

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 бромид калия–вода–масляная
кислота в интервале 10–90°C**
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Саулиной Анастасии Андреевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.П. Смотров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2021 г.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Влияние третьего компонента на взаимную растворимость двухфазных жидких систем рассмотрено в большом числе работ. Однако явления, связанные с расслаиванием гомогенно-жидких смесей при введении в них твердого компонента (соли), 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. Очень часто в промышленности и лабораторной практике при проведении процессов селективной экстракции, ректификации, высаливании органических веществ из водных растворов, используют добавки веществ–высаливателей, способствующих лучшему разделению компонентов бинарных смесей. Для оптимизации указанных промышленных процессов необходимо иметь детальную информацию о фазовых состояниях многокомпонентных смесей при различных температурах. Анализ полученных данных позволяет сделать выводы об изменении эффекта высаливания с температурой. Отметим, что работ, посвященных этому вопросу, насчитывается немного.

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 всаливания–высаливания неэлектролитов. Такие исследования позволяют определить зависимость эффекта высаливания от температуры, а также выяснить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы соль–бинарный растворитель с изменением температуры.

Цель работы.

Настоящая работа посвящена выявлению топологической трансформации фазовых диаграмм тройной системы бромида калия–вода–масляная кислота от температуры, а также определению закономерностей влияния природы соли на ее высаливающее действие и подтверждению схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка использованных источников. Работа изложена на 47 страницах, содержит 2 таблицы и 12 иллюстраций.

Основное содержание работы

Визуально-политермическим методом в интервале температур от 10.0 до 90.0°C изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника тройной системы бромид калия–вода–масляная кислота.

Смеси компонентов I–VI сечений характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды: 15.00:85.00 (I), 30.00:70.00 (II), 45.00:55.00 (III), 63.00:27.00 (IV), 80.00:20.00 (V), 90.00:10.00 (VI). Смеси компонентов по сечениям VII–IX характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс бромида калия и воды: 25.00:75.00 (VII), 45.00:55.00 (VIII), 55.00:45.00 (IX).

Политермы фазовых состояний по сечениям I–V аналогичны. Каждая из них состоит из двух плавных кривых, отделяющих друг от друга три поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов 1, расслоения l_1+l_2 (l_1 –

органическая фаза, I_2 –водная фаза) и монотектического равновесия I_1+I_2+S (S –бромид калия).

Политерма сечения VI представляет собой линию растворимости бромида калия в соответствующих смесях воды и масляной кислоты. Политерма отделяет поле гомогенно-жидкого состояния I от поля насыщенных растворов $I+S$.

Смеси сечения VII изучены в узком концентрационном интервале для уточнения границ поля расслоения. Политерма этого сечения состоит из одной кривой, разделяющие поле гомогенно-жидкого состояния I от поля расслоения I_1+I_2 .

Политерма сечения VIII состоит из нескольких плавных кривых, разделяющих поля насыщенных растворов I_1+S , I_2+S , монотектического равновесия I_1+I_2+S , расслоения I_1+I_2 друг от друга.

Смеси сечения IX изучены в узком температурно-концентрационном интервале для уточнения границ поля монотектики выше 60°C . Политерма этого сечения состоит из одной кривой, разделяющие поле насыщенных растворов I_2+S от поля монотектики I_1+I_2+S .

Для определения зависимости состава критической точки растворимости области расслоения от температуры были исследованы смеси компонентов семи дополнительных сечений. Смеси характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным для каждого сечения соотношением масс масляной кислоты и воды: (35.70:64.30); (34.92:65.08); (34.05:65.95); (34.50:65.50); (35.58:64.42); (36.00:65.00); (36.31:63.69). С повышением температуры содержание бромида калия в смесях критического состава возрастает, а масляной кислоты немонотонно уменьшается.

Зависимости содержания бромида калия и масляной кислоты в критических растворах от температуры представлены на рисунке 2.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые позволили построить изотермические фазовые диаграммы и графически

определить составы смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рисунке 3 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 25.0, 40.0, 60.0 и 90.0 °С, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

Все изотермы аналогичны друг другу. На диаграмме тройной системы бромид калия–вода–масляная кислота существует треугольник монотектического равновесия l_1+l_2+S , с примыкающими к нему полями ненасыщенных растворов l , расслоения l_1+l_2 и насыщенных растворов l_1+S , l_2+S . С повышением температуры поля монотектического равновесия l_1+l_2+S увеличиваются, а насыщенных растворов l_1+S , l_2+S и расслоения l_1+l_2 уменьшаются.

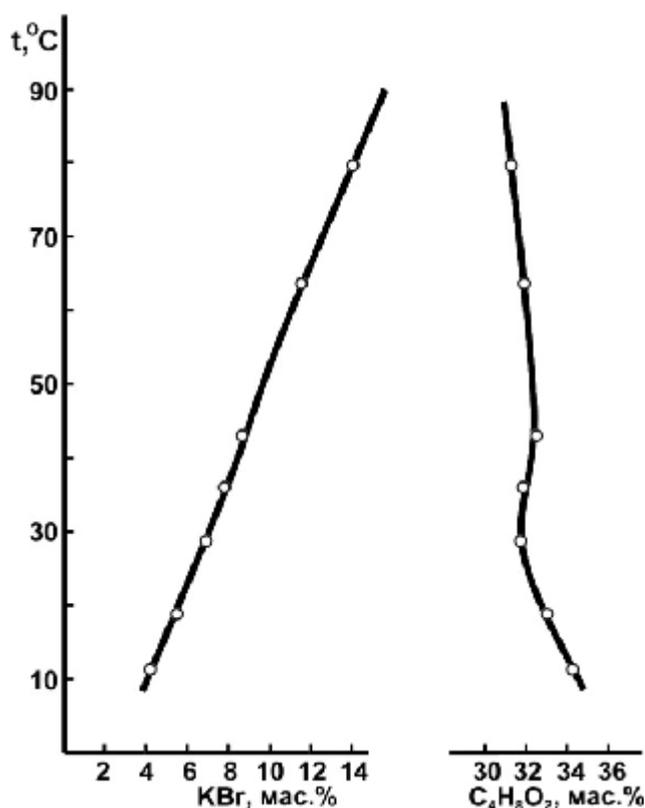


Рис. 2. Зависимости содержания бромида калия и масляной кислоты в критических растворах от температуры.

Для количественной оценки эффекта высаливания масляной кислоты бромидом калия из ее водных растворов были графически определены

составы жидких фаз монотектического состояния при пяти температурах: 10.0, 25.0, 40.0, 60.0 и 90.0 °С и рассчитаны коэффициенты распределения.

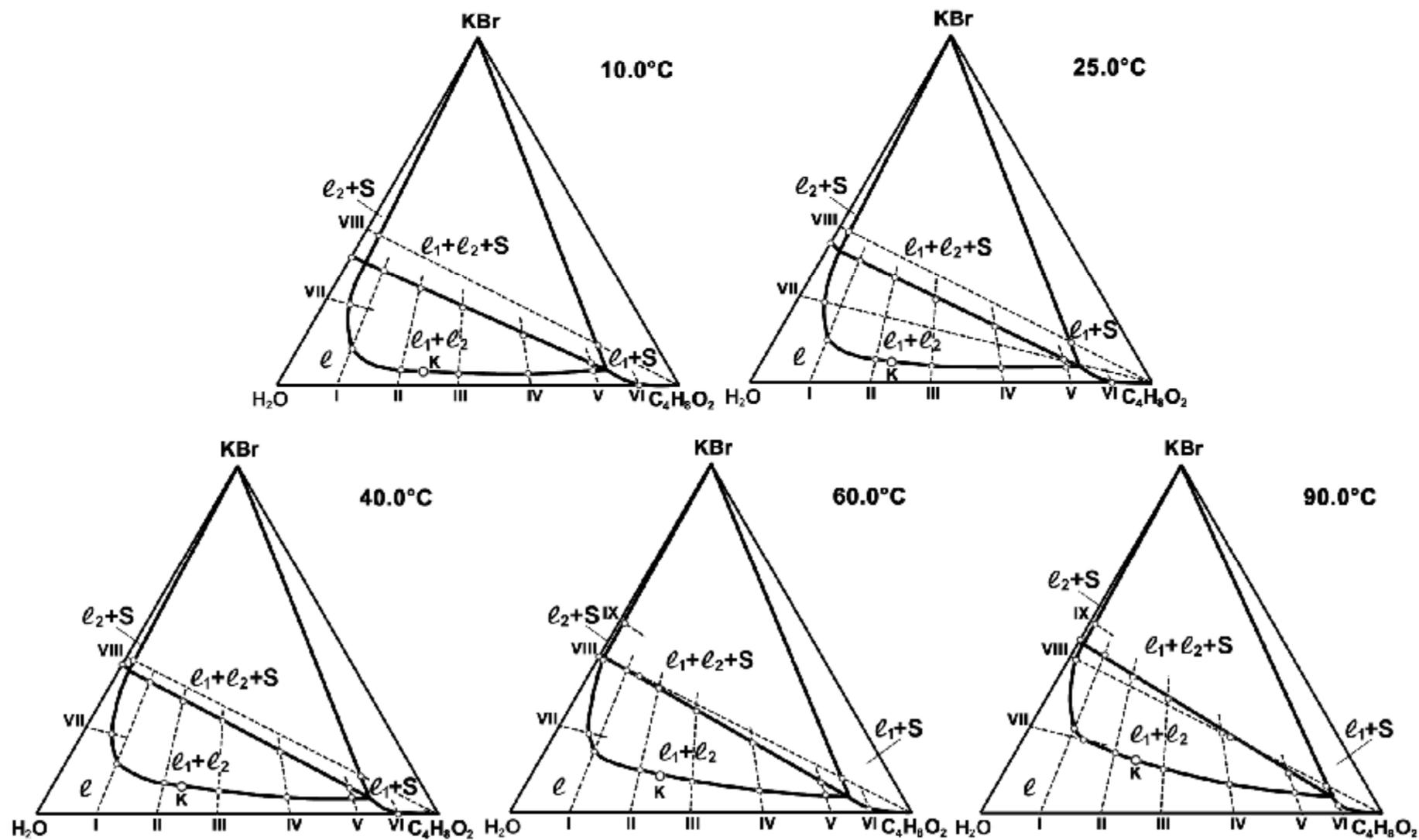


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы бромид калия–вода–масляная кислота при 10.0, 25.0, 40.0, 60.0, и 90.0°C.

Коэффициент распределения масляной кислоты рассчитывали как отношение ее концентраций в органической и водной фазах монотектического состояния при соответствующих температурах.

Графическая зависимость коэффициента распределения от температуры представлена на рисунке 4. Из рисунка 4 видно, что с ростом температуры значение параметра увеличивается. Это свидетельствует о том, что эффект высаливания масляной кислоты из водных растворов бромидом калия с повышением температуры увеличивается.

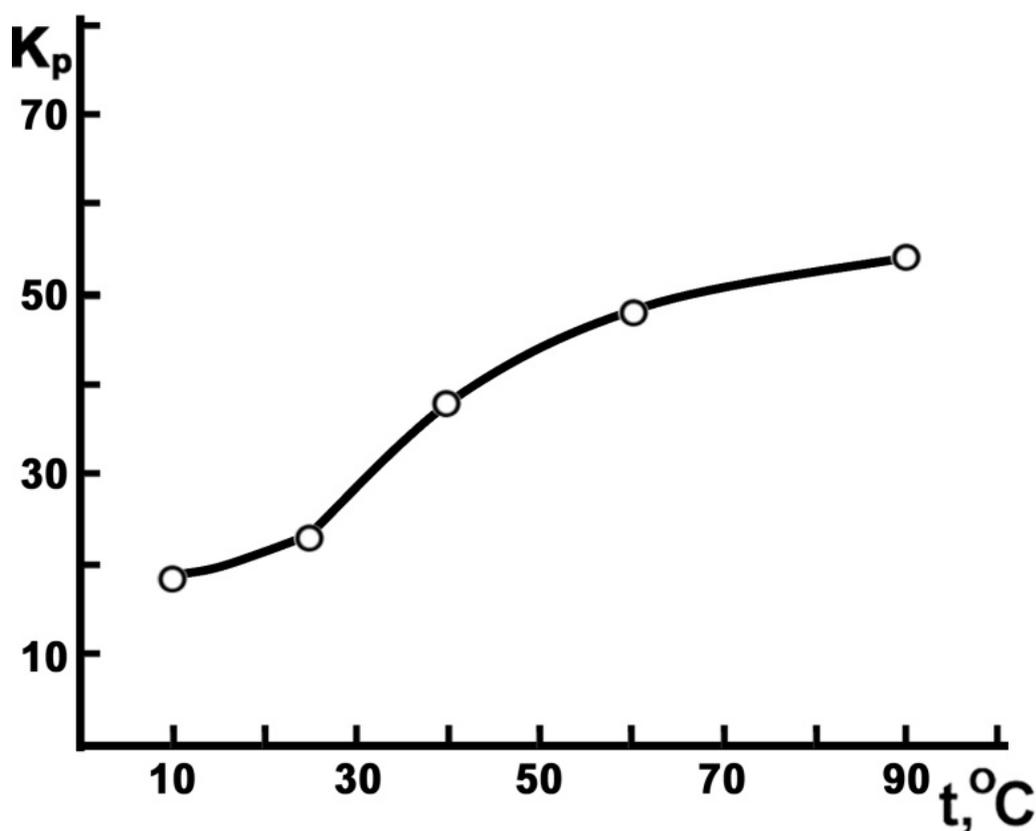


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в системе бромид калия–вода–масляная кислота.

Очевидно, с повышением температуры ослабевает взаимодействие компонентов в двойной системе вода–масляная кислота за счет разрушения водородных связей и увеличивается концентрация соли в водной фазе монотектического состояния. Совместное действие этих двух факторов приводит к увеличению эффекта высаливания, который достигает максимальной величины при 90.0°C .

Ранее в нашей лаборатории исследовали влияние добавок хлорида натрия, хлорида калия, нитрата калия и нитрата цезия на смеси воды и масляной кислоты. Если сравнить коэффициент распределения масляной кислоты в системах хлорид натрия (калия)–вода–масляная кислота и нитрат калия(цезия)–вода–масляная кислота (рис. 5 и 6), то хорошо видно, что чем больше радиус катиона, тем меньше коэффициент распределения. Другими словами, чем меньше катион соли при одинаковом анионе, тем сильнее высаливающее действие этой соли. Такой вывод согласуется с общими представлениями о высаливании.

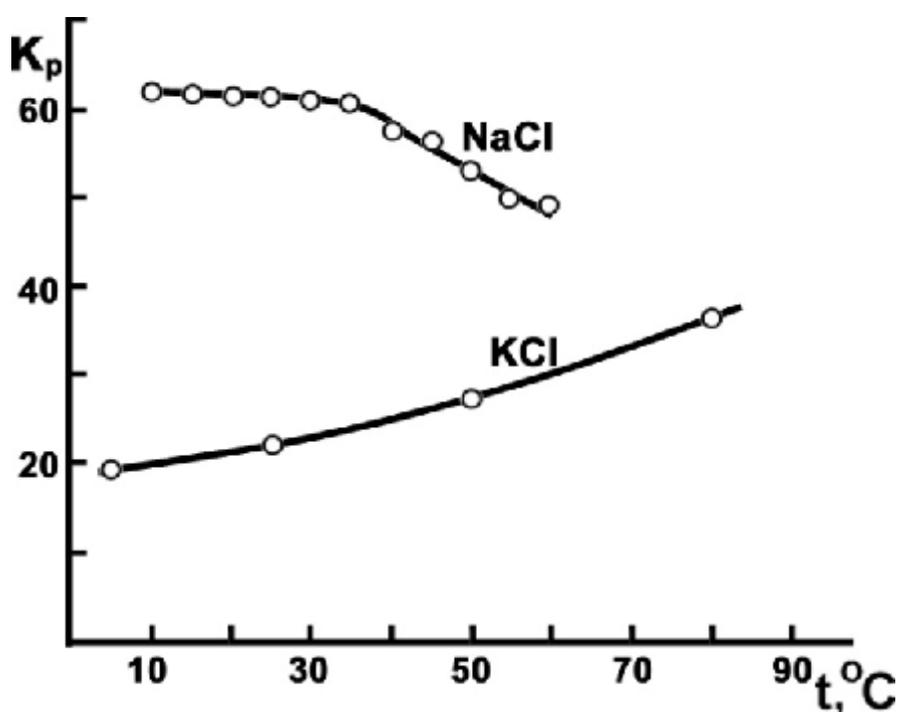


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в системах хлорид натрия (калия)–вода–масляная кислота.

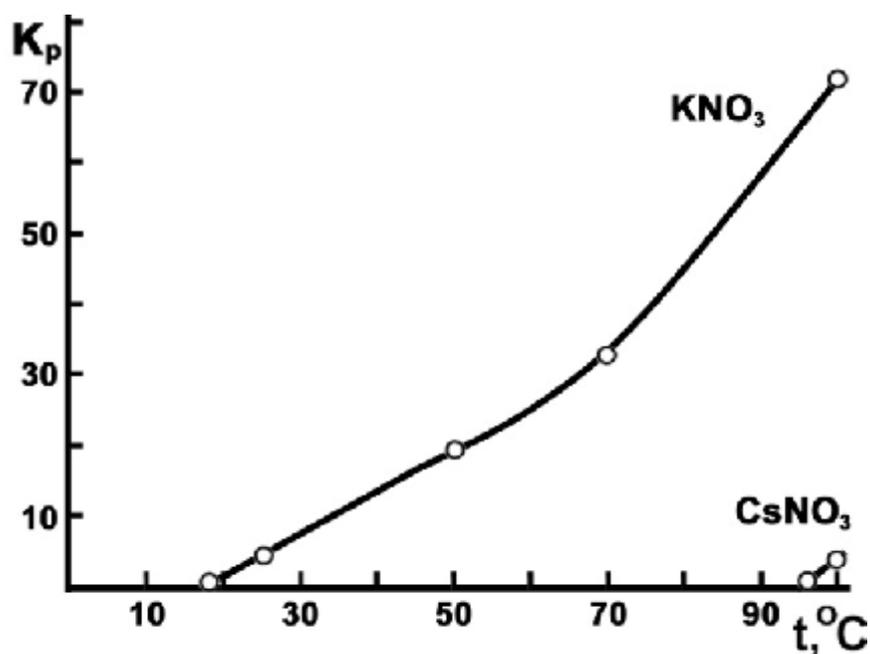


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в системах нитрат калия (цезия)–вода–масляная кислота.

Также необходимо отметить, что коэффициент распределения в системе с хлоридом натрия с повышением температуры уменьшается. Такое поведение можно объяснить тем, что растворимость хлорида натрия с повышением температуры меняется мало, а само повышение температуры способствует увеличению взаимной растворимости компонентов. Однако, не смотря на это коэффициент распределения в системе с хлоридом натрия выше, чем в системе с хлоридом калия.

Если сравнить коэффициент распределения масляной кислоты в системах хлорид (бромид, нитрат) калия–вода–масляная кислота (рис. 7), где соль имеет одинаковый катион и различается анионом, то видно, что при различных температурах соли ведут себя по-разному. При относительно низких температурах (например, при 10°C) хлорид калия имеет наибольшее значение коэффициента распределения, т.е. он является более сильным высаливателем, чем бромид и нитрат. При повышении температуры (выше 25°C) уже бромид сильнее высаливает масляную кислоту, чем две другие соли калия. С дальнейшим ростом температуры коэффициент распределения в системе с нитратом калия начинает резко расти и выше 70°C он становится

больше, чем в системе с хлоридом калия, а выше 90°C больше, чем в системе с бромидом. Такое поведение нитрата калия можно объяснить сильным увеличением растворимости этой соли с повышением температуры.

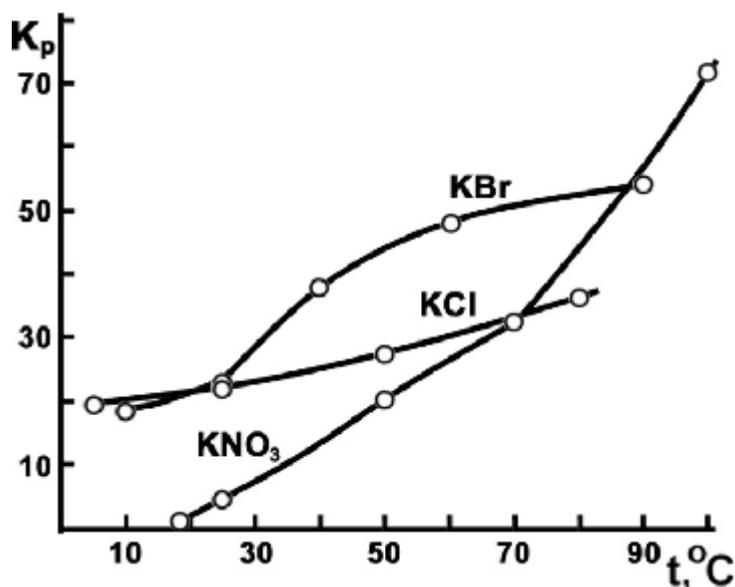


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в системе хлорид (бромид, нитрат)–вода–масляная кислота

Радиус анионов возрастает в ряду Cl^- , NO_3^- , Br^- , соответственно, высаливающее действие этих солей должно убывать, однако из рисунка 7 видно, что этого не происходит. Можно сделать вывод, что зависимость высаливающего действия от природы аниона более сложная функция. Возможно, помимо радиуса аниона влияет растворимость соли и температура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен обзор литературы по растворимости и физико-химическим свойствам двойной системы вода–масляная кислота. Отмечено, что некоторые соли оказывают сильное влияние на фазовое поведение этой двойной системы.

Визуально-политермическим методом исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах бромид калия–вода–масляная кислота (10.0–90.0°C) построены изотермические фазовые диаграммы при различных температурах и подтверждена схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием при изменении температуры.

Рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между водной и органической фазами монотектического состояния при 10.0, 25.0, 40.0, 60.0 и 90.0 °C. Коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания масляной кислоты из водных растворов бромидом калия. При 90.0 °C коэффициент распределения равен максимальному значению 54.4 при содержании масляной кислоты в органической фазе около 87.0 мас. %.

Установлено, что чем меньше радиус катиона при одинаковом анионе, тем выше высаливающее действие соли.

Выявлено, что зависимость высаливающего действия соли от природы аниона является сложной функцией радиуса этого аниона, растворимости соли и температуры.