

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ d- α -ПИНЕН-ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА-ВОДА

К.А.ИСКЕНДЕРОВА, Я.Х.ШАХВЕРДИЕВ,

Н.Дж.МУСАЕВА, Э.Х.НАГИЕВА

При 293, 303 и 313K изучена указанная трехкомпонентная система. Определены плотности и показатели преломления двойных систем d- α - пинен-пропионовая кислота и вода - пропионовая кислота. Построены кривые расслаивания этой трехкомпонентной системы. Определены составы равновесных фаз. Определены коэффициенты распределения пропионовой кислоты между водой и d- α -пиненом при соответствующих температурах. Вычислены термодинамические функции перехода пропионовой кислоты из воды в d- α -пинен.

Исследуемая трехкомпонентная система d- α -пинен-пропионовая кислота- вода характеризуется одной двойной системой (d- α -пинен-вода) с практически нерастворимыми компонентами и двумя двойными системами (d- α -пинен-пропионовая кислота и пропионовая кислота-вода) с неограниченно смешивающимися компонентами.

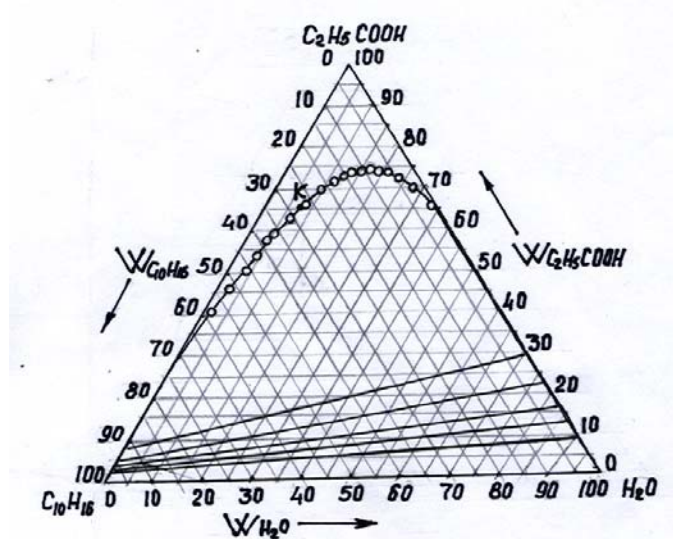


Рис. 1.

Бинодальная кривая системы d- α -пинен-пропионовая кислота-вода при 293К.

В работе была использована бидистиллированная вода. d- α -пинен и пропионовая кислота были предварительно очищены по известным методикам [1-2]. Физико-химические константы d- α -пинена и пропионовой кислоты хорошо согласуются с литературными данными.

Методом титрования построены кривые расслаивания рассматриваемой трехкомпонентной системы при 293, 303 и 313К. Концентрации компонентов даны в весовых процентах (W). Ввиду близости кривых расслаивания системы при указанных температурах, на рис.1 приводится одна кривая отвечающая температуре 293К.

Как видно из кривой расслаивания исследуемой системы, добавление даже сравнительно больших количеств пропионовой кислоты не вызывает заметного изменения взаимной растворимости d- α -пинена и воды, поэтому равновесные водная и пиненовая фазы могут быть рассмотрены как двухкомпонентные.

При 293, 303 и 313К изучены плотности (ρ^t), а в случае системы пропионовая кислота d- α -пинен и показатели преломления (n_D^t) растворов двойных систем. Получены уравнения, описывающие зависимость соответствующих свойств от состава. Плотность водных растворов пропионовой кислоты от концентрации последней в интервале температур 293-313К дается обобщенным уравнением:

$$\rho^t = 1,0042 - 3 \cdot 10^{-4} t + (9,9 \cdot 10^{-3} - 1,75 \cdot 10^{-4} t) \cdot C_k^{(1,04-8 \cdot 10^{-3} t)} \quad (1)$$

где C_k - молярность пропионовой кислоты в водном растворе ($\frac{\text{моль}}{\text{л}}$).

Плотность и показатель преломления пиненовых растворов при указанных температурах в интервале концентраций пропионовой кислоты $C_k < 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ хорошо описываются следующими обобщенными уравнениями:

$$\rho^t = 0,8730 - 7 \cdot 10^{-4} t + (0,0246 - 5,52 \cdot 10^{-4} t) \cdot C_k \quad (2)$$

$$n_D^t = 1,4761 - 5,1 \cdot 10^{-4} t - (0,0049 - 2,5 \cdot 10^{-5} t) \cdot C_k \quad (3)$$

Распределение пропионовой кислоты между пиненовой и водной фазами определяли титрованием ее в обеих фазах щелочью, а также по зависимости плотности и показателя преломления равновесных фаз от концентрации. Совпадение результатов определения вполне удовлетворительны. На рис.2 представлены кривые распределения

пропионовой кислоты между d- α -пиненом и водой (кривые $\frac{C_n}{C_B} = f(C_B)$) для трех указанных температур. В отличие от кривых распределения муравьиной кислоты между d- α -пиненом и водой, которые практически параллельно смещаются по мере увеличения температуры [3], в данном

случае зависимость $\frac{C_n}{C_B} = f(C_B)$ имеет более сложный характер, что по всей вероятности связано с увеличением диссоциации циклических димеров пропионовой кислоты в d- α -пинене с температурой и переходом более полярных мономерных молекул кислоты обратно в водную фазу вследствие малого сродства их к неполярному пинену.

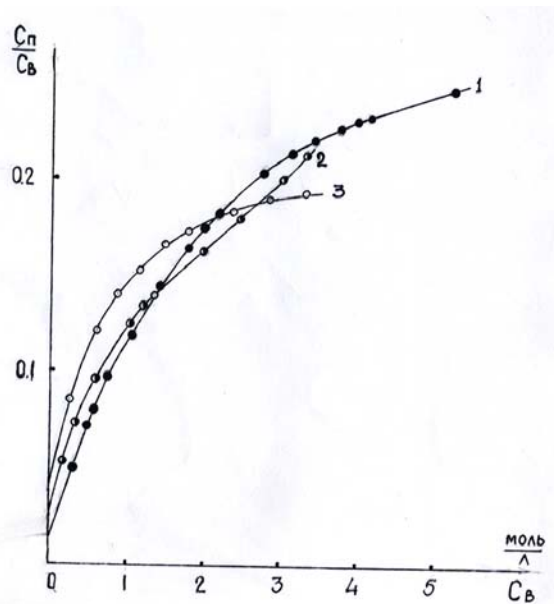


Рис.2.

Кривые зависимости $\frac{C_n}{C_B} = f(C_B)$ в случае распределения пропионовой

кислоты между водой и d- α пиненом:

1- (•) при 293K

2- (○) при 303K

3- (○) при 313K

Процесс димеризации молекул карбоновых кислот в водных растворах возрастает с увеличением концентрации кислоты, но для муравьиной кислоты этот процесс идет заметно слабее [4].

Кривые такого типа (рис.2) могут быть описаны следующим уравнением:

$$\frac{C_n}{C_B} = K + \frac{AC_B}{B + C_B} \quad (4)$$

Выпрямляя эту кривую и приводя уравнение (4) к виду:

$$\frac{C_B}{\frac{C_n}{C_B} - K} = \frac{B}{A} + \frac{1}{A} C_B \quad (5)$$

где C_n и C_B – соответственно концентрация (моль/л) пропионовой кислоты в пиненовой и водной фазах, можно найти константы уравнения (4) А и В. Константа К, которая представляет собой коэффициент распределения ($K_{рас.}$) найдена обработкой кривой по близлежащим точкам.

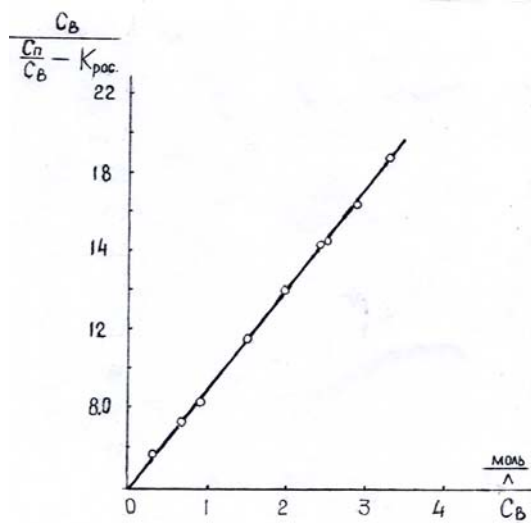


Рис.3. Кривая зависимости $\frac{C_B}{\frac{C_n}{C_B} - K_{рас.}} = f(C_B)$ в случае распределения пропионовой кислоты между водой и d- α -пиненом при 313К.

На рис.3 представлена зависимость: $\frac{C_B}{\frac{C_n}{C_B} - K_{рас.}} = f(C_B)$ для

$T=313$ К, которая на самом деле оказывается линейной. Найдены константы уравнения $A=0,196$ и $B=0,812$. Таким образом, распределение пропионовой кислоты между водой и d- α -пиненом описываются следующими тремя уравнениями:

$$\frac{C_n}{C_B} = 0,014 + \frac{0,339C_B}{2,218 + C_B} \quad (6) \quad T=293 \text{ К}$$

$$\frac{C_n}{C_B} = 0,024 + \frac{0,262C_B}{1,496 + C_B} \quad (7) \quad T=303 \text{ К}$$

$$\frac{C_{II}}{C_B} = 0,038 + \frac{0,196C_B}{0,812 + C_B} \quad (8) \quad T=313 \text{ K}$$

Составы равновесных фаз при всех изученных температурах хорошо описываются уравнением Бекмана [5].

$$X = A + B \cdot \frac{X}{Y}$$

где X- содержание воды в водной фазе (вес %); Y- содержание d-α-пинена в пиненовом слое (вес %), A и B – константы уравнения.

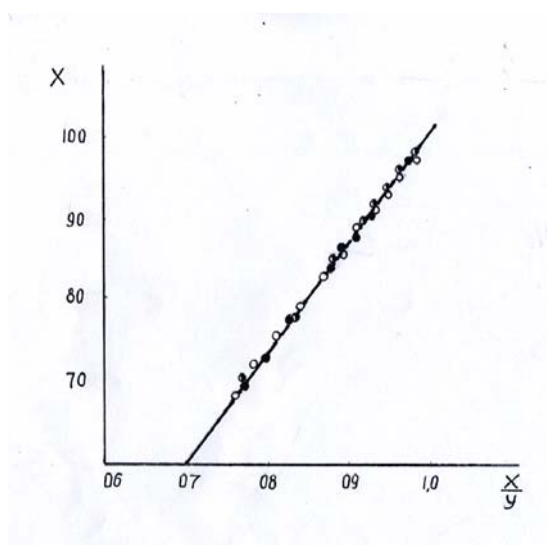


Рис.4.

Кривая зависимости $x = f\left(\frac{x}{y}\right)$ для системы d-α-пинен-пропионовая кислота-вода:

- (○) -293K
- (○) -303K
- (●) -313K

На рис.4 представлена зависимость $x = f\left(\frac{x}{y}\right)$ для трехкомпонентной системы d-α-пинен-пропионовая кислота-вода для трех указанных температур. Найдены константы уравнения $A=33,4$, $B= 134,4$.

Инвариантность к температуре зависимости $x = f\left(\frac{x}{y}\right)$ исследуемой системы позволяет вычислить составы равновесных фаз при любой температуре (в указанном интервале), если известны составы равновесных фаз при одной температуре и плотности их при указанных температурах.

Из температурной зависимости константы распределения $\ln K_{\text{рас.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ вычислена энтальпия переноса молекул пропионовой кислоты из воды в d- α -пинен, которая равна $\Delta H_{\text{пер.}} = 36,6 \text{ кДж/моль}$. Зависимость свободной энергии переноса пропионовой кислоты из воды в d- α -пинен ($\Delta G_{\text{пер.}}^0$) от температуры дается следующим соотношением:

$$\Delta G_{\text{пер.}}^0 = 36,58 - 89,62 \cdot 10^{-3} T \text{ кДж/моль}$$

Переход одного моля пропионовой кислоты из воды в d- α -пинен в указанном интервале температур сопровождается заметным увеличением энтропии $\Delta S_{\text{пер.}}^0 = 89,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Учитывая, что растворение пропионовой кислоты приводит к разрушению структуры воды [6], то увеличение энтропии при переходе одного моля пропионовой кислоты из воды в d- α -пинен, где молекулы и димеры пропионовой кислоты не связаны с растворителем, может быть объяснено структурными особенностями водной фазы, где молекулы пропионовой кислоты связаны в структурном каркасе воды с молекулами последнего с помощью водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупе Э. Органические растворители. М.:ИЛ. 1958, 518 с.
2. Бардышев Н.Н., Донцов Э.П., Жлобо Н.К., Гусаков В.Н. Получение химически чистого пинена. //Изв. АН БССР. 1964, №4, с.72-76.
3. Шахвердиев Я.Х., Искендерова К.А. Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе d- α -пинен-муравьиная кислота-вода. В сб.: Неорганические соединения-синтез и свойства, Баку, 1990, с.34-36.
4. Мищенко К.П., Пономарева А.М. Парциальные моляльные энтропии в системах уксусная кислота-вода и муравьиная кислота-вода и строение этих растворов. В сб. Термодинамика и строение растворов. Труды совещания Изд. АН СССР. М., 1959. с.246-251
5. Френсис А. Равновесие жидкость-жидкость. М.: Химия, 1969, 238 с.
6. Пашаев Б.Г. Влияние ряда неорганических и органических веществ на структуру воды. Автореферат кандидатской диссертации. Баку-2003. 22 с.

d- α – PİNEN – PROPİON TURŞUSU-SU ÜÇKOMPONENTLİ SİSTEMDƏ MAYE-MAYE TARAZLIĞIN TƏDQİQİ

**К.Ə.İSKƏNDƏROVA, Y.X.ŞAHVERDİYEV,
N.C.MUSAYEVA, E.X.NAĞİYEVA**

ANNOTASIYA

Göstərilən üçkomponentli sistem 293, 303 və 313K-də öyrənilmişdir. d- α -Pinen-propion turşusu və su-propion turşusu ikili sistemlərin sıxlıqları və şua sındırma əmsalları təyin edilmişdir. Həmin üçkomponentli sistemin laylanma əyriləri qurulmuşdur. Tarazlıqda olan əlaqəli fazaların tərkibi təyin edilmişdir. Propion turşusunun su ilə pinen arasında paylanması nəticələrinə əsasən müvafiq temperaturlarda paylanma sabiti təyin edilmişdir. Propion turşusunun sudan d- α -pinena keçmə prosesi üçün termodinamiki funksiyalar hesablanmışdır.

AN INVESTIGATION OF FLUID-FLUID EQUILIBRIUM IN A d- α -PINEN-PROPIONIC ACID-WATER TERNARY SYSTEM

K.A.ISKENDEROVA, Y.Kh.SHAKHVERDIYEV,
N.J.MUSAYEVA, E.Kh.NAGIYEVA

ABSTRACT

Indicated above ternary system was investigated at the 293, 303, 313K. There were determined density and indices of refraction of d- α -pinen-propionic acid and propionic water acid double systems. Aliquation curves of this ternary system were constructed. There were also defined mixtures of equilibrium phases. Distribution coefficients of propionic acid between pinen and water at appropriate temperatures were determined in this article. There were also calculated thermodynamic functions of propionic acid's transfer from water to d- α -pinen.