

Научный журнал КубГАУ, №66(02), 2011 года

УДК 665.12.002

UDC 665.12.002

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ СТЕАРИНОВАЯ –
ПАЛЬМИТИНОВАЯ – МИРИСТИНОВАЯ
ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ**

**ANALYSIS OF PHASE PLOTS OF
STEARINE-PALMITINE-MIRISTINE FATTY
ACIDS TRIPLE SYSTEM**

Доценко Сергей Павлович
д. х. н., доцент

Dotsenko Sergey Pavlovich
Dr.Sci.Chem., associate professor

Фурсина Ангелина Борисовна
к.х.н.

Fursina Angelina Borisovna
Cand.Chem.Sci.

Чухиль Елена Александровна
студентка
*Кубанский государственный аграрный
университет, Краснодар, Россия*

Chukhil Elena Aleksandrovna
student
Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

Статья посвящена исследованию тройной смеси
жирных кислот экспериментальными и расчетными
методами

The article is devoted to the research of triple mixtures
of fatty acids by means of experimental and calculation
methods

Ключевые слова: ДИАГРАММЫ, ЖИРНЫЕ
КИСЛОТЫ, ПЛАВЛЕНИЕ, СОЕДИНЕНИЯ

Keywords: DIAGRAMS, PLOTS, FATTY ACIDS,
MELTING, CONNECTIONS

Для систем термостабилизации в бортовых приборах летательных аппаратов могут использоваться изотермически плавящиеся чистые жирные кислоты и их смеси, которые являются теплоаккумулирующими материалами (ТАМ). Для расширения номенклатуры ТАМ с широким набором рабочих температур плавления могут использоваться тройные смеси жирных кислот как с эвтектическим характером плавления, так и тройные молекулярные соединения слабо диссоциирующие при плавлении. В таблице 1 представлены для сравнения термодинамические характеристики чистых жирных кислот миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и их двойных соединений [1].

В данной работе экспериментально исследована тройная система, включающая миристиновую (Ми), пальмитиновую (Па) и стеариновую (Ст) кислоты методом ДСК на приборе ДСМ-2М [2].

Таблица 1 – Термодинамические характеристики жирных кислот и их

Вещество	Мольный объем, V $\text{см}^3/\text{моль}$ (1)	Теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/моль (2)	Температура плавления, $T_{\text{пл}}$, К (2)
Миристиновая (Ми)	264,87	44970	325,85
Пальмитиновая (Па)	300,72	54350	336,65
Стеариновая (Ст)	339,27	56400	342,75
Ми ₂ Ст	864,01	126076	321,8
ПаСт	639,99	102877	330,4
Ми ₃ Па	1396,05	171902	320,5

молекулярных соединений

В таблице 1: (1) - справочные данные[1], (2) - величины, полученные нами экспериментально.

На рисунке 1 показана поверхность первичной кристаллизации трехком- понентной системы. По нашим данным в данной системе образуются три двойных и одно тройное молекулярное соединение, заметно диссоциирующее при плавлении, что видно по пологому максимуму.

Научный журнал КубГАУ, №66(02), 2011 года

Тройное молекулярное соединение кристаллизуется при температуре 320,6 °С, теплота кристаллизации 158 Дж/г.

На основании экспериментальных данных были построены политермические разрезы I, V, VI, которые приведены на рисунках 2-4.

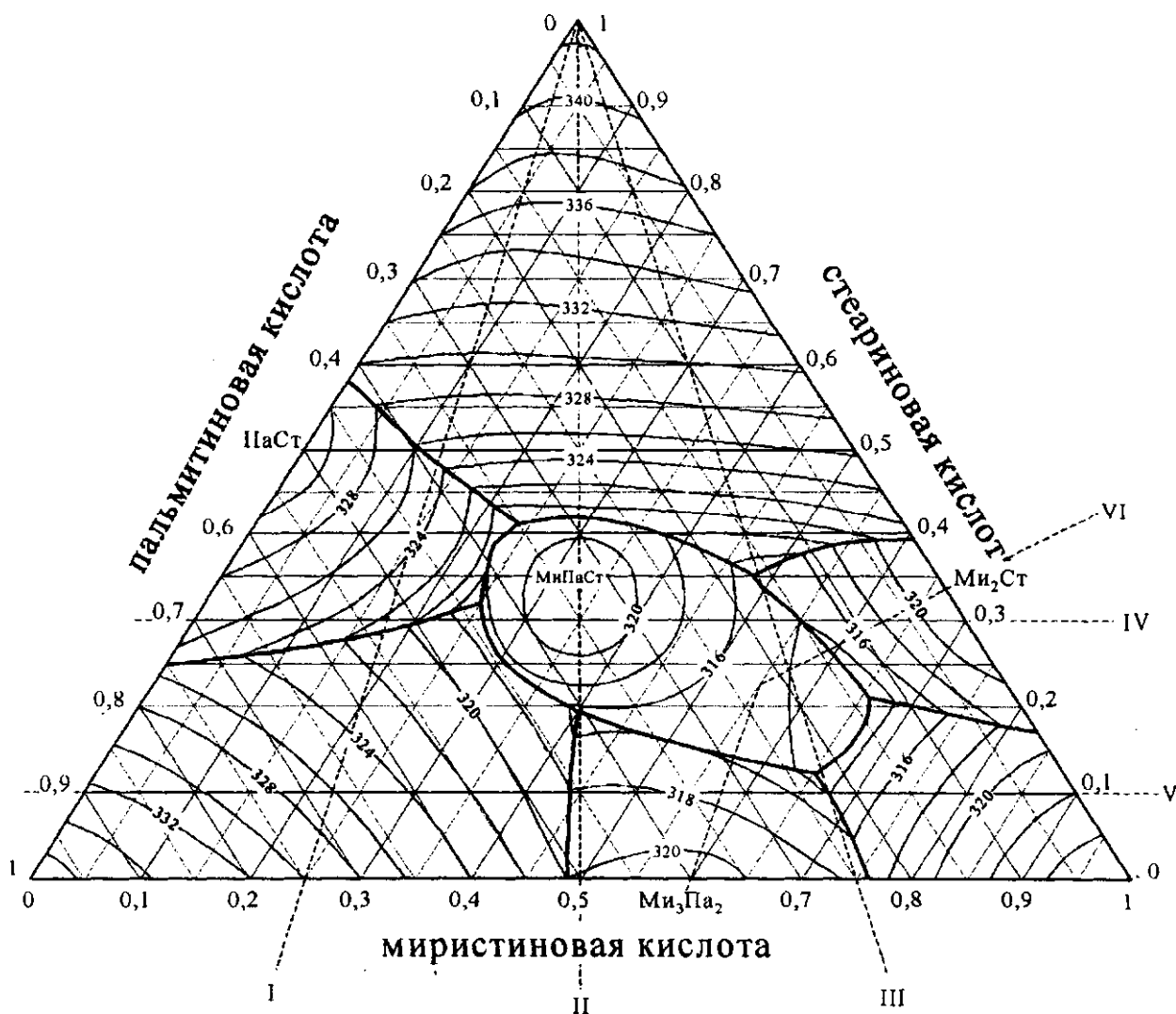


Рисунок 1- Поверхность первичной кристаллизации системы миристиновая кислота - пальмитиновая кислота - стеариновая кислота

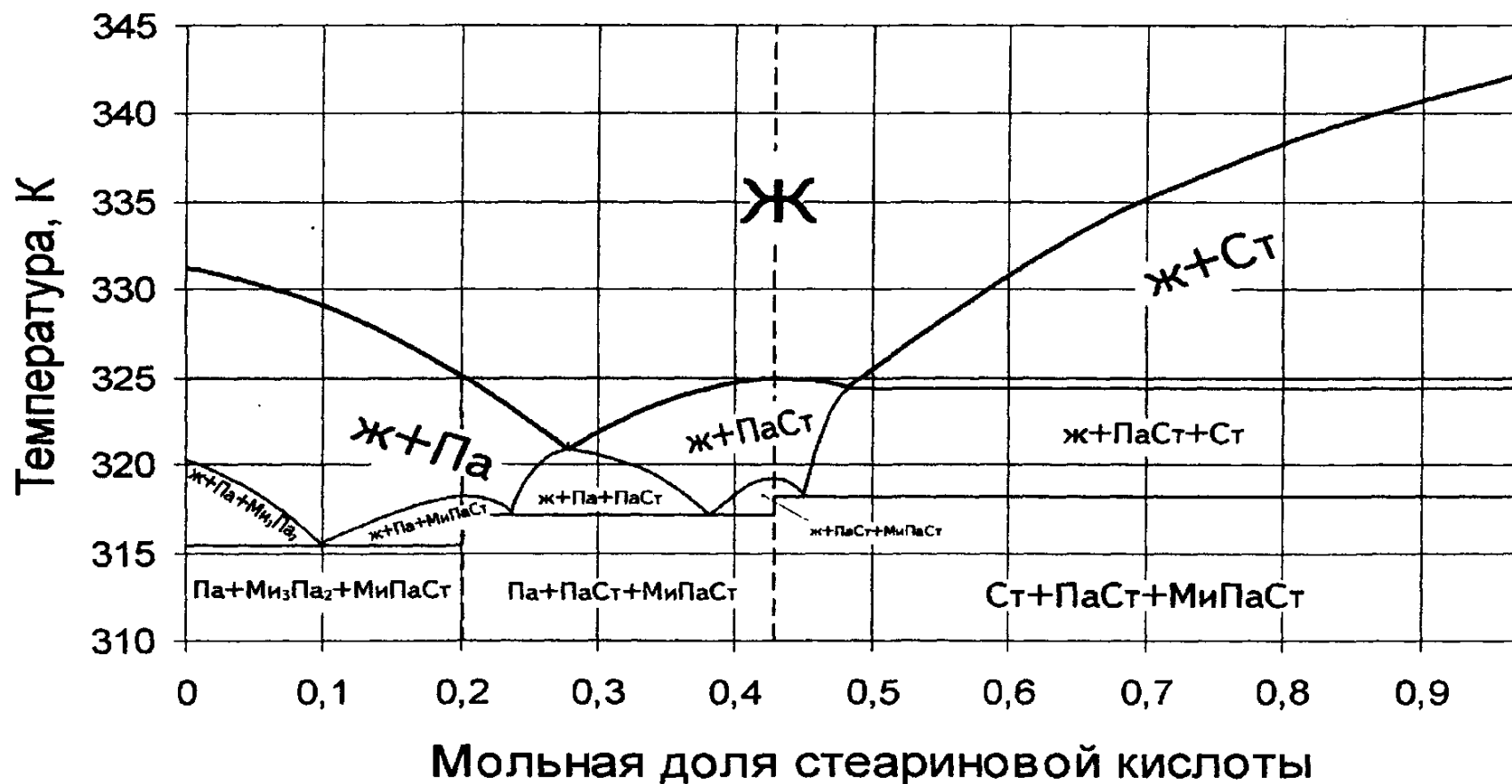


Рисунок 3 – Разрез I диаграммы системы миристиновая – пальмитиновая – стеариновая кислоты

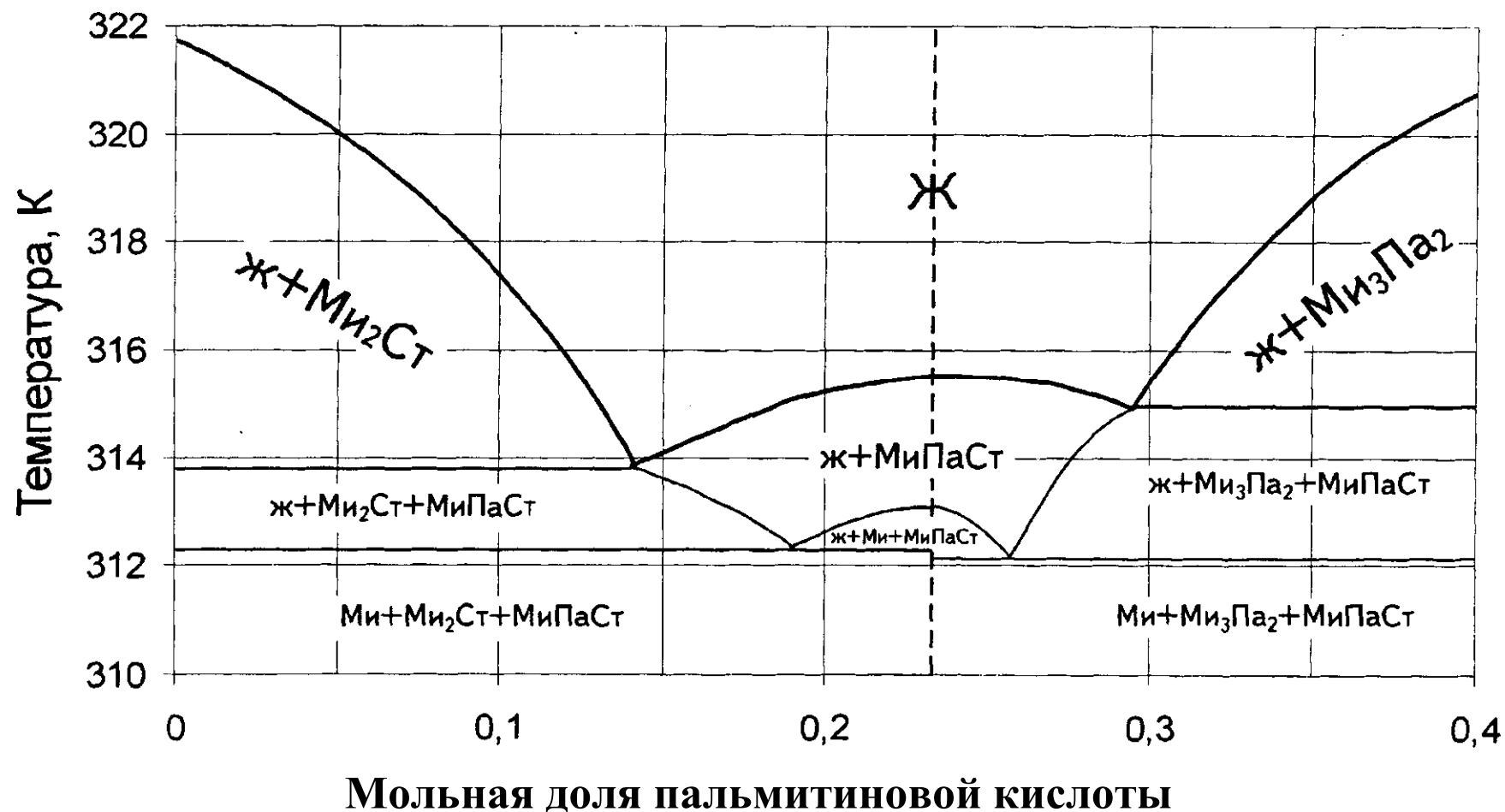


Рисунок 4 – Разрез VI диаграммы системы миристиновая – пальмитиновая – стеариновая кислоты

В смесях веществ могут образовываться химические или квазихимические соединения за счет сил притяжения различной природы. Образующиеся в смесях и сплавах химические соединения, подчиняющиеся стехиометрическим законам Дальтона, называются дальтонидами [3].

Во многих случаях максимумам на кривой плавкости не отвечают сингулярные точки на кривых, выражающие другие свойства системы. Максимумы на кривой плавкости в подобных случаях являются иррациональными, т.е. не отвечают какому-нибудь простому стехиометрическому отношению компонентов. Такие твердые растворы уподобляются химическому соединению, потому что их кристаллы обладают своей особой структурой, отличной от структур кристаллов исходных компонентов; с растворами их сближает неопределенность состава. Н.С.Курнаков назвал подобные вещества переменного состава бертоллидами [3]. В настоящее время область твердых растворов при промежуточных концентрациях без рациональных экстремумов принято называть бертоллидной фазой, а термин «бертоллид» оставить за соединениями, являющимися основой бертоллидных фаз. По кристаллохимическим представлениям о соединении в области твердых растворов оно соответствует составу с максимумом упорядоченности.

Представляет интерес, насколько правомерно называть определенные составы двойных и тройной смеси жирных кислот с максимумом на кривой плавкости молекулярными соединениями, для чего в данной работе были исследованы некоторые характеристики этих составов смесей.

Огромный экспериментальный материал, накопленный школой Н.С.Курнакова, позволил ему высказать положение, согласно которому форма (радиус кривизны) и положение максимума кривых плавкости тесно связаны со степенью диссоциации химического соединения на образующие его компоненты [1]. Совершенно недиссоциирующему при плавлении соединению отвечают острые (сингулярные) максимумы кривых ликвидуса

и солидуса. Если соединение диссоциирует лишь в жидкой фазе, кривая ликвидуса приобретает плавный максимум. С увеличением степени диссоциации соединения в одной из фаз возрастает радиус кривизны соответствующей кривой.

Обычно аналитическую зависимость степени диссоциации от кривизны ликвидуса в точке плавления соединения устанавливают в рамках теории идеальных ассоциированных растворов [1]. Также получены аналогичные уравнения более строгим термодинамическим путем, без дополнительных допущений о формах кривых моновариантного равновесия вблизи максимума, с обобщением для случая реальных систем путем введения коэффициента активности молекулярных форм, предполагаемых в растворе [1].

Очевидно, что радиус кривизны в точке максимума кривой плавкости обратно пропорционален второй производной от температуры по оставу [1]:

$$\rho_{\max} = ((\partial^2 T / \partial x_B^2)_{\rho, \max})^{-1}, \quad (1)$$

где x_B - мольная доля второго компонента.

Таким образом, задача сводится к нахождению этой второй производной.

Поскольку на образование твердой фазы смеси жирных кислот помимо термодинамического фактора влияет и кинетический фактор, вблизи состава, соответствующего молекулярному соединению, температуру ликвидуса определяли при скорости охлаждения 0,01 - 0,02 К/мин, регистрируя температуру кристаллизации термометром с ценой наименьшего деления 0,02К.

В таблицах 2, 3 приведены экспериментальные температуры кривой ликвидуса вблизи соединений. Для каждого состава проводили два параллельных опыта и брали среднее значение. Среднеквадратичная погрешность измерения температуры ликвидуса по всем сериям измерений составила $\pm 0,06$ К.

Таблица 2 - Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах вблизи стехиометрических составов МиСт, ПаСт, МиПаСт.

МиСт		ПаСт		МиПаСт	
Ст, мольн. доля	Т,К	Ст, мольн. доля	Т,К	Ст, мольн. доля	Т,К
0,31	321,60	0,48	330,20	0,31	320,45
0,32	321,72	0,49	330,30	0,32	320,58
0,33	321,80	0,50	330,40	0,33	320,60
0,34	321,77	0,51	330,35	0,34	320,56
0,35	321,70	0,52	330,24	0,35	320,44

Таблица 3 - Экспериментальные значения температур ликвидуса в системах вблизи стехиометрических составов Ми₃Па₂, Ми₂Ст.

Ми ₃ Па ₂		Ми ₂ Ст	
Па, мольн. доля	Т,К	Ми, мольн. доля	Т,К
0,38	320,36	0,38	319,89
0,39	320,42	0,39	319,93
0,40	320,50	0,40	320,00
0,41	320,47	0,41	319,94
0,42	320,40	0,42	319,90

Радиус кривизны определили численным дифференцированием по экспериментальным данным кривой ликвидуса, а степень диссоциации α_{\max} по уравнению [1]:

$$\alpha_{\max} = - 8\rho_{\max}RT_{m,AB}^{o2}/\Delta H_{m,AB}^o \quad (2)$$

где $\Delta H_{m,AB}^o$ и $T_{m,AB}^o$ – теплота и температура плавления соединения.

Например, для соединений: ПаСт $\alpha_{\max} = 0,06$, Ми₂Ст $\alpha_{\max} = 0,09$, МиПаСт $\alpha_{\max} = 0,14$. Закономерным является увеличение степени

диссоциации соединения с увеличением количества атомов в молекулярном соединении.

Экспериментально определенные составы и термодинамические данные для молекулярных соединений тройной системы миристиновая – пальмитиновая – стеариновая кислоты позволяют применять данные соединения в качестве плавящихся материалов с небольшим интервалом плавления, близким к изотермическому.

Литература

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия.- М.: Металлургия, 1981.-336 с.
2. Топор Н.Д., Огородникова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений.- М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1987.-190 с.
3. Аносов В.Л., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа.- М.: Наука, 1976.- 686 с.