

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

Кафедра общей и неорганической химии

**Политермическое изучение фазовых равновесий и критических явлений в
тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Хрыкиной Анны Валериевны

Научный руководитель

зав. кафедрой, д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

Добавление третьего компонента в жидкие гомогенные двухкомпонентные растворы рассмотрено в большом числе работ. В таких растворах при введении в них твердого компонента (например, неорганической соли) возможно появление расслаивания смесей. Причины этого явления исследованы недостаточно. Изучение влияния природы компонентов бинарного растворителя и добавленной соли, ее концентрации и температуры на эффект высаливания имеет большое значение для решения вопросов теории сложных многокомпонентных многофазных систем.

Цель настоящей работы – выявить зависимость эффекта высаливания масляной кислоты из её водных растворов от температуры при изучении фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить фазовые равновесия в смесях компонентов в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота в интервале 10.0 - 60.0°C.
2. Найти зависимости составов критических растворов от температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота.
3. Графически определить составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитать коэффициенты распределения масляной кислоты между этими фазами в широком интервале температур.

Актуальность темы нашего исследования определяется тем, что масляная кислота и её водные растворы находят широкое применение в качестве экстрагента ионов различных металлов, в синтезе душистых веществ для парфюмерии, ароматизирующих веществ в пищевой промышленности, пластификаторов для лаков, в производстве лекарственных веществ и биodeградируемых полимеров на основе β -гидроксипропионата.

Структура: выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников и приложения А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Влияние солей на двойные жидкостные гомогенные и гетерогенные системы

Изучение влияния солей на давление пара смешанного растворителя привело к заключению, что введение солей может вызвать разделение растворителей. Это разделение обнаруживается по изменению парциальных давлений пара смешанного растворителя. Коновалов [1], Каблуков [2] и Вревский [3] обнаружили, что введение солей в водно-спиртовые смеси вызывает повышение общего давления пара, которое, 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 частичное разделение растворителей может перейти в полное, когда в гомогенном растворе наступает расслаивание. Расслаивание бинарных растворителей при введении солей является следствием высаливания. Под термином “высаливание” объединяют многие распространённые в физической химии растворов явления, которые описаны в монографии [4].

1.2 Фазовая диаграмма двойной системы вода – масляная кислота

По литературным данным двойная система вода – масляная кислота относится к системам эвтектического типа [5]. В этой работе авторы приводят данные по температурам плавления 15 смесей воды и масляной кислоты. Ими определены координаты эвтектической точки в системе вода – масляная кислота: 32.5 мол.% воды, температура – 12.5°C.

По другим данным [6] эта система имеет метастабильную область расслаивания с верхней критической температурой растворения (-3°C), отвечающей смеси с содержанием 39 мас.% масляной кислоты.

1.3 Влияние солей на растворимость компонентов системы вода – масляная кислота

В литературе нами обнаружены несколько работ по влиянию солей на двойную систему вода – масляная кислота. Авторы работы [7] исследуют влияние хлорида натрия на двойную жидкостную систему вода – масляная кислота. Они указывают, что введение этой соли вызывает расслаивание смесей компонентов указанной жидкостной системы. Методом изотермического титрования определены составы двенадцати смесей, отвечающих точкам бинодальной кривой на диаграмме системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 25°C.

Наиболее подробно исследовано влияние хлорида калия на растворимость двойной системы вода – масляная кислота в работе [8]. Эта работа посвящена изучению фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе хлорид калия – вода – масляная кислота в интервале 5-80°C с целью выявления ее фазового поведения и зависимости эффекта высаливания от температуры.

В работе [9] исследовано влияние нитратов калия и цезия на растворимость компонентов и фазовые равновесия двойной системы вода – масляная кислота. Было установлено, что в системе с нитратом калия температура начала расслаивания составляет 18.0°C, а в системе с нитратом цезия – 96.2°C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация

В работе использовались три вещества: вода, хлорид натрия и масляная кислота.

Воду получали на бидистилляторе DEM-20 “MERA-POLNA”, ее показатель преломления ($n_D^{20}=1.3333$) хорошо согласуется со справочными данными [10].

Препарат масляной кислоты квалификации «ч.» («Вектон», ОКП 2634110251, ТУ 6-09-530-75) дополнительной очистке не подвергался, поскольку показатель преломления, измеренный нами ($n_{D}^{20}=1.3978$), хорошо согласуется со справочными данными ($n_{D}^{20}=1.3977$) [10]. Показатели преломления растворителей измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Хлорид натрия классификации «ч.д.а.» тонко растирали в агатовой ступке и сушили в вакууме над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анализом.

Подготовленные препараты масляной кислоты и соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

2.2 Визуально-политермический метод

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в тройной системе использовали визуально-политермический метод [13], основы которого были заложены Алексеевым [14] и Шредером [15].

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

По результатам исследований для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного компонента в смесях всех компонентов системы. Используя полученные политермы фазовых состояний, методом графической интерполяции определяли составы точек, отвечающих фазовым переходам при выбранных температурах, и строили изотермические фазовые диаграммы тройной системы.

Избыточное давление паров растворителей, создающееся в запаянных ампулах при исследовании смесей компонентов визуально-политермическим методом, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на равновесия конденсированных фаз [16].

2.3 Характеристика двойных систем, входящих в тройную систему хлорид натрия – вода – масляная кислота

В тройную систему хлорид натрия – вода – масляная кислота входят три двойных составляющих системы (вода – масляная кислота, вода – хлорид натрия, хлорид натрия – масляная кислота).

Двойная система вода – масляная кислота

Подробная характеристика системы вода – масляная кислота приведена нами в главе 1 (раздел 1.2)

Двойная система вода – хлорид натрия

Диаграмма растворимости двойной системы хлорид натрия – вода изучена рядом авторов в широком интервале температур [11, 12]. Хлорид натрия хорошо растворим в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [11, 12].

Двойная система хлорид натрия – масляная кислота

Данных по растворимости хлорида натрия в масляной кислоте не обнаружено. Мы установили, что эта соль практически нерастворима в масляной кислоте, поскольку показатель преломления её насыщенного раствора не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя при температурах в интервале 20.0÷60.0°C.

2.4 Политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота и обсуждение результатов

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 10 до 60°C изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота, составы которых изменялись по семи сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–V характеризовались переменным содержанием хлорида натрия и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды: 10:90 (I), 25:75 (II), 40:60 (III), 55:45 (IV), 62:38 (V). Смеси компонентов сечения VI и VII характеризовались

переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс соли и воды – 12:88 (VI) и 28:72 (VII).

В смесях компонентов осуществлялись следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, двухжидкофазное, монотектическое, а также равновесие жидкой фазы и кристаллов соли. Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы.

Политермы сечений I-IV аналогичны. Каждая из них состоит из двух плавных кривых, которые разделяют поля монотектики $\ell_1+\ell_2+S$, расслаивания $\ell_1+\ell_2$ и гомогенных растворов ℓ .

Политерма сечения V состоит из одной плавной кривой, разделяющей поле расслаивания $\ell_1+\ell_2$ и поле гомогенного раствора ℓ .

Фазовые равновесия в смесях компонентов по сечению VI были исследованы для уточнения границы поля расслаивания. Политерма сечения VI состоит из одной плавной кривой, разделяющей поле насыщенного раствора ℓ_2+S и поле монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

На политерме сечения VII две плавные кривые отделяют поля насыщенных растворов ℓ_2+S , ℓ_1+S и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Была найдена зависимость состава критического раствора от температуры. Для этого были исследованы смеси компонентов четырех дополнительных сечений. С повышением температуры в критическом растворе содержание соли незначительно увеличивается, а кислоты – уменьшается.

Политермы фазовых состояний и критические кривые, а также данные по растворимости хлорида натрия в воде [11] использовали для определения растворимости компонентов изучаемой системы и графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных нами одиннадцати температурах (10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0, 55.0, 60.0°C) и построения изотермических фазовых диаграмм при четырех температурах: 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C.

На рисунках 2.4.1 и 2.4.2 изображены изотермы фазовых состояний тройной системы при 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C. При всех температурах на

треугольнике состава существует монотектический треугольник l_1+l_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S и полем расслоения l_1+l_2 с критической точкой К, поле гомогенно-жидкого состояния l . Изменение температуры не приводит к качественным изменениям на изотермах фазовых состояний системы: размеры всех полей меняются незначительно. С понижением температуры поле расслоения с критической точкой К приближается к стороне треугольника состава, отвечающей двойной системе вода – масляная кислота. Очевидно, что эта двойная система ведет себя как система с низко расположенной в температурном отношении верхней критической точкой растворимости.

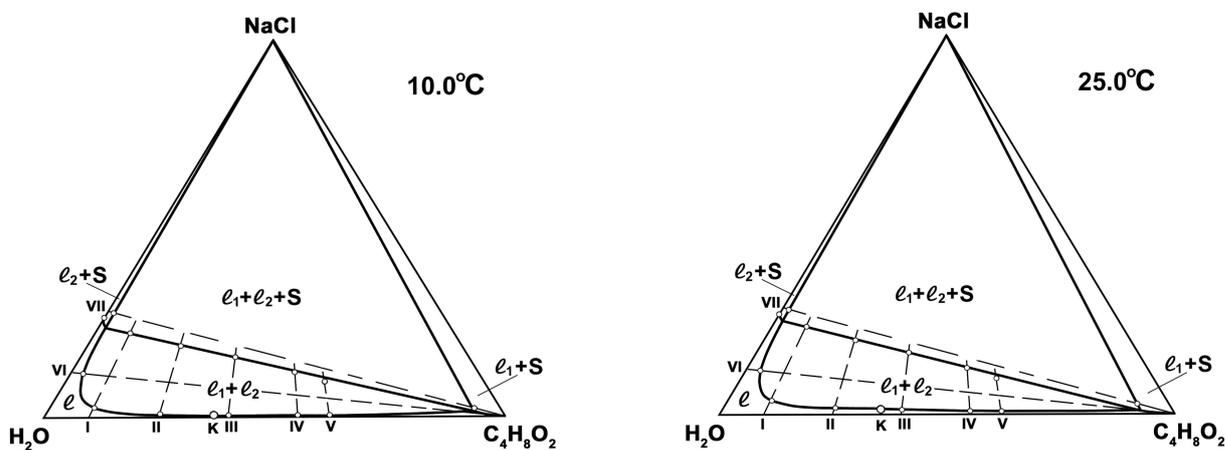


Рисунок 2.4.1. – Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 10.0 и 25.0°C

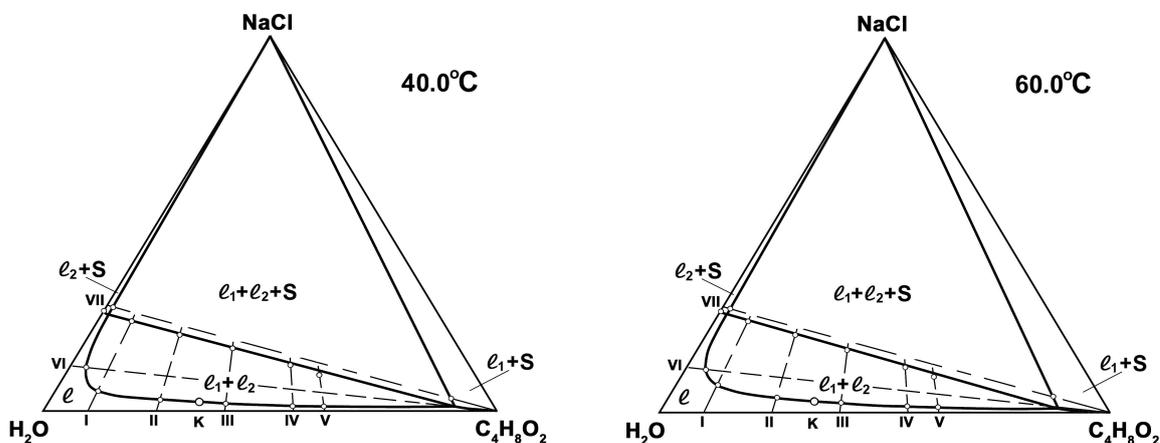


Рисунок 2.4.2. – Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 40.0 и 60.0°C

При одиннадцати температурах графически нами были определены составы жидких фаз монотектического состояния. Количественной характеристикой эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов является коэффициент распределения, который рассчитывается как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектики при различных температурах. На рисунке 2.4.3. представлена зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в изучаемой нами системе.



Рисунок 2.4.3. - Зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в системе хлорид натрия – вода – масляная кислота

Видно, что с повышением температуры коэффициент распределения масляной кислоты уменьшается. Этот факт можно объяснить конкурирующим влиянием двух эффектов. С одной стороны, повышение температуры способствует увеличению взаимной растворимости двух жидких фаз, поскольку двойная система вода – масляная кислота характеризуется тенденцией к образованию ВКТР. С другой стороны, обычно повышение температуры способствует усилению эффекта высаливания различными солями водно-органических систем, поскольку с увеличением температуры возрастает

их растворимость в воде. В случае хлорида натрия его растворимость в воде практически не увеличивается с повышением температуры и поэтому его высаливающий эффект незначителен. Он нивелируется первым эффектом, связанным с увеличением растворимости компонентов системы с повышением температуры.

Заключение

1. Изучены фазовые равновесия в смесях компонентов в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота в интервале 10.0 - 60.0°C по семи сечениям концентрационного треугольника. Установлено, что в смесях компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: монотектика, расслаивание, насыщенные и гомогенные растворы.

2. Найдены зависимости составов критических растворов от температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота. Установлено, что содержание компонентов в указанных растворах с температурой изменяется незначительно.

3. Построены изотермы фазовых состояний изучаемой тройной системы при 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C. Найдено, что с повышением температуры размеры полей фазовых состояний меняются незначительно.

4. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между этими фазами при одиннадцати температурах. Установлено, что коэффициент распределения масляной кислоты между жидкими фазами монотектического состояния незначительно уменьшается с повышением температуры.

5. При 20.0°C коэффициент распределения равен 61.3 при содержании масляной кислоты в органической фазе около 92 мас.%, что позволяет эффективно концентрировать и выделять масляную кислоту в выходом 77.5% из её разбавленных водных растворов с помощью высаливания. Установлено, что хлорид натрия является более эффективным высаливателем масляной

кислоты из ее водных растворов по сравнению с хлоридами калия и кальция, а также обладает меньшей стоимостью, что позволяет его рекомендовать для практического использования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Коновалов, Д.П. Об упругости паров растворов / Д.П. Коновалов. - Л.: Изд-во АН СССР, 1928. - 67 с.
2. Каблуков, И.А. Об упругости пара водно-спиртовых растворов солей / И.А. Каблуков // Журн. Русск. Физ-хим. Об-ва. - 1891. - Т. 23. - С.388-391.
3. Вревский, М.С. Работы по теории растворов / М.С. Вревский. - Л.: Изд-во АН СССР, 1953. - 335 с.
4. Соловкин, А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий / А.С. Соловкин. - М.: Атомиздат, 1969. - 164 с.
5. Кузнецова, И.К. Термический анализ тройной системы мочевины-вода-масляная кислота / И.К. Кузнецова, А.Г. Бергман // Журн. общ. химии. - 1956. - Т.26, №5. - С.1335-1340.
6. Крупаткин, И.Л. О поведении двойных скрытнорасслаивающихся систем в тройных системах / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Журн. Физ. Химии. - 1970. - Т. 44, №4. - С.1036-1039.
7. Крупаткин, И.Л. О высаливании скрытнорасслаивающихся систем / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. -Т.14, №.8. - С.1196-1199.
8. Черкасов, Д.Г. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия / Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин // Журн. прикл. химии. - 2009. - Т.82, №5. - С.864-867.
9. Черкасов, Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота в интервале температур 5-100°С / Д.Г. Черкасов, З.В. Чепурина, К.К. Ильин // Журн. физ. химии. - 2015. - Т.89, № 8. - С.1258–1263.

10. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклопедия. 1988-1998. - Т. 1-5.
11. Справочник по растворимости: Бинарные системы / под ред. В.В. Кафарова. – М.: Л.: АН СССР, 1961,1962. - Т.1, кн.1,2. - 1960 с.
12. Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
13. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. - 504 с.
14. Алексеев, В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей / В.Ф. Алексеев // Горн. журн. - 1879. - Т.4, № 10. - С.83-114.
15. Шредер, И.Ф. О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях / И.Ф. Шредер // Горный журн. - 1890. - Т.4, №11. - С.272-327.
16. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал ; пер. с англ. / под ред. С.З.Кагана. - М.: Химия, 1966. - 724 с.