

Розклад трет.-бутилпероксипіперідилметану на другій стадії також відбувається швидше ніж трет.-бутилперокси диетиламінометану, про що свідчить співвідношення ефективних констант швидкості – приблизно 3:1, відповідно.

Отже, трет.-бутилпероксипіперідилметан характеризується меншою термічною стабільністю, розклад цієї сполуки на всіх стадіях перебігає інтенсивніше і на більш вузькому температурному інтервалі.

Крім того, енергія активації розкладу досліджуваних пероксидів на першій стадії у відсутності розчинника знаходиться в межах 25–30 кДж/моль, в той час як в присутності розчинника, наприклад, етилбензолу енергія активації розкладу знаходиться в межах 90–100 кДж/моль. Аналогічна ситуація спостерігається не лише для нітрогеновмісних пероксидів. В роботі [6] методом диференційно скануючої калориметрії вивчалася кінетика термолізу бензоїлпероксиду, дикумілпероксиду у відсутності розчинника. Було знайдено, що енергія активації на 50–60 кДж/моль нижче ніж при розкладі пероксидів в різних розчинниках, що пояснюється сольватаційним ефектом.

1. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений*. – М., 1979. – 389 с. 2. F. Paulik, G. Paulik, Z. Erdey // *J. Analyt. Chem.* – 1958. – 160, 242. 3. Липскис А.Л., Квиклис А.В. и др. *Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения*. – 1976. – Т. 18, № 2. 4. *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ*. – М., 1981. – Т. 9. 5. Кучер Р.В. и др. *Про механізм термічного розпаду діалкіламінометил-трет.-алкілперексидів // Доп. АН УРСР. Сер. Б*. – 1973. – № 6. – С. 533–536. 6. Severini F., Gallo R. *Differential scanning calorimetry study of the thermal decomposition of peroxides in the absence of a solvent // J. Therm. Anal.* – 1985. – 30. – № 4. – P. 841–847.

УДК 541.11

І.З. Галатин, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Ю.А. Раєвський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА В РОЗЧИНАХ БУТИЛОВОГО ЕСТЕРУ β-МЕТИЛКРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ В БЕНЗОЛІ

© Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., 2002

Досліджено бінарну систему бензол – естер. Визначені коефіцієнти активності компонентів залежно від складу розчину.

The binary system of benzen – ester is investigated. The activity coefficients compounds of solution have been determined.

Згідно з методикою синтезу естерів кротонової та β-метилкротонової кислоти як розчинник вихідних речовин і кінцевого продукту використовується бензол. Тому для одержання чистих естерів ненасичених кислот необхідно вирішити проблему розділення компонентів реакційної суміші і наступної їх доочистки.

Надійні термодинамічні характеристики рівноваги рідина–пара, такі як тиск насиченої пари над чистими компонентами і над розчином, коефіцієнти розділення та коефіцієнти активності компонентів в розчині, надлишкові термохімічні функції H^E , G^E , TS^E , ΔG^m можуть служити потрібним матеріалом для проектування технологічної апаратури і оптимізації процесів синтезу, розділення і очищення речовин, а також обґрунтовувати існування розчинів з різним вмістом компонентів.

Дослідження фазової рівноваги рідина–пара в бінарних системах – бензолних розчинах естерів – проводили тензиметричним визначенням температурної залежності загального тиску насиченої пари над розчином при різних складах рідкої фази, постійних протягом всього досліду. Використаний нами метод вимірювання тиску насиченої пари полягав у заповненні робочого об'єму тензиметра приблизно наполовину. При таких умовах склад рідини не може змінитися більше ніж на 0,2 мол. % за рахунок переходу частини рідини в парову фазу. Використавши залежність $p = f(T)$ при різних $x_i = \text{const}$ (x – вміст легколетючого компонента в рідкій фазі), розклали загальний тиск p на парціальні тиски компонентів p_i згідно з рівнянням Дюгема – Маргулеса. Механізм розділення загального тиску над розчином на парціальні тиски компонентів запропонований у роботі [1]. Нами досліджено розчини бутилового естеру β -метилкротонової кислоти у бензолі. Рівняння Дюгема – Маргулеса дозволяє визначити парціальні тиски компонентів в бінарних системах за відомою залежністю загального тиску насиченої пари над розчином від його складу :

$$x \cdot d \ln P_1 + (1 - x) \cdot d \ln P_2 + \frac{h^E}{RT^2} dT - \frac{v^E}{RT} dP = 0, \quad (1)$$

де v^E – надлишковий мольний об'єм суміші; h^E – надлишкова мольна ентальпія суміші (теплота змішування).

Проаналізуємо одержане рівняння для випадку $T = \text{const}$, тоді $\frac{h^E}{RT^2} dT = 0$. Відомо, що

складова $\frac{v^E}{RT} dP$ досить мала, тому нею, як правило, нехтують. Тоді рівняння (1) матиме вигляд:

$$x \cdot d \ln P_1 + (1 - x) \cdot d \ln P_2 = 0. \quad (2)$$

Математичним перетворенням отримаємо таке рівняння:

$$\frac{d \ln P_2}{d \ln P_1} = -\frac{x}{1-x}. \quad (3)$$

Оскільки $P_2 = P - P_1$ і $dP_2 = dP - dP_1$, а $x_1 = 1 - x_2$ і $dx_1 = -dx_2 = dx$ одержуємо:

$$-\frac{dP - dP_1}{dP_1} = \frac{P - P_1}{P_1} \cdot \frac{dx}{x}, \quad (4)$$

звідси:

$$dP_1 - P \cdot x \frac{dP_1}{P_1} = \frac{dP}{dx} (1-x) dx. \quad (5)$$

Проаналізуємо рівняння для двох граничних випадків:

а) ідеальний розчин, тобто $h^E = 0$ і $v^E = 0$, тоді

$$dP/P_1 \cdot (P_1 - P \cdot x) = dP/dx \cdot (1-x) dx;$$

$$dP/dx = P_1^\circ - P_2^\circ; P = P_1^\circ x + P_2^\circ (1 - x).$$

Звідки $d \ln P_1 = d \ln x_1$, що виражає закон Рауля.

б) азеотропний розчин, взаємодія між компонентами якого досить велика $dP/dx = 0$; $d \ln P_1 \cdot (P_1 - P_x) = 0$, звідки $P_1 = P_x = P_y$, тобто $x = y$ (склад рідини дорівнює складу пари).

Для розв'язання рівняння (5) замінимо диференціали dx і dP_1 невеликими кінцевими приростами Δx і ΔP_1 . Тоді рівняння (5) матиме вигляд:

$$\left(1 - \frac{P}{P_1} x\right) \times \Delta P_1 - \frac{dP}{dx} (1 - x) \times \Delta x = 0. \quad (6)$$

Тензиметричні p - T дані для розчинів зі сталим складом рідини можуть служити експериментальною базою для реалізації цієї моделі. Провівши ізотермічні перерізи цих залежностей, одержують лінію рідини в ізотермічній діаграмі кипіння, тобто залежність $p = f(x)$. Рівняння (6) розв'язували методом Рунге [2], задаючи невеликий кінцевий приріст Δx . Розрахунки довели, що при зменшенні кроку інтегрування $\Delta x < 0,0001$, розв'язок цього рівняння практично не змінюється, значить недоцільно надалі зменшувати крок інтегрування.

Даний підхід вже не новий, оскільки Кричевський і Казарновський [3] запропонували метод, що також полягає в числовому інтегруванні однієї з форм рівняння Дюгема – Маргулеса, записаного ними у вигляді:

$$dy_1 = \frac{y_1(1 - y_1)}{P(y_1 - x_1)} dP. \quad (7)$$

Рівняння (7) також інтегрували методом Рунге, замінюючи диференціали невеликими кінцевими приростами:

$$\Delta y_1 = \frac{y_1(1 - y_1)}{P(y_1 - x_1)} \Delta P. \quad (8)$$

Деякі труднощі при розв'язанні цього рівняння, на відміну від рівняння(6), виникають при виборі початкових умов, тому що при $x_1 = 0$ і $y_1 = 0$ або $x_1 = 1$ і $y_1 = 1$ вираз (8) перетворюється у невизначеність типу $(0/0)$. Отже, за початкові умови прийнято $x_0 = \Delta x = 0,0001$, $y_0 = 2\Delta x$, $P_0 = P(\Delta x)$ та інтегрували цей вираз до значення $x = 1 - \Delta x$. У всіх випадках інтегрування проводили в напрямку збільшення тиску.

Результати розв'язання рівнянь (6) та (8) при кроці $\Delta x = 0,0001$ практично збігаються.

Тензиметричним методом вимірювали тиск насиченої пари над розчинами бензол–бутиловий естер β -метилкротонової кислоти з різним вмістом бензолу як розчинника. Для бінарної системи вміст бензолу становив 89,0; 74,0; 59,0; 37,0 мол. %. Первинні дані температурної залежності тиску насиченої пари над бензолними розчинами естеру наведені у табл. 1.

Одержані результати температурної залежності загального тиску насиченої пари над бензолними розчинами естеру добре описуються рівнянням Клапейрона – Клаузіуса (коефіцієнт кореляції r у всіх випадках більший, ніж 0,999). У табл. 2 наведені результати статистичної обробки експериментальних даних для розчинів різного складу та чистих речовин.

З метою визначення складу пари над розчинами бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти зроблено ізотермічні перерізи на графіках залежності тиску насиченої пари від температури для розчинів різного складу за даними табл. 1 при температурах 300, 310, 320, 330, 340, 350 К. Дані залежності загального тиску насиченої пари над розчинами від їх складу наведені в табл. 3.

Таблиця 1

Температурна залежність тиску насиченої пари над розчинами бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти різного складу

Вміст бензолу – 89,0 мол. %		Вміст бензолу – 74,0 мол. %		Вміст бензолу – 59,0 мол. %		Вміст бензолу – 37,0 мол. %	
T, К	P, кПа						
300,8	12,24	298,7	9,24	299,8	8,31	299,0	4,85
306,3	15,63	305,3	12,17	302,6	9,31	302,6	5,32
314,3	21,35	311,9	15,83	311,7	13,17	307,7	6,65
320,0	26,93	317,7	19,28	315,0	14,50	313,1	7,91
324,0	32,19	321,9	22,08	321,5	18,35	318,8	9,77
328,4	37,37	326,4	24,21	327,9	22,54	325,0	11,90
334,6	45,75	331,6	30,12	331,0	25,07	330,6	13,96
336,1	48,08	337,9	36,71	334,4	27,93	335,4	16,09
340,7	55,79	342,2	41,69	339,6	32,45	340,0	18,55
343,3	60,65	343,8	43,76	343,2	36,04	343,3	20,48
347,4	69,03	348,6	50,47	348,7	42,49	349,7	24,40

Таблиця 2

Результати обробки експериментальних даних температурної залежності тиску пари над розчинами бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти

Вміст бензолу, мол. %	Темпер. інтервал, К	A	-B	ρ
100,0	300–350	22,6 \pm 0,1	3914 \pm 23	1,0000
89,1	301–353	22,2 \pm 0,2	3855 \pm 68	0,9997
74,2	299–352	20,9 \pm 0,2	3508 \pm 78	0,9995
59,0	300–353	20,6 \pm 0,1	3476 \pm 24	0,9999
37,2	299–352	19,7 \pm 0,1	3357 \pm 48	0,9998
0,0	340–400	23,2 \pm 0,2	5418 \pm 63	0,9993

Таблиця 3

Залежність тиску пари (кПа) над розчинами бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти від вмісту бензолу при різних температурах

Вміст бензолу, мол. %	T = 300 К	T = 310 К	T = 320 К	T = 330 К	T = 340 К	T = 350 К
100,0	14,06	21,42	31,78	46,04	65,25	90,67
89,1	12,08	18,27	26,93	38,76	54,62	75,48
74,2	9,90	14,44	20,56	28,67	39,19	52,63
59,0	8,44	12,27	17,42	24,21	33,01	44,21
37,2	4,99	7,16	10,04	13,80	18,61	24,67
0,0	–	–	–	–	–	2,16

Одержані залежності загального тиску насиченої пари над бензольними розчинами даних естерів від їх складу апроксимували поліномами третього степеня:

$$p \text{ (кПа)} = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3,$$

де x – мольна частка бензолу ($0 \leq x \leq 1$). Коефіцієнти поліномів для кожної із заданих температур зведені в табл. 4.

Коефіцієнти апроксимаційних поліномів залежності тиску пари від вмісту бензолу при різних температурах

T, K	300	310	320	330	340	350
a_0	0,1357	0,2568	0,4559	0,7828	1,2971	2,0690
a_1	14,702	21,051	29,470	40,418	54,282	71,631
$-a_2$	4,046	7,105	11,943	19,300	29,84	44,819
a_3	3,154	7,102	13,706	24,105	39,592	62,061

Ступінь полінома вибирали, враховуючи середньоквадратичне відхилення між експериментальними точками та розрахованими за поліномічною залежністю. Вважали, що при значенні відхилення, співвимірному з похибкою експерименту, поліном добре описує експериментальні точки.

На рис. 1 зображені ізотермічні діаграми склад–тиск для бінарних систем, утворених бензолом з естером. Залежності коефіцієнтів активності компонентів розчинів від їх концентрації при різних температурах наведені на рис. 2.

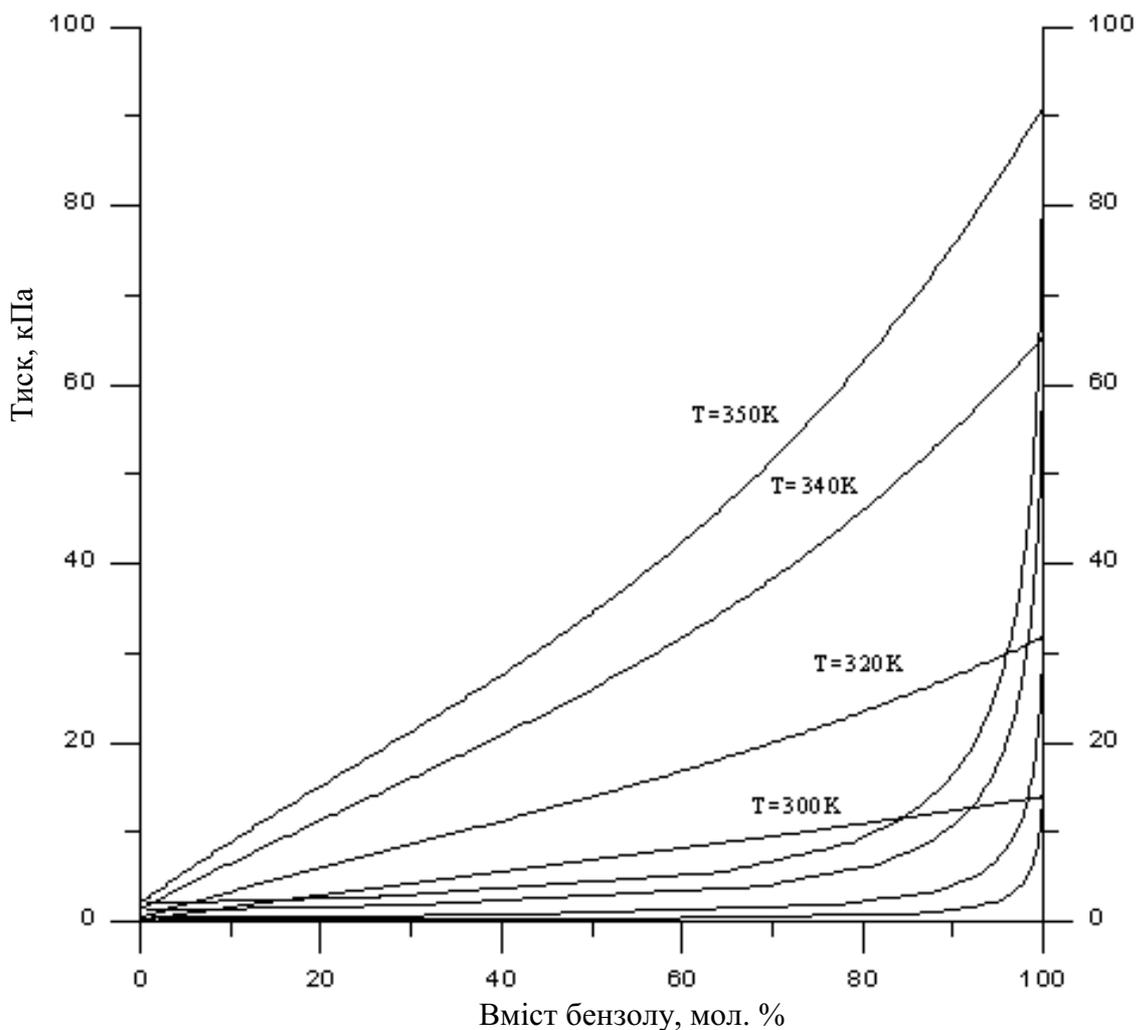


Рис. 1. Ізотермічні діаграми склад–тиск системи бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти при різних температурах

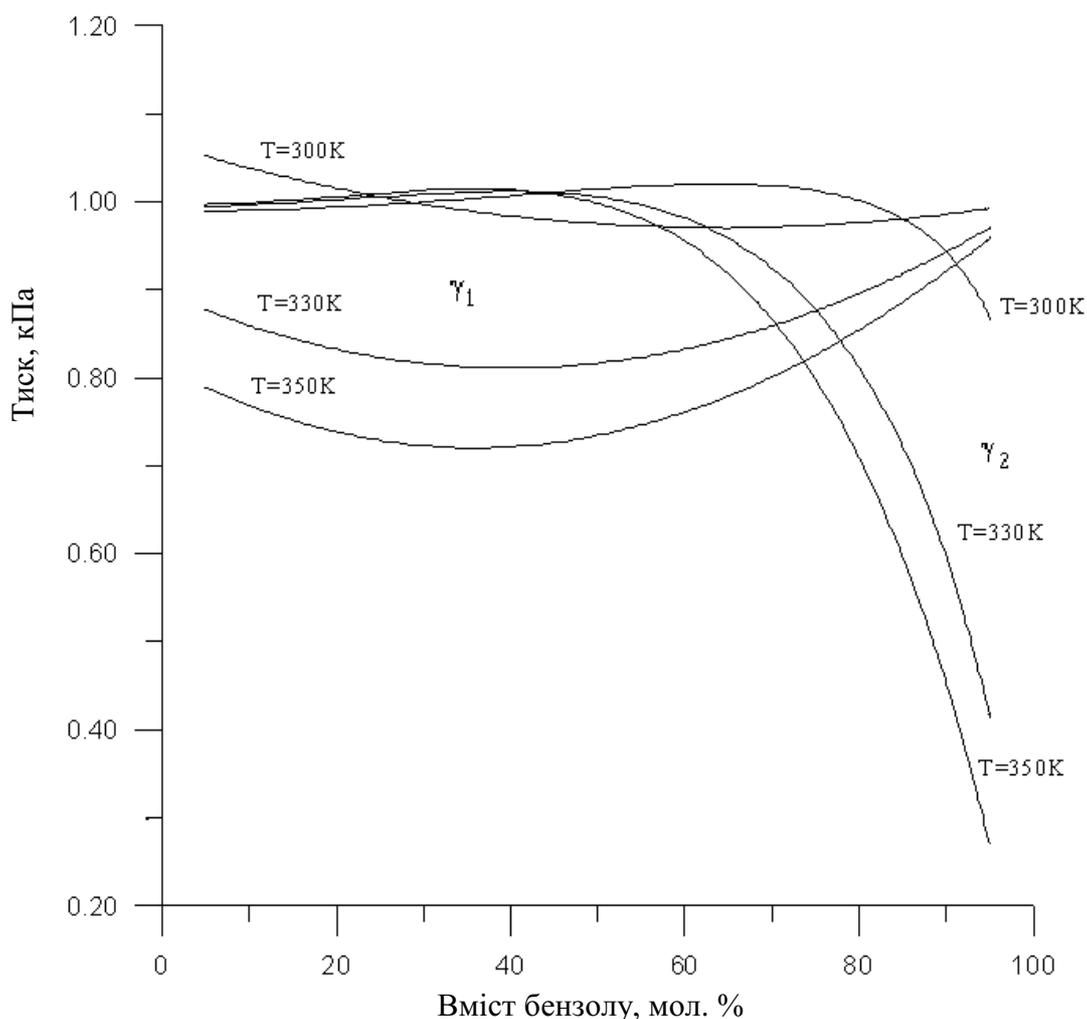


Рис. 2. Залежність коефіцієнтів активності компонентів від складу системи бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти

Для розчинів двокомпонентної системи бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти γ_i залежно від складу суміші може бути більшим або меншим за одиницю, що свідчить про знакозмінні відхилення властивостей рідкої фази від закону Рауля. Прямими експериментальними методами можна визначити лише дві надлишкові термодинамічні функції – H^E (калориметрія) та V^E (дилатометрія). Тому для визначення інших термодинамічних функцій можна скористатися непрямими методами, досліджуючи рівновагу рідина–пара при різних температурах, а саме через коефіцієнти активності γ , одержані для розглянутої бінарної системи.

1. Сергеев В.В. Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина-пара в розчинах акрилових сполук: Дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1998. – 152 с. – Машинопис.
 2. Брановицкая С.В., Медведєв Р.В., Фиалков Ю.Л. Вычислительная математика в химии и химической технологии. – К., 1986. – 216 с.
 3. Кричевский И.Р., Казарновский Я.С. Расчет парожидкостного равновесия в двухкомпонентных системах по неполным данным // Журн. физ. хим. – 1934. – Т.5. – С. 1222–1229.