

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

Кафедра общей и неорганической химии

**Изотермическое изучение фазовых равновесий в тройной системе
сульфат аммония–вода–н-пропанол при 35°C**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Авдеева Андрея Павловича

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

М.П. Смотров

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

И.Ю. Горячева

Саратов 2023

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На данный момент двухфазные водные системы (ATPSs) используются для жидкостной экстракции. Эти системы показали большой потенциал для очистки практически значимых биологических веществ. Двухфазные водные системы – это нетрадиционные экстракционные системы. Чаще всего для их получения используют водные растворы гидрофильного полимера (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт и др.), при добавлении соли-высаливателя в системе наблюдается расслоение. Нижняя фаза представляет собой раствор соли в воде, верхняя фаза – раствор полимера в воде. Верхний слой выполняет роль экстрагента. Однако применение систем с полимерами в крупных масштабах вызывает ряд трудностей в связи с высокой стоимостью полимеров и сложностью с обратной экстракцией из полимерсодержащей фазы.

В последнее время исследуют двухфазные водные системы, содержащие гидрофильные органические растворители, такие как этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, ацетон. Выделим ряд преимуществ таких систем по сравнению с двухфазными водными системами на основе полимеров: низкая стоимость, пониженная вязкость и легкость извлечения соединений. Они успешно используются для выделения аминокислот, белков и других биологически активных веществ [1]. Одной из таких систем является тройная система сульфат аммония вода–н-пропанол.

Цель работы. Настоящее исследование посвящено изотермическому изучению фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония–вода–н-пропанол с целью установления взаимной растворимости компонентов 35°C, а также определение составов равновесных фаз.

Задачи исследования:

1. Определить при 35°C функциональные кривые зависимости показателя преломления от содержания сульфата аммония в смесях воды и н-пропанола, состав которых менялся по заданным сечениям треугольника состава.

2. Установить концентрационные границы фазовых состояний в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол при 35°C.
3. Построить изотермическую диаграмму фазовых состояний и найти составы равновесных жидких фаз при 35°C.
4. Рассчитать коэффициент распределения спирта между равновесными жидкими фазами при 35°C.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. В работу входят две главы (первая – обзор литературы, вторая – экспериментальная часть и обсуждение результатов). В первой главе было рассмотрено применение водных двухфазных систем, влияние различных солей на двойную систему вода–н-пропанол, применение изотермического метода сечений к изучению фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с расслоением.

Во второй главе: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация, методы и методика исследования, изотермическое исследование тройной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол. Работа изложена на 40 страницах, содержит 16 иллюстраций.

Основное содержание работы.

Объекты исследования. Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 «MERA-POLNA». Сульфат аммония квалификации “ч.д.а.” сначала растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния, затем сушили при 120°C. Образцы соли хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищённых от прямого воздействия солнечных лучей.

Препарат н-пропанола классификации «х.ч» («ЭКОС-1» ТУ 2632-106-44493179-07) дополнительной очистке не подвергался, поскольку показатель преломления измеренный нами ($n_{D}^{20}=1.3850$) совпадает с литературными данными [2].

При выполнении эксперимента смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических электронных весах «Невские весы» с абсолютной точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Необходимую температуру поддерживали при помощи ультратермостата Mechanik Medingen U-10 с погрешностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ и измеряли с той же самой погрешностью калиброванным децимальным ртутным термометром с диапазоном 0-50°C.

Определение растворимости компонентов тройной системы в двухфазном жидком состоянии проводили методом изотермического титрования Банкрофта [3]. Соотношение общей массы титруемой смеси в конце титрования и массы прибавляемого третьего компонента было, примерно, таковым, что относительная погрешность определения растворимости не превышала 0.2 %.

По каждому сечению тройных систем сульфат аммония–вода–н-пропанол взвешиванием в стеклянных пикнометрах объемом 10 мл готовили достаточное число смесей в различных фазовых состояниях. Смеси выдерживали в термостате при 35°C при периодическом перемешивании. По воспроизводимости результатов измерений показателя преломления было выявлено, что для системы сульфат аммония–вода–н-пропанол равновесие жидких фаз устанавливается через 2-3 часа, а равновесие их с твердой – через

8-12 часов. Показатели преломления жидких фаз измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Составы точек, отвечающих фазовым переходам и равновесным фазам, определяли методами графической интерполяции и экстраполяции с относительной погрешностью ± 0.5 %.

Состав критического раствора (когда две жидкие фазы идентичны) определяли двумя методами: методом отношения объемов фаз [4] и по правилу диаметра Алексева [5]. По первому методу подбором находили такую смесь двух компонентов, при титровании которой третьим компонентом в градуированном пикнометре объемом 10 мл фиксировали критическую опалесценцию и затем равенство объемов жидких фаз после отстаивания полученной тройной смеси до просветления слоев (коалесценции) при температуре, отличающейся от исследуемой на 0.1°C . Погрешность измерения объемов фаз составляла примерно 5%.

Правило прямолинейного диаметра предложено Алексевым [5] для графического определения состава критической точки растворимости в двойных системах с расслоением. Согласно этому правилу линия, проведенная через середины нод на диаграмме двухфазного равновесия, близка к прямой и пересекает при экстраполяции бинодальную кривую в критической точке. Правило применимо только при выражении концентрации в массовых долях или процентах. Следует отметить, что в системах с большой разницей во взаимодействии компонентов, диаметр Алексева сильно отклоняется от прямолинейного вида и представляет собой плавную кривую. Возможность использования этого правила в тройных системах, где линия, соединяющая середины нод, обладает значительной кривизной, термодинамически обоснована Сторонкиным [6]. Из термодинамической теории следует, что по мере приближения к критической точке кривизна этой линии уменьшается, что обуславливает законность экстраполяции. Обычно правило Алексева служит полезным вспомогательным средством при определении состава критического раствора.

В состав изучаемой трехкомпонентной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол входят три двойных системы. Охарактеризуем растворимость компонентов каждой из них.

Вода и пропиловый спирт, как известно, смешиваются неограниченно во всем температурно-концентрационном интервале своего жидкого состояния.

Растворимость сульфата аммония в воде при различных температурах определена рядом авторов [7,8] и представлена на рисунке 1. Сульфат аммония значительно растворяется в воде и обладает положительным температурным коэффициентом растворимости. Твердой фазой насыщенных растворов при всех температурах является индивидуальная соль. Из литературных данных известно, что система вода–сульфат аммония характеризуется наличием эвтектического равновесия при температуре -19°C .

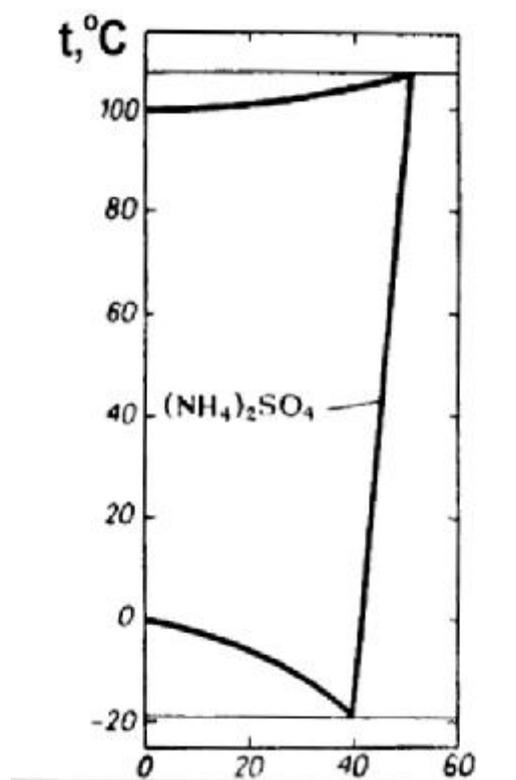


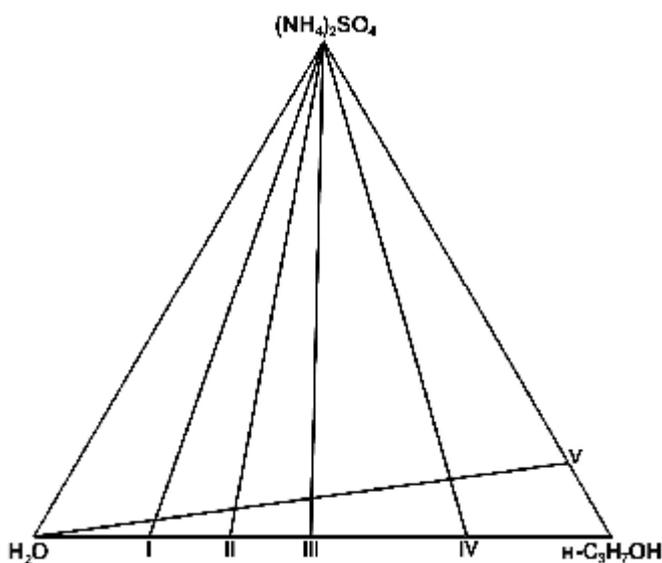
Рисунок 1 – Диаграмма растворимости сульфата аммония в воде при различных температурах [7]

Ранее исследованных работ по двойной системе сульфат аммония–пропиловый спирт в литературе не найдено. Из теоретических представлений известно, что сульфат аммония плохо растворим в пропиловом спирте. Для подтверждения, мы приготовили насыщенные растворы сульфата аммония в пропиловом спирте. Полученные смеси выдерживали в течении 12 ч при 35°C , а затем измерили показатель преломления. Показатель преломления насыщенного раствора соли в пропиловом спирте совпал с показателем преломления чистого пропилового спирта.

В системе сульфат аммония–вода–н-пропанол при 35°C были измерены показатели преломления жидких фаз смесей компонентов по 5 сечениям

треугольника состава. Смеси компонентов I–IV сечений характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным для каждого сечения соотношением масс н-пропанола и воды: 20:80 (I), 34:66 (II), 48:52 (III), 75:25 (IV). Смеси компонентов сечения V характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс сульфата аммония и н-пропанола: 15:85 (V). Положение сечений на треугольнике состава тройной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол изображено на рисунке 2.

Функциональные кривые I–IV сечений, построенные по показателям преломления органических l_1 и водных l_2 фаз смесей компонентов в зависимости от содержания сульфата аммония в смесях исследуемых компонентов.



Функциональные кривые сечений I–III состоят из нескольких ветвей,

Рисунок 2–Положение сечений I–IV на концентрационном треугольнике состава тройной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол.

относящихся к различным фазовым состояниям системы: гомогенному l_1 , двухфазному жидкому l_1+l_2 и трехфазному монотектическому l_1+l_2+S . Ветви, отвечающие монотектическому состоянию смесей, представляют собой отрезки прямой, параллельной оси концентраций; показатели преломления жидких фаз монотектики равнялись: $n_D^{35}(l_2)=1.3970$, $n_D^{35}(l_1)=1.3770$. Ветви, отвечающие равновесию двух жидких фаз, представляют собой, плавные почти прямые линии. Точки пересечения этих ветвей, полученные методом графической интерполяции, позволили определить концентрационные границы полей расслоения и монотектического состояния. Дополнительные точки на бинодальной кривой построены по результатам изотермического

титрования гомогенных растворов водно-органических смесей сульфатом аммония и водно-солевых смесей *n*-пропанолом.

Показатель преломления органической фазы исследуемых смесей с ростом концентрации соли меняется несильно. Видимо, это связано с тем, что при увеличении концентрации соли органическая фаза все сильнее обогащается спиртом и все уменьшается содержание соли и воды. Это приводит к нивелированию влияния концентрации на показатель преломления. Поэтому для построения нод поля расслоения на функциональных кривых выбирали определенные значения показателей преломления именно для водной фазы, а не для органической фазы, по сечениям I–III. На концентрационной на поле расслоения I_1+I_2 построили десять нод, причем нода 1 является предельной стороной монотектического треугольника I_1+I_2+S . Затем графически определили составы равновесных жидких фаз в исследуемой тройной системе при 35.0°C . Определив содержание соли в равновесных жидких фазах, построили контуры поля расслоения для водной и органической фаз, которые соприкасаются в критической точке К. Состав критического раствора области расслоения определили экспериментально по методу отношения объемов фаз (61,83 мас.% H_2O , 34,48 мас.% $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и 3,69 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и подтвердили графически по правилу прямолинейного диаметра Алексева.

Кривая соответствия, свидетельствующая об установлении равновесия двух жидких фаз в системе, начинается в точке, отвечающей показателям преломления жидких фаз монотектики I_1+I_2+S , а заканчивается в критической точке К при значении $n_D^{35}=1.3610$. Определенные нами значения показателей преломления водной и органической фаз, находящихся в критическом состоянии при температуре 35.0°C совпали с найденными графически по кривой соответствия.

Функциональная кривая сечения IV состоит из трех ветвей, которые относятся к следующим состояниям: гомогенному I, расслоению I_1+I_2 и монотектике I_1+I_2+S . Данная функциональная кривая позволила уточнить

границы поля расслоения и монотектики в области растворов с большим содержанием пропилового спирта. Это является важной информацией для точного построения изотермической фазовой диаграммы.

Функциональная кривая сечения V состоит из двух ветвей, относящихся к насыщенному состоянию смесей I_1+S и монотектическому I_1+I_2+S . Пересечение ветвей функциональных кривых этого сечения позволило определить правую сторону монотектического треугольника, которая отделяет поле монотектики I_1+I_2+S от поля насыщенных растворов I_1+S . Для подтверждения положения правой стороны монотектического треугольника проводили изотермическое титрование смеси сульфата аммония и *n*-пропанола (20:80) гомогенной смесью *n*-пропанола и воды (75:25). Для определения границы между монотектическим состоянием I_1+I_2+S и полем насыщенных растворов I_2+S (левая сторона монотектического треугольника на диаграмме) проводили изотермическое титрование пропиловым спиртом насыщенного раствора сульфата аммония и воды (45:55). Твердой фазой насыщенных растворов является индивидуальная соль, поэтому мы можем провести ноды на поле насыщенных растворов из вершины треугольника в произвольной форме.

Нами была изучена растворимость компонентов тройной сульфат аммония–вода–*n*-пропанол при 35.0°C. Построенная диаграмма этой тройной системы относится к диаграммам с высаливанием. Критическая точка K области расслоения обращена к стороне треугольника состава, отвечающей двойной системе вода–*n*-пропанол. Кроме того, эта точка располагается на касательной к бинадальной кривой, проведенной из вершины треугольника, отвечающей *n*-пропанол. Ноды идут веером, расходящимся в сторону двойной системы соль–вода. В соответствии с концепцией о преобладающем взаимодействии компонентов Р.В. Мерцлина [9] эти топологические признаки указывают на преобладающий характер взаимодействия компонентов в двойной системе сульфат аммония–вода.

Эффект высаливания *n*-пропанола из водных растворов определяется отношением содержания *n*-пропанола в равновесных жидких фазах для смеси

данного состава при введении определенного количества соли. Очевидно, эффект высаливания будет максимальным для любой смеси воды и н-пропанола, подвергающийся расслаиванию, при введении такого количества соли, чтобы достигнуть предельной ноды монотектического равновесия. Коэффициент распределения н-пропанола K_p рассчитывали как отношение концентраций этого компонента в жидких фазах l_1 и l_2 монотектического состояния:

$$K_p^{35} = \frac{C_{\text{н-С}_3\text{H}_7\text{OH}}(l_1)}{C_{\text{н-С}_3\text{H}_7\text{OH}}(l_2)}$$

Рассчитанный таким образом коэффициент распределения н-пропанола для системы с сульфатом аммония равен 60.3.

Кривые распределения н-пропанола между равновесными водной и органической фазами в изученных системах начинаются в точке, отвечающей содержанию н-пропанола в жидких фазах монотектического равновесия l_1+l_2+S и заканчиваются в критической точке растворимости K . Видно, что в тройной системе н-пропанол преимущественно распределяется в органическую фазу.

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что сульфат аммония является эффективным высаливателем н-пропанола из его водных растворов. Такое действие соли можно объяснить тем, что ионы соли сильнее взаимодействуют с полярными молекулами воды, чем с менее полярными молекулами пропилового спирта. Поэтому происходит разделение гомогенных смесей. Нижняя фаза преимущественно обогащена водой и сульфатом аммония, а верхняя спиртом и водой. Чем больше соли мы добавляем в смеси воды и спирта, тем больше получается коэффициент распределения, т.е. нижняя фаза все больше обогащается водой и сульфатом аммония, а верхняя всё больше обогащается пропиловым спиртом. Если сравнить полученные нами данные при 35°C с литературными данные при 25°C , то можно сделать вывод о том, что при 35°C проводить экстракцию более эффективно, т.к. происходит увеличение коэффициента распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы применению двухфазных водных систем, а также по влиянию солей на фазовое поведение двойной системы вода–н-пропанол. Установлено, что сульфат аммония оказывает высаливающее действие на фазовое поведение этой двойной системы при 25°C. Данных о влиянии температуры на тройную систему сульфат аммония–вода–н-пропанол в литературе не найдено.
2. Впервые методом сечений Мерцлина при 35.0°C изучена диаграмма растворимости тройной системы сульфат аммония–вода–н-пропанол. Твердой фазой монотектического состояния является индивидуальная соль. Экспериментально и графически определены составы критических точек растворимости области расслоения. По топологическим признакам установлено, что в данных тройных системах преобладающей является двойная система соль–вода.
3. Определены составы равновесных жидких фаз и рассчитан коэффициент распределения н-пропанола между жидкими фазами. Установлено, что сульфат аммония оказывает высаливающее действие на смеси воды и пропилового спирта. С увеличением концентрации сульфата аммония коэффициент распределения н-пропанола увеличивается и достигает значения 60.3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nan, E. Liquid–Liquid–Solid Triple-Phase Data for Aqueous Two-Phase Systems comprising Ethanol–1-Propanol–2-Propanol–Acetone and Salts / Williams, G. R., Song, H., Quan, J., Nie, H., & Zhu, L. // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013. – V.58, №12. P.3314–3319.
2. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц М.: Сов.энциклопедия. – 1988–1998. – Т. 1–5.
3. Bancroft W.D. On ternary mixtures // Phys. Rev. 1895. V.3, № 1. P.21-33.
4. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 736 с.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
6. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. Ч.3. 189 с.
7. Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева // – Л.:Изд-во «Химия». – 1972. – 248 с.
8. Кафаров, В.В. Справочник по растворимости: Бинарные системы / В.В. Кафаров // – Л.: АН СССР. – 1963. – Т.1, кн.1,2. – 1960 с.
9. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.