

Н.І. Величківська, Ю.В. Кос, В.В. Сергєєв, Ю.Я. Ван-Чин-Сян
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНУ ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТУ В ГЕКСАНІ

© Величківська Н.І., Кос Ю.В., Сергєєв В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., 2012

Досліджено температурну залежність тиску насиченої пари для серії бінарних розчинів лаурилметакрилату в гексані. Для цієї системи розраховано концентраційну залежність коефіцієнтів активності компонентів та термодинамічні параметри розчину – енергію Гіббса та ентальпію змішування, визначено концентраційну залежність надлишкового об'єму розчину при змішуванні компонентів.

Ключові слова: лаурилметакрилат, термодинаміка розчину, ентальпія змішування, рівновага рідина-пара.

The temperature dependence of pressure of saturated vapor for the series of binary solution of laurylmethacrylate in hexane. For this system concentration dependence of coefficient of activity for components and thermodynamics function for solution – Gibbs energy and enthalpy of mixing, determined the concentration dependence of excessive volume of solution with mixing components.

Key words: laurylmethacrylate, thermodynamics of solution, enthalpy of mixing, vapor-liquid equilibrium.

Постановка проблеми

Визначення термодинамічних параметрів, що характеризують поведінку лаурилметакрилату у розчині з органічними розчинниками різної природи, шляхом дослідження рівноваги рідина-пара, дасть змогу оптимізувати процеси розділення при синтезі сполук акрилового ряду. Розраховані коефіцієнти активності компонентів та термодинамічні параметри розчину є важливими даними для прогнозування поведінки речовин у розчині та вибору оптимального розчинника залежно від специфіки технологічного процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У роботах [1–4] розглянуто рівновагу рідина-пар для систем, що містять метакрилову, акрилову кислоту, метилметакрилат. Робота є продовженням серії публікацій авторів [4], у яких представлено результати досліджень для розчинів кислот та естерів акрилового ряду.

Мета роботи. Створити базу надійних термодинамічних характеристик для сполук акрилового ряду.

Об'єкт досліджень — розчин лаурилметакрилату в гексані з концентрацією 87,1; 70,8; 51,7; 33,4; 17,8; 5,4 %мол розчинника. Як вихідні речовини брали товарні зразки гексану (виробництво Реахім) та лаурилметакрилату (виробництво Sigma-Aldrich), які додатково очищалися перегонкою. Чистоту речовин перевіряли хроматографічним методом та за температурою кипіння та молекулярною рефракцією.

Експериментальна частина

Термодинамічні параметри розчину одержали шляхом визначення температурної залежності тиску насиченої пари у температурному діапазоні 293–350 К. Дослідження проводили статичним тензіметричним методом при різних складах рідкої фази, дискретно збільшуючи температуру проведення експерименту. Основними перевагами цього методу є можливість працювати з

невеликою кількістю речовини, а також мала похибка експерименту. Тиск у системі визначали за допомогою електронного датчика тиску виробництва фірми SensorTechnix серії С, попередньо прокаліброваному за ртутним манометром. Похибка визначення тиску становила 65 Па, температури – 0,5 К. Для перевірки надійності роботи установки було здійснено серію дослідів з випаровування чистих бензолу та гексану, при цьому відхилення від літературних даних [5] не перевищувало 1 відн.%. Опис установки та методику проведення експерименту наведено у [4].

При вакуумуванні, яке проводили перед експериментом, відбувалась часткова втрата речовин – переважно за рахунок легколеткого компонента, тому склад розчину визначали після завершення експерименту – охолодивши систему до кімнатної температури. Склад розчину визначали за його показником заломлення при 293К, на основі попередньо побудованого графіка залежності показника заломлення від концентрації розчину за певної температури.

У табл. 1 наведено результати експериментального дослідження рівноваги рідина–пара для системи лаурилметакрилат-гексан.

Таблиця 1

Результати експериментального дослідження рівноваги рідина–пара системи лаурилметакрилат-гексан

87,1 мол%		70,8 мол%		51,7 мол%		33,4 мол%		17,8 мол%		5,4 мол%	
Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па	Т, К	Р, Па
292,4	13271	292,9	11664	291,5	9237	289,9	6850	291,0	4016	292,8	2604
301,7	19881	301,5	16784	302,8	14999	302,8	10703	302,9	6226	302,2	3581
312,6	30687	311,8	25332	311,9	21312	311,8	14976	312,5	9074	312,5	4814
323,6	46239	322,2	50975	321,6	30168	323,6	21803	322,9	12773	322,2	6258
332,9	64248	332,1	51610	331,5	41777	332,2	28589	334,7	16939	333,1	8638
345,4	96644	348,6	87839	341,7	58556	341,6	37266	342,3	21876	342,4	10890

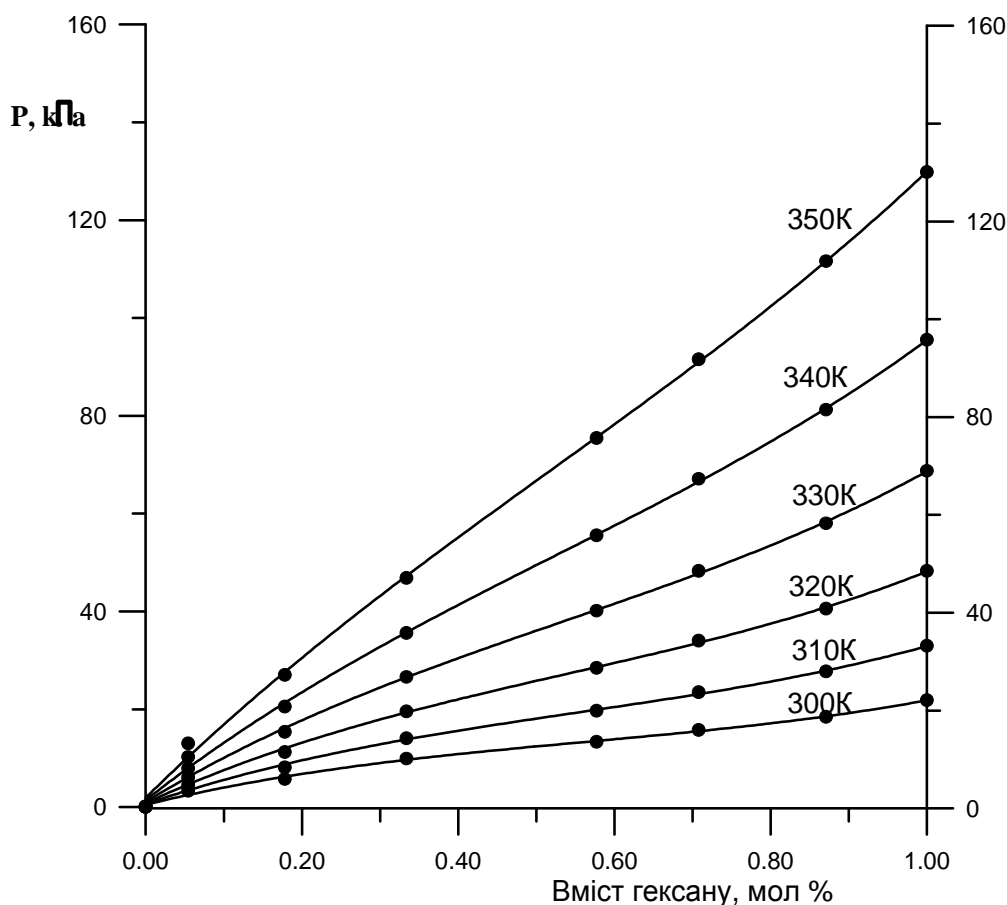


Рис. 1. Концентраційна залежність загального тиску насиченої пари для розчину лаурилметакрилат-гексан

Для визначення складу пари було зроблено ізотермічні перерізи з кроком 10 градусів на графіках залежності тиску насиченої пари від температури для розчинів різного складу. За 0 та 100% ми приймали тиск насиченої пари над чистими лаурилметакрилатом та гексаном, відповідно. Отримані залежності апроксимували поліномом третього ступеня, виходячи з середньоквадратичного відхилення між експериментальними точками та значенням, розрахованим за поліномом.

Для того, щоб розкласти загальний тиск насиченої пари на парціальні тиски P_i компонентів розчину, використали один з розв'язків рівняння Дюгема–Маргулеса [6]:

$$\left(1 - \frac{P}{P_1} \cdot x\right) \cdot \Delta P_1 - \frac{dP}{dx} \cdot (1 - x) \cdot \Delta x = 0 . \quad (1)$$

У цьому рівнянні складову $\frac{dP}{dx}$ визначали як похідну полінома, яким апроксимували значення ізотермічної температурної залежності тиску насиченої пари.

Отримане значення парціальних тисків компонентів у розчині дає змогу розрахувати їх коефіцієнти активності за рівнянням:

$$\gamma_i = \frac{P_i \cdot x}{P_i^0} , \quad (2)$$

де P_i – парціальний тиск i -го компонента; P_i^0 – тиск насиченої пари індивідуального i -го компонента; x – вміст компонента у рідкій фазі.

Графік залежності коефіцієнтів активності компонентів від концентрації розчину при 300 та 350 К наведено на рис. 1.

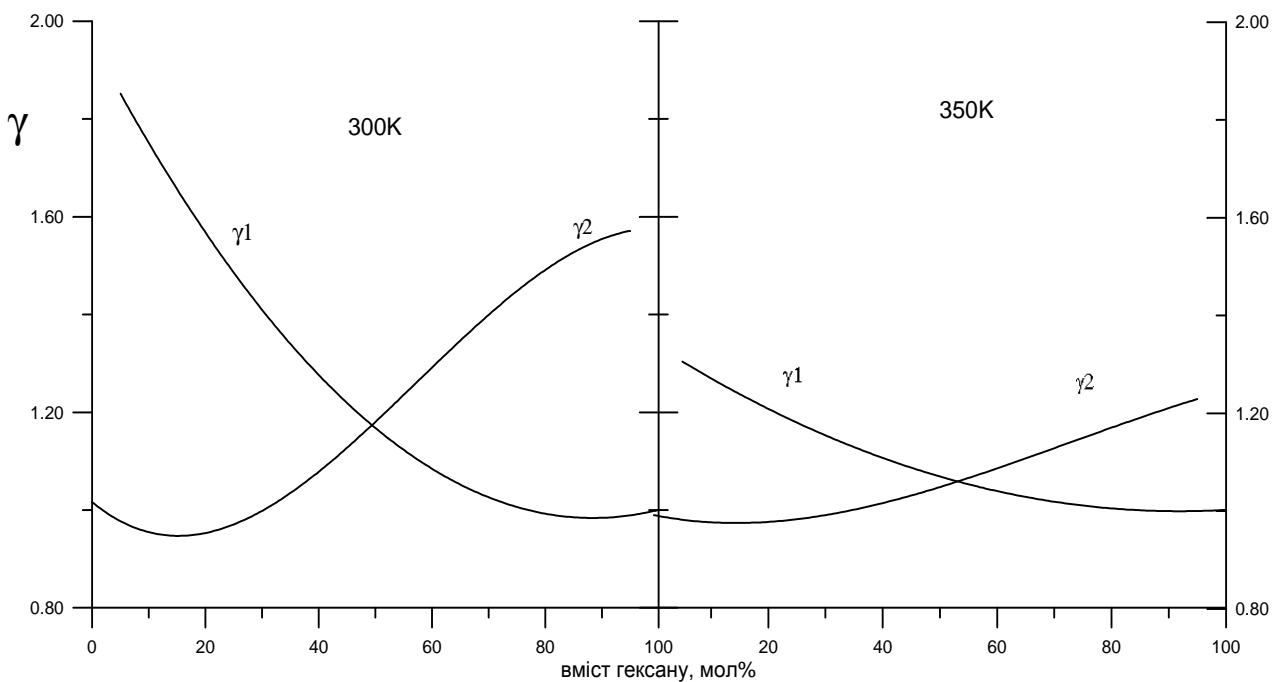


Рис. 2. Концентраційна залежність коефіцієнтів активності гексану (γ_1) та лаурилметакрилату (γ_2)

Значення коефіцієнта активності має знаковмінний характер відхилення у досліджуваній області. Коефіцієнт активності лаурилметакрилату в області до 25 % мол. розчинника є дещо меншим за одиницю, що може відображати деяку асоціацію з молекулами гексану. Із збільшенням температури коефіцієнт активності обох компонентів зменшується. Отримані значення коефіцієнтів активності перевіряли на термодинамічну узгодженість за методом Редліха–Кістера [6]. Величина критерію Редліха–Кістера для всіх досліджених систем у температурному інтервалі 300–350 К є меншою за 0,02, що дає підставу говорити про термодинамічну узгодженість розрахованих рівноважних характеристик.

Одержані температурна та концентраційна залежності коефіцієнтів активності дали змогу розрахувати значення термодинамічних функцій змішування для досліджуваних розчинів.

Для опису властивостей неідеального розчину використовують надлишкові функції змішування A^E , які є різницею між термодинамічними функціями змішування певного розчину A^m та ідеального розчину A_{i0}^m за тих самих значень концентрацій, тиску і температури:

$$A^E = A^m - A_{i0}^m. \quad (3)$$

Надлишкові функції несуть таку ж інформацію про термодинаміку розчину, як і повні функції змішування, але вони є зручніші для характеристики знака і значення відхилення властивостей від ідеального розчину, який приймають як стандарт для порівняння.

Серед цих функцій найбільше значення мають надлишкова енергія Гіббса (G^E), надлишкова ентальпія (H^E) та ентропійний фактор (TS^E)

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

$$\Delta H = x_1 \cdot H_1 + x_2 \cdot H_2 = -RT^2 \cdot [x_1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T}\right)_x + x_2 \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right)_x] \quad (4)$$

$$TS^E = H^E - G^E$$

де H_i – парціально-мольна теплота змішування i -го компонента.

Складову рівняння (4) $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$ розраховували як похідну полінома, який описує температурну залежність логарифма коефіцієнта активності компонента за постійного складу розчину.

Функції змішування, характер їх залежності від складу та температури відображають всю сукупність міжмолекулярної взаємодії у розчині, зокрема взаємодію між розчинником та розчиненою речовиною, яка визначально впливає на термодинамічні властивості розчину за незначного вмісту розчиненої речовини.

Вивчення термодинамічних властивостей розчину передбачає насамперед дослідження залежностей функцій змішування від концентрації та температури. Концентраційна залежність надлишкових термодинамічних функцій визначається тим, наскільки інтенсивна взаємодія між різнорідними молекулами і якою мірою утворення нових зв'язків між ними компенсує частковий розрив зв'язків між молекулами речовин, що змішуються.

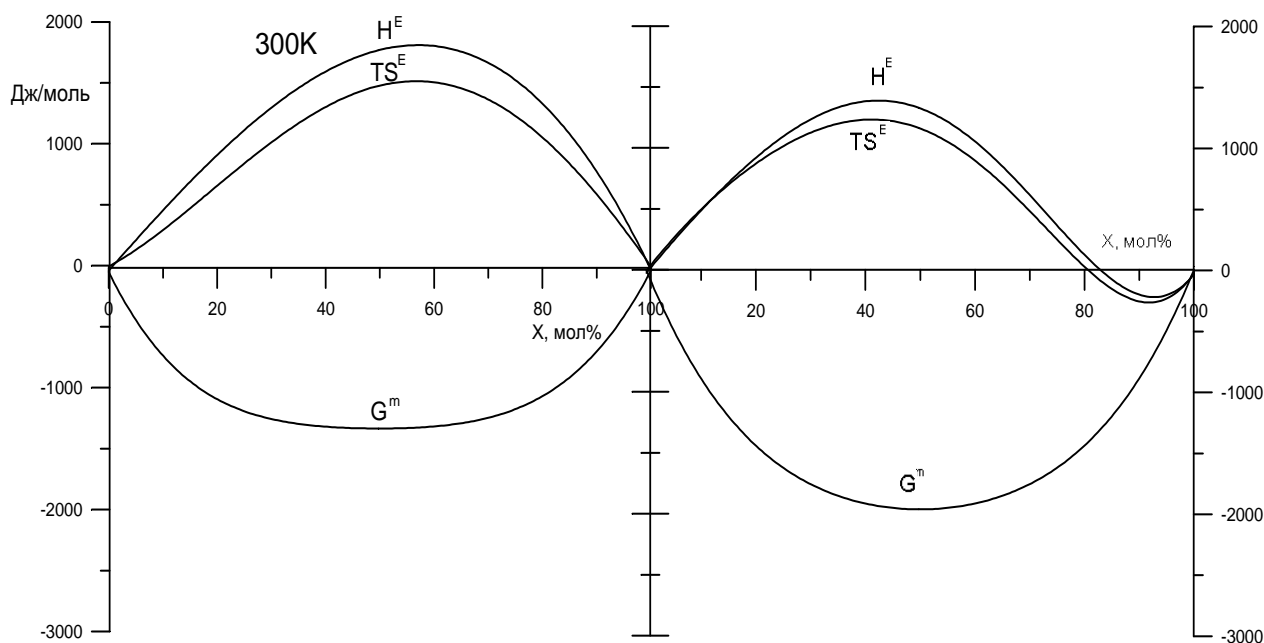


Рис. 3. Концентраційна залежність надлишкових функцій змішування

Для досліджених розчинів ентальпія змішування набуває додатних значень. Зважаючи на те, що обидва компоненти розчину не є полярними сполуками, значення ентальпії змішування доволі велике, що свідчить про доволі інтенсивну взаємодію між розчинником та лаурилметакрилатом. Із зростанням температури тепловий ефект при утворенні розчину зменшується. Форма кривих концентраційної залежності енергії Гіббса відображає відхилення цих розчинів від ідеальності. Для розчину це параболи, які набувають доволі великих значень.

Аналізуючи значення ентропійного фактору TS^E , можна сказати, що надлишковий об'єм при змішуванні цих речовин буде величиною від'ємною. Для підтвердження отриманих результатів ми провели серію досліджень для визначення надлишкового об'єму при утворенні розчину лаурилметакрилату з гексаном. Дослідження проводили пікнометричним методом при 293К. Для аналізу використовували пікнометр об'ємом 5 мл, зважування проводили на аналітичній вазі з похибкою зважування $5 \cdot 10^{-5}$ г. Результати дослідження наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Надлишкові молярні об'єми розчину ЛМА в гексані за 293 К

X, мол. %	ρ , г/см ³	V_m^E , см ³ /моль	X, мол. %	ρ , г/см ³	V_m^E , см ³ /моль
00,00	0,8731	0,0000	60,53	0,7898	-0,9461
11,37	0,8624	-0,3033	70,12	0,7674	-0,9088
30,58	0,8402	-0,6883	90,08	0,7038	-0,4873
50,29	0,8099	-0,9154	100,00	0,6593	0,0000

Висновки

Отримані експериментальні та розрахункові дані можна використати для прогнозування реакційної поведінки досліджених речовин у розчинах, розрахунку процесів їх розділення та очищення лаурилметакрилату. Комплексне дослідження з серією розчинників різної природи дасть змогу вибирати оптимальний розчинник в тому чи іншому технологічному процесі одержання та застосування лаурилметакрилату.

1. Thickett Stuart C., Gilbert Robert G. Propagation rate coefficient of the solvent effect. *Polimer*. 2004, 45, № 20. – С.6993–6999. 2. Чубаров Г.А., Данов С.М., Балашов А.Л. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих метакриловую кислоту / Горьковский политехнический институт. – Горький, 1986. – 9 с. 3. Ван-Чин-Сян Ю.Я., Сергеев В.В., Кочубей В.В, Раевский Ю.А., Герасимчук С.И., Котович Х.З.. Термодинамические свойства некоторых кислот и альдегидов акрилового ряда // *Журн. физ. химии*. – 1996. – Т. 70, № 11. – С.1932–1937. 4. Сергеев В.В., Кос Ю.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Термодинамические функции смешения растворов акриловой кислоты в гексан бензоле и ацетонитриле / В.В.Сергеев, Ю.В. Кос, Ю.Я. Ван-Чин-Сян // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85, № 2. – С. 1–5. 5. Carl Yaws. *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds* – Knovel. 2003. 6. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. *Термодинамика равновесия жидкость-пар*. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.