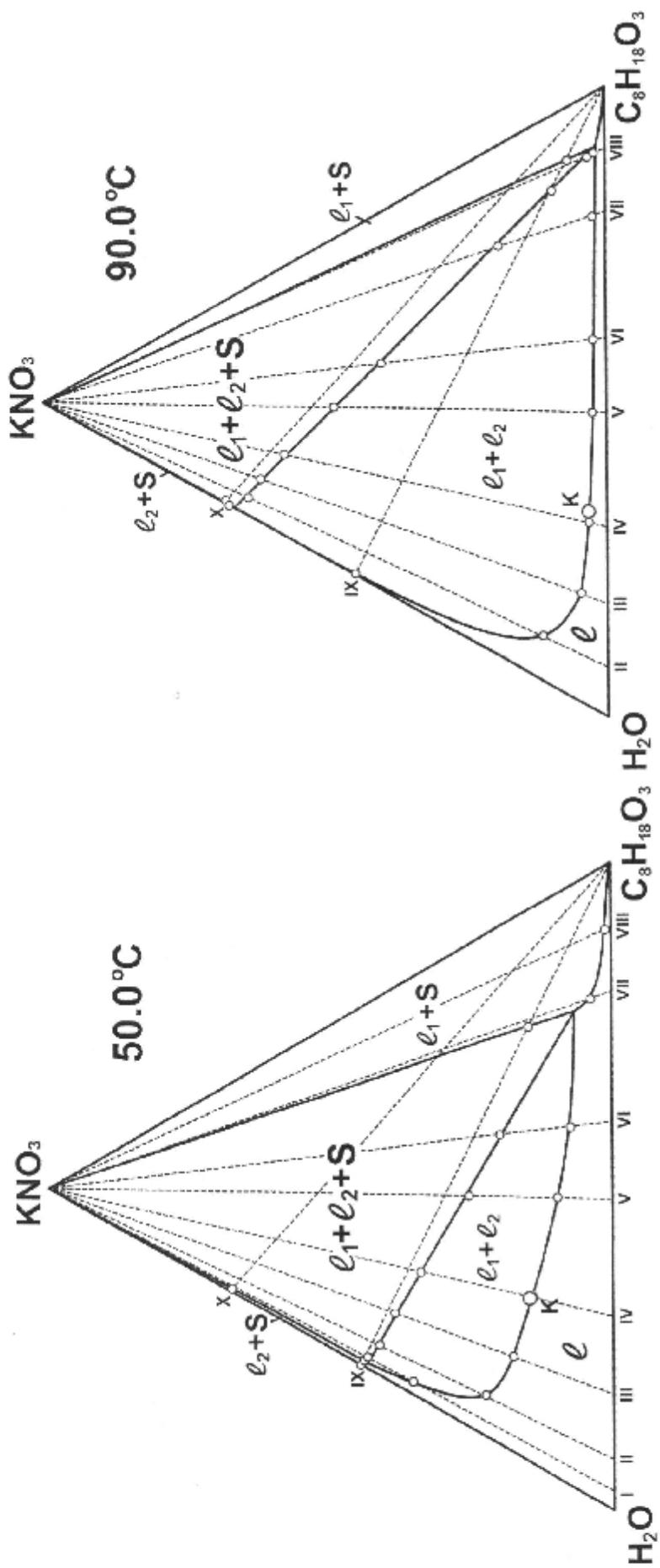


Рисунок 5 – Изотермические фазовые диаграммы тройной системы пират калия–вода–2-(2-бутоксигидрокси)этанол при 10.0°C , 25.0 , 30.0 , 31.7 и 35.0°C .

Рисунок 6 Изотермические фазовые диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–
2-(2-бутиоксигетокси)этанол при 50,0 и 90,0°C



Коэффициенты распределения K_p 2-(2-бутоксизетокси)этанола, рассчитанные как отношение концентраций 2-(2-бутоксизетокси)этанола в органической и водной фазах монотектического состояния при различных температурах. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры (рисунок 7) свидетельствует об усилении эффекта высаливания 2-(2-бутоксизетокси)этанола из водных растворов нитратом калия с повышением температуры. Очевидно, это связано с разрушением структур воды и 2-(2-бутоксизетокси)этанола клатратного типа и значительным увеличением концентрации KNO_3 в водной фазе.

Таким образом, в результате проведенного полигермического исследования диаграммы растворимости тройной системы нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизетокси)этанола выявлены закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с высаливанием, в которых двойная жидкостная система характеризуется неограниченной взаимной растворимостью.

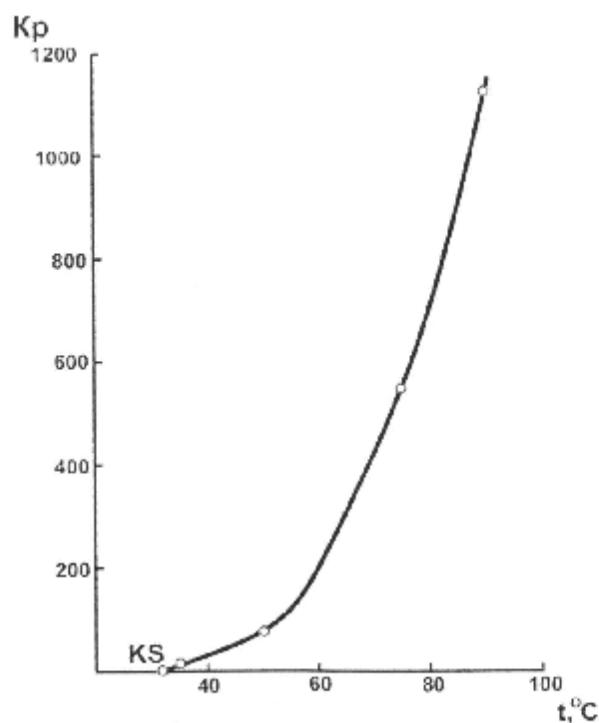


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента распределения 2-(2-бутоксизетокси)этанола между органической и водной фазами монотектического состояния от температуры в системе нитрат калия–вода–2-(2-бутоксизетокси)этанол.

Заключение. Визуально-политермическим методом в интервале температур 10.0-90.0°C впервые изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы нитрат калия-вода-2-(2-бутоксигетокси)этанол.

Впервые определена температура образования критической ноды монотектики (31.7°C) в тройной системе нитрат калия-вода-2-(2-бутоксигетокси)этанол.

Установлено, что нитрат калия оказывает высаливающее действие на водно-бутоксигетанольные растворы. Эффект высаливания увеличивается с повышением температуры.

Рассчитаны коэффициенты распределения 2-(2-бутоксигетокси)этанола между водной и органической фазами монотектического состояния. Коэффициент распределения резко увеличивается с повышением температуры.

Выявлены закономерности топологической трансформации тройных систем соль-бипарный растворитель, в которых двойная жидкостная система характеризуется неограниченной растворимостью компонентов с изменением температуры.

16.06.19 