

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ КИСЛОТ АКРИЛОВОГО РЯДУ

© Вікторія Кочубей, Юрій Ван-Чин-Сян, Юрій Раєвський,
Ігор Галатин, 2000

Державний університет “Львівська політехніка”, кафедра фізичної та колоїдної хімії

У роботі тензиметричним і калориметричним методами визначені теплоти пароутворення кислот акрилового ряду та розраховані термодинамічні характеристики процесу дисоціації акрилової кислоти в паровій фазі.

The heats of evaporation of the acrylic type acids were determined in this research by calorimetric and strain-measuring methods. It was calculated the thermodynamic characteristics acrylic acid dissociation in vapor phase as well.

Кислоти акрилового ряду та їх похідні широко застосовують у народному господарстві під час виробництва барвників, спеціальних каучуків, органічного скла, мономерних клеїв, рідких фотополімеризуючих композицій для друкарських форм тощо. Унікальні властивості кислот акрилового ряду зумовлені специфічним знаходженням в їх молекулах двох функціональних центрів – подвійного зв'язку і кислотної групи. Одним із найважливіших термодинамічних параметрів α - і β - алкілзаміщених акрилових кислот є їх теплота пароутворення, яка характеризує силу міжмолекулярних зв'язків цих речовин у конденсованому стані і має важливе прикладне значення, оскільки майже всі процеси за участю кислот акрилового ряду (полімеризація, поліконденсація) відбуваються за умов, коли всі реагенти знаходяться в рідкій фазі.

Теплоти пароутворення кислот визначали двома незалежними методами – калориметричним, із застосуванням диференційного ізотермічного мікрокалориметра МІД-200, та тензиметричним, із використанням мембранного нуля-манометра.

У калориметричних вимірюваннях наважку речовини поміщали в скляну мікроампулу об'ємом 0,1 мл, яку, після запаювання, зважували з точністю $2 \cdot 10^{-5}$ г на аналітичних вагах. Вакуум у системі створювали за допомогою послідовно з'єднаних механічного пластинчасто-роторного насосу 2НВР-5ДМ та паромасляного насосу Н-01(ЧВЛ-100С) і двох азотних уловлювачів. Калориметричний сигнал реєструвався компаратором напруг Р3003, з виходом на самопишучий потенціометр КСП-4, і універсальним вольтметром Щ68003, з виходом на електронний інтегратор. Зміну внутрішньої енергії Δu_U (Дж/г) під час випаровування речовини обчислювали за формулою

$$\Delta u_U = K \cdot \Sigma / m, \quad (1)$$

де m – маса зразка дослідженої кислоти, г; Σ – покази цифрового вольтметра після закінчення досліду, В·с; K – коефіцієнт чутливості калориметра, який визначали випаровуванням калібрувальних речовин *n*-декану і *n*-тетрадекану [1]. Значення коефіцієнта чутливості калориметра приймали таким, що дорівнює $7,854 \pm 0,036 \text{ Вт} \cdot \text{В}^{-1}$, точність калібрування становила 0,46%. Теплоту пароутворення речовини $\Delta p_u H$ (кДж/моль) вираховували з врахуванням поправки на роботу розширення під час випаровування речовини у вакуум.

Обчислені за первинними даними величини теплот пароутворення кислот при 298К наведені в табл. 1. Похибки цих величин дані з врахуванням критерію Стюдента для інтервалу довіри 0,95 [2] і включають похибку калібрування калориметра.

Таблиця 1

Теплоти пароутворення кислот при 298,15К

Речовина	$\Delta p_u U$, кДж/моль	$\Delta p_u H$, кДж/моль
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$30,26 \pm 0,23$	$32,74 \pm 0,23$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	$39,80 \pm 0,35$	$42,28 \pm 0,35$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	$50,79 \pm 0,40$	$53,27 \pm 0,40$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$69,75 \pm 0,44$	$72,23 \pm 0,44$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	$75,59 \pm 1,06$	$78,07 \pm 1,06$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$83,39 \pm 0,91$	$85,37 \pm 0,91$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$63,70 \pm 0,70$	$66,18 \pm 0,70$
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	$63,12 \pm 0,41$	$65,60 \pm 0,41$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	$64,78 \pm 0,61$	$67,26 \pm 0,61$

Під час проведення тензиметричного вимірювання теплот випаровування речовин їх поміщали за допомогою капілярної піпетки або довгогорлої лійки в мембранну камеру нуль-манометра, яка була відокремлена від зовнішнього об'єму чутливою ложкоподібною скляною мембраною зі штоком. У системі створювали вакуум за допомогою пластинчасто-роторного насосу 2НВР-5ДМ. Нагрівання робочої частини камери мембранного нуль-манометра проводили у термостаті з гліцерином. Температуру в термостаті задавали контактним термометром і підтримували з точністю $\pm 0,1$ К тиристорним блоком управління нагрівання термостату. Безпосередньо температуру гліцерину в термостаті вимірювали ртутним манометром з ціною поділки шкали 0,1 К. Спостереження за відхиленням штоку проводили за допомогою мікроскопа МИР-2. Зміну тиску в мембранній камері компенсували атмосферним повітрям, яке надходило в компенсаційну камеру мембранного нуль-манометра через систему кранів. Тиск повітря в системі

вимірювали ртутним U-подібним манометром з ціною поділки шкали 1 мм. рт. ст. (133,3 Па).

Експериментальні дані залежності тиску насиченої пари досліджених кислот від температури були статистично оброблені [4] і апроксимовані рівнянням

$$\ln P(\text{Па}) = A/T + B. \quad (2)$$

Ентальпію і ентропію процесу випаровування визначали за рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, використовуючи розраховані значення коефіцієнтів А і В. Результати розрахунків наведені в табл. 2. У цій же таблиці наведені результати калориметричного дослідження теплот випаровування кислот.

Таблиця 2

Теплота випаровування акрилових кислот, визначена калориметричним та тензіметричним методами

Хімічна формула	$H_{\text{вип}}$, кДж·моль ⁻¹ калорим.	$\Delta_{\text{вип}}H$, кДж·моль ⁻¹ тензим.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	32,74±0,23	42,70±0,40
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	42,28±0,35	47,47±0,53
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	53,27±0,40	52,10±0,40
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	54,20±0,40
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	55,33±0,50
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	56,40±1,50
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	-	59,80±1,80

β -метил-, β,β' -диметил-, β -пропіл- та β -фенілакрилові кислоти в умовах калориметричного експерименту (298 К) сублімувались, тому термодинамічні дані цих речовин в таблиці не наведені.

Різниця між теплотами випаровування акрилової та α -метилакрилової кислот, визначеними калориметричним і тензіметричним методами, свідчить про здатність цих речовин утворювати асоціати в рідкій і паровій фазах. У роботі були проведені серії експериментів з встановлення молекулярної маси пари акрилової кислоти тензіметричним методом. Зразки речовин нагрівали до температури, при якій її пара переходить в ненасичений стан, а потім знаходили температурну залежність тиску цієї пари. Молекулярну масу речовини вираховували за рівнянням Менделєєва-Клапейрона.

Робочий об'єм мембранної камери встановлювали випаровуванням калібрувальної речовини *n*-декану. Первинні дані термічного розширення парів акрилової кислоти наведені в табл. 3. У цій таблиці також наведені результати розрахунку молекулярної маси пари *M* акрилової кислоти при різних значеннях температури, ступеня її дисоціації α та константи рівноваги K_p процесу дисоціації. Над таблицею вказана маса наважки кислоти, середній

робочий об'єм мембранної камери і молекулярна маса мономерної молекули кислоти.

Таблиця 3

Результати визначення ступеня дисоціації і константи рівноваги реакції дисоціації димерної молекули акрилової кислоти в ненасиченій парі:

$$M(\text{C}_2\text{H}_2=\text{CH}-\text{COOH})=72,062 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}, m=0,01017\text{г}, V=2,839\cdot 10^{-5}\text{м}^3$$

№ п/п	T, К	P, кПа	M, г·моль ⁻¹	α	K _p , кПа
1	360,0	9,73	110,19	0,308	4,07
2	373,8	10,86	102,51	0,406	8,57
3	385,5	12,00	95,68	0,506	16,52
4	394,4	12,73	92,27	0,562	23,51
5	401,2	13,33	89,64	0,608	31,27
6	406,8	14,13	85,74	0,681	48,88
7	413,2	14,66	83,94	0,717	62,04

На основі функціональної залежності $K_p=f(T)$ знаходили значення ентальпії та ентропії процесу дисоціації акрилової кислоти в парі, які становили відповідно $63,1 \pm 3,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ та $186,7 \pm 9,0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

1. Химические реактивы и высокочистые химические вещества. Каталог. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1983. 2. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л., 1984.

УДК 541.128.7

ПРО КОЛИВАЛЬНИЙ ПЕРЕБІГ КАРБОНІЙ-ІОННИХ РЕАКЦІЙ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

© Казимир Патриляк, Любов Патриляк, Олег Тарануха, 2000
Інститут біоорганічної та нафтохімії, м. Київ

На фоні відомих та широко досліджуваних гомогенно-каталітичних та гетерогенно-каталітичних окисно-відновних коливальних реакцій, а також на підставі нещодавно виявленого явища коливальної адсорбції дано трактування суті перемикального механізму утворення сполук включення твердого карбаміду з n-парафінами, рівно ж як і карбоній-іонних реакцій алкілування ізобутану бутенами і крекінгу кумолу для випадку коливального перебігу цих трьох різнорідних процесів. Показано значущість вивчення перебігу цих процесів у коливальному режимі з поглядом підвищення ефективності їх реалізації.

Description the nature of switching mechanism of inserting hard carbamide n-parafins products formation has been done on the bases of discovered vibration adsorption including well-known widely