

УДК 541.11

**І.З. Галатин, Ю.А. Раєвський, В.В. Кочубей**  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ТЕНЗИМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕСТЕРІВ АКРИЛОВОГО РЯДУ

© Галатин І., Раєвський Ю., Кочубей В., 2001

**Проведено тензиметричне дослідження естерів акрилового ряду та знайдено невідомий інкремент для розрахунку теплот випаровування естерів.**

**The strain-measuring investigations of esters of acrylic type acids have been carried out and it was found the unknown increment for esters heats of evaporation calculation.**

Наявність у молекулах естерів акрилового ряду двох функціональних центрів – подвійного зв'язку і карбоксильної групи – зумовлює ряд унікальних властивостей цих речовин і їх широке застосування. Оскільки в термодинамічному відношенні ці сполуки практично не вивчені, то визначення їх теплот пароутворення має важливе практичне значення.

Вимірювання ентальпій випаровування естерів β-метилкротонової та кротонової кислот в певних температурних інтервалах проводили тензиметричним методом з мембранним нуль-анометром, використовуючи температурну залежність тиску насиченої пари речовин.

Гетерогенну рівновагу між конденсованою фазою та її парою в ізобарно-ізотермічних умовах, використовуючи положення першого і другого законів термодинаміки, можна виразити за допомогою рівняння Клапейрона – Клаузіуса, яке пов'язує ентальпію пароутворення з тиском  $p$  і температурою  $T$ . У випадку однокомпонентної системи співвідношення Клапейрона–Клаузіуса має вигляд:

$$dp / dT = \Delta_v H / (T \cdot \Delta V),$$

де  $\Delta_v H$  – молярна теплота пароутворення;  $\Delta V$  – різниця молярних об'ємів пари і конденсованої фази.

Детальний огляд методів визначення залежності тиску пари від температури в складних гомогенних та гетерогенних системах проведений А.В.Суворовим\*.

Нами був використаний статичний метод вимірювання тиску насиченої пари з мембранним нуль-манометром. Об'єкт дослідження знаходився в замкнутому об'ємі, обмеженому чутливою мембраною. Зміну тиску в системі компенсували зміною зовнішнього, щодо мембрани, тиску газу (повітря), який вимірювався ртутним манометром. Якщо зовнішній і внутрішній тиски зрівноважувались, мембрана займала певне нульове положення.

У загальному установка складається зі самого мембранного нуль-манометра з ложко-подібною скляною мембраною, яка відокремлює мембранну камеру від компенсаційного об'єму, компенсаційної системи кранів та вимірювального U-подібного ртутного манометра.

---

\* Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л., 1970. – 208 с.

Спостереження за відхиленням штоку велося за допомогою мікроскопа МИР–2. Таким чином, збільшуючи температуру термостатування системи, вимірювали рівноважний тиск пари.

Температура в термостаті задавалась контактним термометром і підтримувалась з точністю  $\pm 0,1$  К тиристорним блоком управління нагрівання термостата.

Безпосередньо температуру гліцерину в термостаті вимірювали ртутним термометром з ціною поділки шкали 0,1 К. Розрідження в системі створювали механічним пластинчатороторним насосом 2НВР–5ДМ. Вимірювання тиску насиченої пари речовин проводили в напрямку зростання температури і при охолодженні системи, що дозволяло перевірити відтворюваність експериментальних даних.

Для перевірки надійності використаної методики тензметричного вимірювання температурної залежності тиску пари досліджуваних речовин були проведені серії дослідів з випаровування калібрувальної речовини – н-декану. Результати випаровування калібрувальної речовини наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Залежність тиску насиченої пари декану від температури**

Т, К	р, кПа	Т, К	р, кПа	Т, К	р, кПа
серія № 1		серія № 2		серія № 3	
334,2	1,60	343,4	2,53	350,4	3,47
355,4	4,53	353,2	4,13	360,8	5,60
363,3	6,40	370,9	8,53	372,4	9,33
373,4	9,60	374,3	9,86	376,7	11,06
377,4	11,20	379,7	12,26	382,8	13,86
385,8	15,46	387,0	16,13	390,1	18,00
391,9	19,32	395,0	21,46	396,0	22,26
398,4	24,13	398,6	24,26	401,2	26,53
402,6	27,73	404,8	29,86	405,9	30,93

На рисунку наведено порівняння наших (зображено точками) і літературних даних (суцільна лінія) температурної залежності тиску насиченої пари н-декану.

Результати експериментів, апроксимовані рівнянням Клапейрона – Клаузіуса, наведені в табл. 2. Звідси визначали зміну ентальпії та ентропії при випаровуванні об'єктів дослідження. Термодинамічні параметри випаровування естерів акрилового ряду наведені в табл. 3.

Таблиця 2

**Статистична обробка результатів вимірювання температурної залежності тиску насиченої пари досліджуваних речовин**

Речовина	темп. інт., К	A	-B	$S_A \cdot 10^2$	$S_B$	$\rho$
1	2	3	4	5	6	7
$(CH_3)_2C=CH-COOCH_3$	330–395	22,23	4383	13	48	0,999
$(CH_3)_2C=CH-COO(CH_2)_2CH_3$	340–405	22,43	4943	32	118	0,997
$(CH_3)_2C=CH-COOC(CH_3)_2$	340–405	23,18	5095	11	43	0,999
$(CH_3)_2C=CH-COO(CH_2)_3CH_3$	350–405	23,16	5418	16	63	0,999
$(CH_3)_2C=CH-COOC_2H_5CH(CH_3)_2$	348–405	23,47	5461	8	33	0,999
$(CH_3)_2C=CH-COO(CH_2)_4CH_3$	350–405	25,05	6459	33	128	0,999

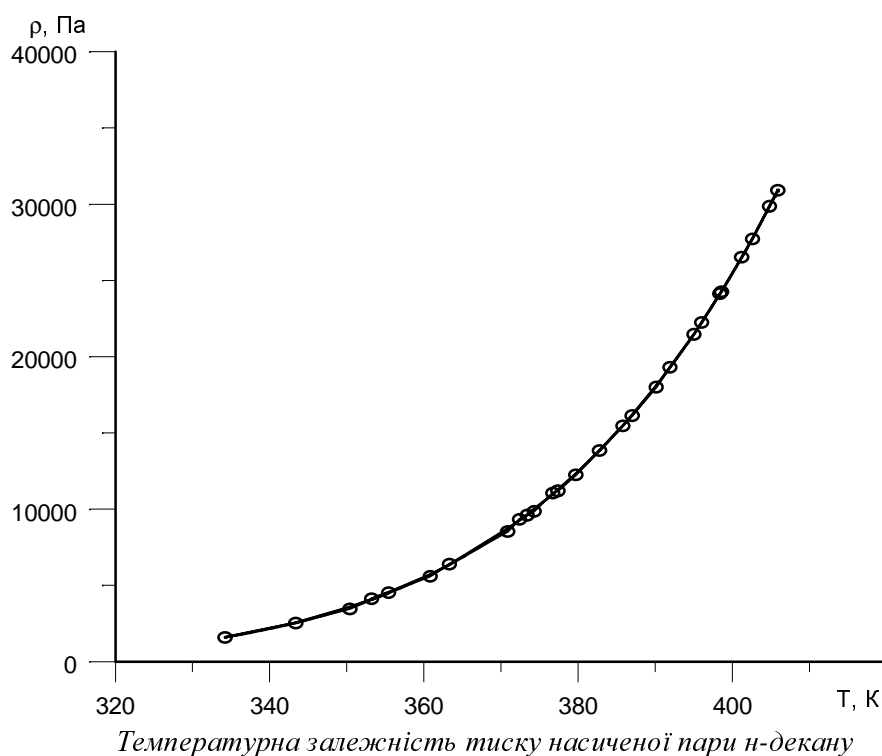
Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOCH}_2\text{-CH=CH}_2$	345–405	21,22	4206	13	48	0,999
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\   \quad \text{O} \quad   \\ \text{---} \end{array} \text{C=O}$	285–305	27,63	5987	76	228	0,998

Таблиця 3

## Термодинамічні параметри випаровування естерів акрилового ряду

Речовина	$\Delta_v H$ , кДж/моль	$\Delta_v S$ , Дж/(моль*К)
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COOCH}_3$	$36,4 \pm 0,4$	$89,0 \pm 1,1$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$41,1 \pm 1,0$	$90,6 \pm 2,7$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COOCH}(\text{CH}_3)_2$	$42,4 \pm 0,4$	$96,9 \pm 1,0$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$45,0 \pm 0,5$	$96,7 \pm 1,4$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$45,4 \pm 0,3$	$99,3 \pm 0,7$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$53,7 \pm 1,1$	$112,4 \pm 2,8$
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOCH}_2\text{-CH=CH}_2$	$35,0 \pm 0,4$	$80,6 \pm 1,1$



На базі експериментальних значень ентальпії випаровування вищенаведених рідких естерів була одержана величина невідомого групового внеску ( $C_D$ )-COO-(C), що становила  $(8,6 \pm 1,7)$  кДж/моль. Знайдений інкремент може застосовуватись для розрахунку ентальпії випаровування естерів ненасичених кислот акрилового ряду, що не досліджені експериментально будь-яким відомим методом.