

О.С. Тарасьев, Г.М. Шкіль, Г.О. Маршалок, В.В. Сергеев, Ю.Я. Ван-Чин-Сян  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА У СИСТЕМІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – БЕНЗОЛ

© Тарасьев О.С., Шкіль Г.М., Маршалок Г.О., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я., 2005

Описано дослідження рівноваги рідина – пара у системі метилметакрилат – бензол. Визначено залежність тиску насиченої пари від температури для розчинів метилметакрилат – бензол різного складу. На основі експериментальних даних розраховано коефіцієнти активності компонентів системи в інтервалі температур 290–350 К.

The equilibrium liquid – vapour in system methyl ester of methylacrylic acid – benzene was investigated. Vapour pressure temperature relation was determined for solution methylacrylic acid – benzene different concentration. The coefficients of activity for components of this system are calculated on the basis of experimental data in an interval of temperatures 290–350 K.

**Постановка проблеми.** Акрилові сполуки та полімери на їх основі відіграють надзвичайно важливе значення у сучасній хімічній технології, тому дослідження акрилових сполук та їх розчинів є актуальним.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Незважаючи на те, що є досить багато публікацій [1, 2, 3] у яких описано дослідження рівноваги рідина – пара в системах за участю метилметакрилату, залишається велика кількість бінарних систем, які наразі залишилися недослідженими.

**Мета роботи.** Дослідження температурної залежності тиску насиченої пари над розчинами метилметакрилат – бензол різної концентрації, та на основі експериментальних даних визначення значення коефіцієнтів активності компонентів системи.

Вимірювання тиску насиченої пари над розчинами метилметакрилат – бензол проводили тензиметричним методом з використанням скляного серповидного нуля – манометра [4], застосування якого дало можливість ізолювати досліджувані розчини від контакту з повітрям. Для досліджень були використані розчини з вмістом бензолу відповідно 19,72 % моль, 37,73 % моль, 56,72 % моль, 58,68 % моль і 75,30 % моль, та чисті речовини. Експериментальні дані тиску пари над розчинами наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Дані температурної залежності загального тиску насиченої пари

Вміст бензолу									
19,72 % моль		37,73 % моль		56,72 % моль		58,68 % моль		75,30 % моль	
T, К	P, кПа	T, К	P, кПа	T, К	P, кПа	T, К	P, кПа	T, К	P, кПа
289,8	4,0	289,5	5,9	293,3	8,0	295,7	8,5	288,6	8,5
303,2	9,2	303,2	11,5	303,1	13,9	303,2	13,2	302,2	14,4
313,4	13,2	312,7	18,1	312,9	21,6	313,3	20,4	313,6	23,5
322,6	21,7	322,3	27,3	322,9	32,0	323,0	30,1	323,1	33,9
333,6	33,2	332,7	40,5	333,5	46,0	333,1	42,5	332,2	47,5
342,9	46,1	342,5	55,5	353,1	89,0	342,8	58,8	342,8	67,7
352,6	64,5	352,6	77,4			349,6	73,3	352,5	92,0

Отримані залежності тиску насиченої пари від температури були апроксимовані рівнянням Клапейрона Клаузіуса (1), коефіцієнти якого наведено у табл. 2.

$$\ln P(\text{Па}) = A + B/T. \quad (1)$$

Ізотермічними перерізами цих залежностей одержали точки на лінії рідини, які апроксимували поліномами (2), що описують залежність загального тиску пари над розчинами від їх складу за сталої температури:

$$P(\text{Па}) = c_0 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 + c_3 \cdot x^3, \quad (2)$$

$x$  – мольна частка бензолу.

Таблиця 2

### Коефіцієнти рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Вміст бензолу, % моль	A	-B	Sn, кПа	$\rho$	Температурний інтервал
0	23,34	4410	0,51	0,9999	290-350
19,72	24,15	4591	0,45	0,9998	290-350
37,73	23,20	4199	0,37	0,9999	290-350
56,72	22,69	3983	0,37	0,9997	290-350
58,68	23,07	4113	0,33	0,9999	290-350
75,30	22,61	3936	0,13	0,9999	290-350
100	22,93	4024	0,76	0,9998	290-330

Коефіцієнти поліномів для кожної температури наведено у табл. 3.

Таблиця 3

### Коефіцієнти поліномів

Температура, К	$C_0$	$C_1 \cdot 10^2$	$C_2 \cdot 10^4$	$C_3 \cdot 10^6$	Sn, кПа
290	46048	97199	-75250	24477	0,12
310	21310	38527	-1978	-11841	0,20
330	8934	12811	16045	-16845	0,24
350	3324	3197	13828	-11801	0,17

За допомогою модифікованого рівняння Гіббса–Дюгема [5], використавши отриману залежність тиску пари над розчинами від їх складу, ми розрахували склад пари над розчинами. За відомими значеннями складу пари та тиску парів над розчином і температурними залежностями тиску парів для індивідуальних речовин ми за рівнянням (3) розрахували значення коефіцієнтів активності компонентів системи, які наведено у табл. 4.

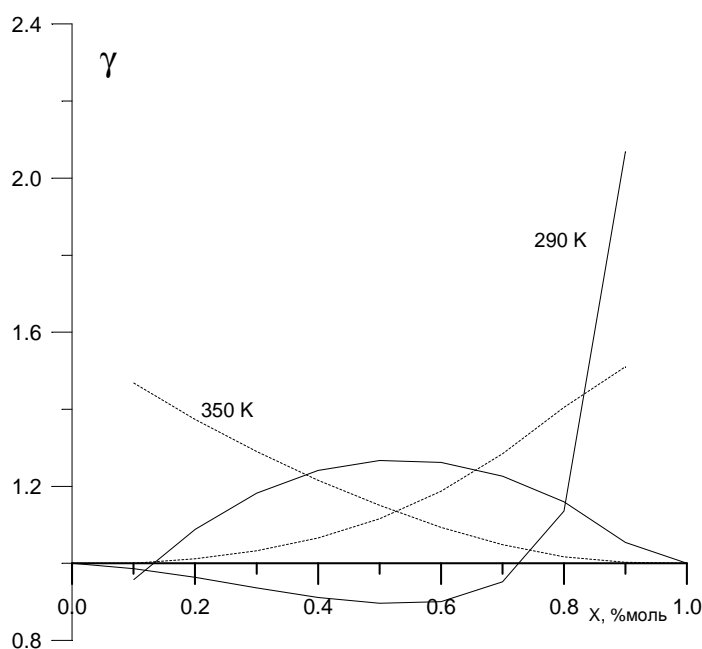
$$\gamma_i = \frac{P_i^0 \cdot x_i}{P \cdot y_i}. \quad (3)$$

Таблиця 4

### Коефіцієнти активності компонентів системи

Температура X, % моль	290 К		350 К	
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0.100	0.9583	0.9865	1.4680	1.0005
0.200	1.0883	0.9633	1.3734	1.0118
0.300	1.1824	0.9362	1.2900	1.0329
0.400	1.2410	0.9116	1.2160	1.0663
0.500	1.2671	0.8960	1.1503	1.1159
0.600	1.2621	0.9009	1.0938	1.1869
0.700	1.2264	0.9523	1.0483	1.2841
0.800	1.1598	1.1354	1.0170	1.4049
0.900	1.0540	2.0687	1.0028	1.5101

Залежність розрахованих нами коефіцієнтів активності від складу системи та температури зображено також на рисунку.



Залежність коефіцієнтів активності від складу системи метилметакрилат – бензол

**Висновки.** Отримані значення коефіцієнтів активності компонентів свідчать про додатне відхилення дослідженої системи від закону Рауля, тобто енергія взаємодії різнорідних молекул у розчині менше ніж однорідних між собою. На рисунку бачимо, що у разі підвищення температури від 290 до 350 К спостерігається зменшення значень коефіцієнтів активності обох компонентів, що свідчить про зменшення енергії взаємодії між компонентами та ентальпії змішування розчину зі збільшенням температури. За допомогою отриманих нами даних можливо розрахувати значення параметрів рівноваги рідина – пара для даної системи в широкому діапазоні тисків та температур, що має вагомe теоретичне та прикладне значення для розрахунку процесів розділення цих речовин.

1. Чубаров Г.А., Данов С.М., Ефремов Р.В. Равновесие жидкость-пар в системах вода – метилакриловая кислота и метилметакрилат – метилакриловая кислота // Журн. прикл. хим. – 1974. – Т. 47, № 9. – С. 2130. 2. Чубаров Г.А., Данов С.М., Логутов Г.В. Равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость в системе ацетон-метилметакрилат-вода // Журн. прикл. хим. – 1979. – Т. 52, № 5. – С. 1082. 3. Данов С.М., Обмелюхина Т.Н., Чубаров Г.А., Балашов А.Л., Долгополов А.А. Исследование и расчет равновесия жидкость-пар в бинарных системах метилметакрилат-примеси // Журн. прикл. хим. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 596–600. 4. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970. – 208 с. 5. Сергеев В.В. Термодинамічні властивості алкіл акролейнів та рівновага рідина – пара в розчинах акрилових сполук: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1997.