

Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат лития-вода-ацетонитрил

Курский Виктор Фёдорович

аспирант

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
химический факультет, Саратов, Россия*

E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Настоящая работа посвящена выявлению закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель, в которых двойная жидкостная система характеризуется верхней критической температурой растворения (ВКТР), а соль образует конгруэнтно плавящийся кристаллосольват. В качестве модельной была подобрана тройная система нитрат лития-вода-ацетонитрил (АН), в которой двойная система H_2O -АН имеет ВКТР (-1.1°C), а нитрат лития образует конгруэнтно плавящийся при 30.4°C кристаллогидрат состава $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При 28.4°C в системе LiNO_3 - H_2O осуществляется трехфазное равновесие эвтонического типа, твердыми фазами которого являются соль и её кристаллогидрат.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов по пятнадцати сечениям треугольника состава изучали визуально-политермическим методом и методом отношения объемов жидких фаз в интервале $-5 \div 50^\circ\text{C}$. В тройной системе осуществлялись следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, твердая фаза-насыщенный раствор, двухфазное жидкое и эвтоническое. Определена зависимость состава смеси, отвечающей критической точки растворимости области расслоения, от температуры. Построенные зависимости содержания LiNO_3 и АН в критических точках растворимости показали температурный максимум при 0.6°C . Политермы фазовых состояний системы и критические кривые использовали для построения изотермических фазовых диаграмм.

Изотермы фазовых состояний при -5.0 , -1.1 , 0.0 , 0.7 , 25.0 , 28.4 , 29.5 , 30.4 и 50.0°C позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале от 50.0 до 30.4°C фазовая диаграмма характеризуется наличием линии растворимости индивидуальной соли в бинарном растворителе. При 30.4°C на стороне LiNO_3 - H_2O концентрационного треугольника появляется точка, отвечающая составу кристаллогидрата. С понижением температуры развивается поле кристаллизации кристаллогидрата; на треугольнике состава существуют два поля кристаллизации – соли и кристаллогидрата. При 28.4°C эти два поля соприкасаются друг с другом на стороне LiNO_3 - H_2O концентрационного треугольника в точке, отвечающей составу двойной эвтоники. От 28.4 до -5.0°C на диаграмме растворимости к сторонам эвтонического треугольника примыкают два поля насыщенных растворов – соли и кристаллогидрата. При 0.7°C на поле гомогенно-жидкого состояния появляется точка, отвечающая максимальной температуре существования двух жидких фаз в тройной системе. С понижением температуры образуется замкнутое поле расслоения с двумя критическими точками. Критические точки располагаются против сторон треугольника состава H_2O -АН и LiNO_3 -АН, что свидетельствует о более слабом взаимодействии компонентов соответствующих двойных систем по сравнению с системой LiNO_3 - H_2O с химическим взаимодействием компонентов. По мере понижения температуры замкнутое поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника H_2O -АН и при -1.1°C касается одной критической точкой этой стороны в точке, отвечающей составу критического раствора двойной системы H_2O -АН. Изотерма при -5.0°C отвечает высаливанию двойной гетерогенной системы H_2O -АН. Настоящая работа подтвердила фрагмент предложенной нами схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с образованием конгруэнтно плавящегося кристаллосольвата.