ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 541.11

Чан Ван Тхань, В.В. Сергеєв, С.І. Герасимчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА У СИСТЕМІ ГЕПТАН – БУТИЛМЕТАКРИЛАТ

© Чан Ван Тхань, Чан Ван Тхань, Сергеєв В.В., Герасимчук С.І., 2008

Тензиметричним методом визначені залежності тиску насиченої пари від температури. За експериментальними і літературними даними визначено надлишкові термодинамічні функції змішування компонентів розчину.

By the tensimetric method the depending of vapor pressure on temperature was determined. By the experimental and literature datum the characteristic equilibrium the excess thermodynamic functions of mixing of components were calculated.

Розроблення сучасних технологічних процесів, пов’язаних з хімічними і фазовими перетвореннями речовин, вимагає здійснення термодинамічного аналізу. За його допомогою можливе встановлення оптимальних умов промислового синтезу та очищення технічно важливих речовин, а також визначення реакційної здатності сполук і механізму реакції.

Естери акрилового ряду мають велике значення завдяки їхнім унікальним властивостям, зумовленими специфічним знаходженням у молекулі сполуки двох функціональних центрів: подвійного зв’язку і карбоксильної групи. Полімери і співполімери на їхній основі найширше використовують у виробництві барвників, спеціальних каучуків, паперу, різноманітних штучних шкіряних виробів, органічного скла, коагулянтів, мономерних клеїв, рідких фотополімерних композицій для друкованих форм.

Статичним методом з мембранним манометром досліджено рівновагу у системі гептан – бутилметакрилат. Надійність роботи тензиметричної установки перевірена в серії дослідів з випаровування гептану, дані наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Температурна залежність тиску насиченої пари гептану

Т, К	284,4	294,1	301,3	310,3	318,5	326,4	335,4	344,4	350,5	344,2
Р, кПа	3,00	5,33	7,53	11,26	16,6	22,06	30,86	42,59	52,38	42,40

Отримані результати температурної залежності тиску насиченої пари гептану узгоджуються з літературними даними [1] у межах похибки вимірювань, що свідчить про відсутність систематичних похибок при роботі на нашій експериментальній установці у дослідженому інтервалі тисків та температур.

Досліджена температурна залежність тиску насиченої пари для системи гептан-бутилметакрилат, вміст гептану в яких становив 17,3; 35,6; 53,0; 76,5 мол.%, відповідно.

Первинні дані отриманих температурних залежностей наведено у табл. 2.

Отримані дані температурних залежностей тиску пари над розчинами добре описуються рівнянням Клапейрона – Клаузіуса (коефіцієнт кореляції ρ у всіх випадках більший від 0,99). Тому результати вимірювань були оброблені методом найменших квадратів з урахуванням 95 % довірчого інтервалу та апроксимовані у вигляді рівняння:

$$\mathbf{lnP(Па) = A + B/T.} \qquad (1)$$

У табл. 3 подано результати математичної обробки експериментальних даних для розчинів різного складу. Температурну залежність тиску насиченої пари гептану та естеру взято з літературних даних [2, 3] .

Таблиця 2

Температурні залежності тиску насиченої пари для розчинів гептан-бутилметакрилат

Вміст гептан 17,3 мол.%		Вміст гептан 35,6 мол.%		Вміст гептан 53,0 мол.%		Вміст гептан 76,5 мол.%	
Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа
296,3	37,23	294,1	42.99	293,8	44,26	291,3	40.66
303,9	53,47	303,9	68,90	303,8	72,81	304,3	75,51
313,7	76,35	314,2	103,96	313,9	110,93	313,7	113,27
323,5	106,73	323,5	142,74	323,0	157,80	323,0	166,40
333,2	140,44	333,5	199,06	333,9	232,16	333,0	244,83
342,2	186,63	343,1	268,24	342,9	313,57	343,1	345,67
352,0	246,98	353,5	368,32	352,8	432,04	352.3	473,07
362,1	328,55	362,1	470,58	363,5	601,70	361,8	644,45

Таблиця 3

Результати обробки експериментальних даних температурних залежностей тиску пари для розчинів гептан-бутилметакрилат

Вміст гептану мол. %	Темпер. інтервал, К	А	$-B\cdot10^{-2}$, К	ρ
0	290-362	25,13±0,16	58,22±0,54	0,9999
17,3	296-362	20,00±0,30	34,79±1,05	0,9994
35,6	294-362	20,97±0,31	36,93±1,02	0,9995
53,0	293-363	21,88±0,24	39,53±0,77	0,9998
76,5	291-361	22,46±0,11	41,20±0,40	0,9999
100	290-360	23,11±0,14	42,89±0,47	0,9999

На основі отриманих даних було зроблено ізотермічні перерізи на графіках залежності тиску пари від температури для чистих компонентів та розчинів різного складу при температурах 290, 310, 320, 330, 340, 350 К. Дані залежності загального тиску пари над розчинами від їхнього складу наведено в табл. 4

Таблиця 4

Залежність тиску пари (кПа) розчинів гептан-бутилметакрилат від вмісту гептану за різних температур

Вміст гептану, % моль	Т = 300 К	Т = 310 К	Т = 320 К	Т = 330 К	Т = 340 К	Т = 350 К
0	3,07	5,74	10,32	17,91	30,09	49,09
17,3	44,94	65,32	92,77	128,97	175,85	235,57
35,6	57,60	85,69	124,34	176,40	245,16	334,38
53,0	60,68	92,82	138,26	201,03	285,93	398,59
76,5	62,01	96,57	146,29	216,09	311,95	440,99
100	67,06	106,35	163,88	245,99	360,53	516,98

Залежності загального тиску пари над розчинами апроксимували поліномомами третього степеня, котрий вибрали, враховуючи середньоквадратичне відхилення між експериментальними та розрахованими за поліномом точками. Вважали, що при значенні відхилення, співвимірному з похибкою експерименту, поліном добре описує експериментальні дані. Отримані у такий спосіб коефіцієнти поліноміальних рівнянь використовували для розрахунку рівноважних складів рідини та пари (x, y), парціальних тисків (P_1, P_2) та коефіцієнтів активності (γ_1, γ_2) компонентів системи гептан – бутилметакрилат за модифікованим рівнянням Дюгема – Маргулеса [4]. У табл. 5 наведено

характеристики ізотермічної рівноваги досліджуваної системи для максимальної температури – 350 К, та для мінімальної температури – 300 К.

Таблиця 5

Дані ізотермічної рівноваги рідина – пара у системі гептан – бутилметакрилат при 350 К

x, мол. %	y, мол. %	P, кПа	P_1, кПа	P_2, кПа	γ_1	γ_2
5,00	57,2	11,18	6,39	4,79	2,472	1,001
10,00	72,4	16,54	11,98	4,56	2,317	1,007
15,00	79,5	21,18	16,83	4,35	2,170	1,016
20,00	83,5	25,15	21,00	4,15	2,031	1,031
25,00	86,1	28,53	24,57	3,96	1,901	1,051
30,00	87,9	31,38	27,59	3,79	1,779	1,078
35,00	89,2	33,77	30,13	3,64	1,665	1,112
40,00	90,2	35,76	32,27	3,49	1,560	1,157
45,00	91,0	37,41	34,05	3,36	1,464	1,213
50,00	91,7	38,79	35,56	3,23	1,375	1,283
55,00	92,2	39,95	36,85	3,10	1,296	1,370
60,00	92,7	40,97	38,0	2,97	1,225	1,478
65,00	93,2	41,92	39,08	2,84	1,163	1,613
70,00	93,7	42,85	40,17	2,68	1,110	1,777
75,00	94,3	43,82	41,34	2,48	1,066	1,975
80,00	95,1	44,92	42,70	2,22	1,032	2,207
85,00	96,0	46,19	44,33	1,86	1,009	2,459
90,00	97,2	47,70	46,35	1,35	0,996	2,683
95,00	98,6	49,52	48,83	0,69	0,994	2,729

Таблиця 6

Дані ізотермічної рівноваги рідина – пара у системі гептан – бутилметакрилат при 300 К

x, мол. %	y, мол. %	P, кПа	P_1, кПа	P_2, кПа	γ_1	γ_2
5,00	77,6	1,77	1,37	0,40	4,051	1,002
10,00	87,0	2,90	2,52	0,38	3,723	1,008
15,00	90,6	3,82	3,46	0,36	3,413	1,021
20,00	92,4	4,57	4,22	0,35	3,121	1,041
25,00	93,5	5,15	4,82	0,33	2,848	1,069
30,00	94,2	5,58	5,26	0,32	2,593	1,108
35,00	94,7	5,89	5,58	0,31	2,356	1,160
40,00	95,0	6,10	5,79	0,31	2,138	1,230
45,00	95,1	6,20	5,90	0,30	1,937	1,323
50,00	95,2	6,24	5,94	0,30	1,755	1,446
55,00	95,1	6,22	5,92	0,30	1,591	1,616
60,00	95,0	6,18	5,87	0,31	1,445	1,836
65,00	94,9	6,10	5,79	0,31	1,317	2,143
70,00	94,7	6,04	5,72	0,32	1,208	2,562
75,00	94,5	6,00	5,67	0,33	1,118	3,143
80,00	94,5	6,00	5,67	0,33	1,048	3,930
85,00	95,0	6,06	5,75	0,31	1,000	4,896
90,00	96,2	6,19	5,95	0,24	0,978	5,705
95,00	98,3	6,42	6,31	0,11	0,982	5,304

Концентраційні залежності коефіцієнтів активності компонентів дослідженої бінарної системи наведено на рис. 1.

Для розчинів гентан – бутилметакрилат коефіцієнти активності γ у всьому діапазоні концентрацій більші за одиницю, що свідчить про додатне відхилення системи від закону Рауля. Ще одна особливість, на яку необхідно звернути увагу, – це істотна залежність коефіцієнтів активності компонентів розчину від температури.

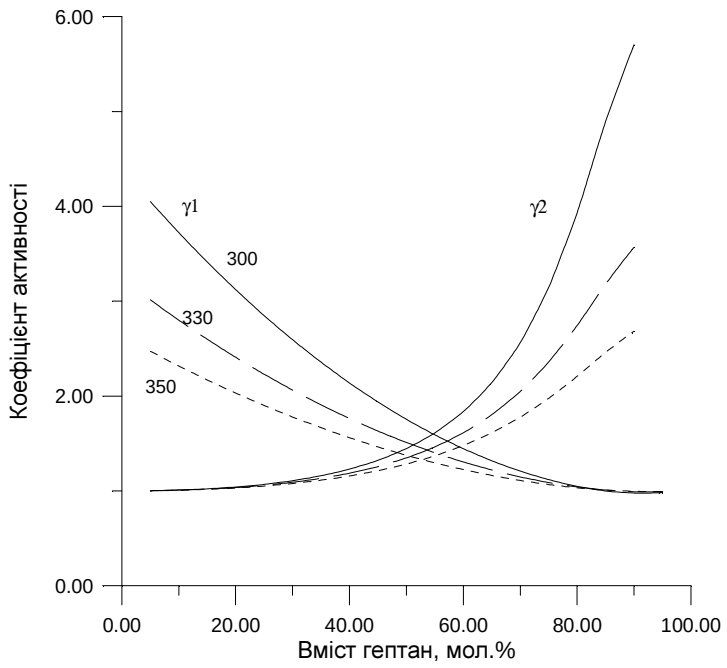

Рис. 1. Залежність коефіцієнтів активності компонентів від складу системи гептан – бутилметакрилат

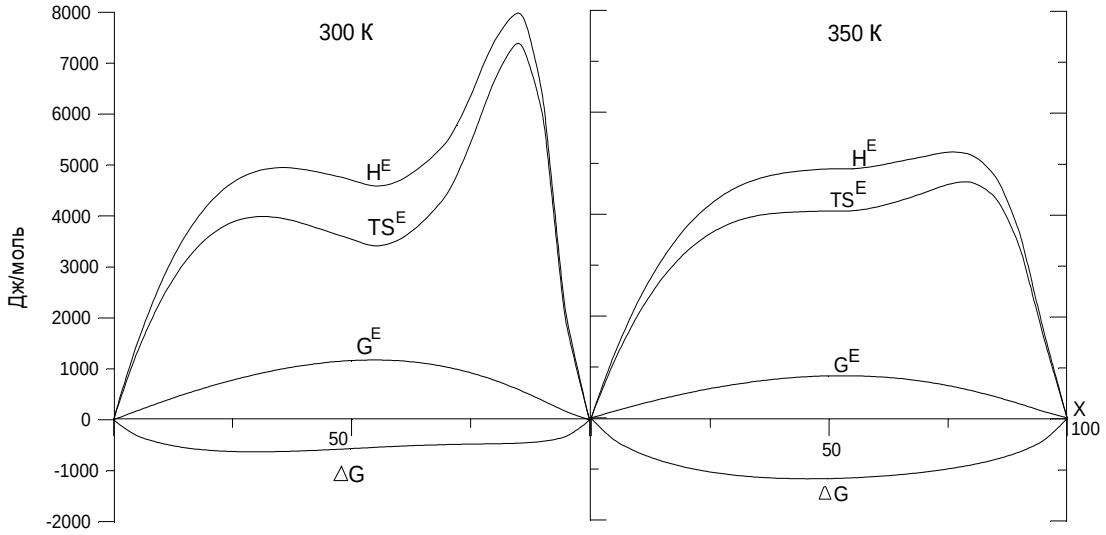

Рис 2. Термодинамічні функції для розчинів гептан–бутилметакрилат залежно від мольної частки гептану

Термодинамічні властивості неідеального розчину прийнято характеризують надлишковими термодинамічними функціями, які являють собою різницю між функціями змішування певного розчину та ідеального. Надлишкові функції позначають символом Y^E.

$$\mathbf{Y^E = \Delta Y^m - \Delta Y^m_{ід}} \tag{2}$$

(Y= U, H, G, F, S, V, μ_i тощо)

Надлишкові термодинамічні функції змішування бінарної системи гептан–бутилметакрилат розраховані за такими рівняннями:

$$\mathbf{G^E = RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ln \gamma_i}\,; \tag{3}$$

$$\mathbf{H^E = -RT^2 \sum_{\mu=1}^{n} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_1, ..., x_{k-1}}} \quad ; \tag{4}$$

$$\mathbf{TS^E = H^E - G^E} ; \tag{5}$$

$$\mathbf{\Delta G = G^m + G^E} . \tag{6}$$

Таблиця 7

Надлишкові термодинамічні функції змішування, Дж/моль

X %	T= 300 K			T= 350 K		
	G^E	H^E	TS^E	G^E	H^E	TS^E
5	178,0	1514	1336	135,5	1279	1144
10	346,6	2703	2356	261,9	2315	2053
15	503,5	3603	3099	377,8	3125	2747
20	647,4	4243	3596	482,5	3746	3263
25	777,1	4656	3879	575,1	4190	3615
30	891,4	4875	3984	654,8	4499	3844
35	988,8	4948	3959	720,5	4691	3971
40	1067	4911	3843	771,8	4800	4028
45	1125	4819	3693	807,2	4856	4049
50	1162	4703	3541	825,9	4887	4061
55	1173	4586	3412	826,7	4892	4064
60	1157	4691	3534	809,1	4948	4139
65	1112	5000	3888	772,2	5039	4267
70	1034	5459	4425	714,1	5131	4417
75	923,1	6350	5427	634,8	5217	4582
80	776,3	7424	6648	534,7	5155	4620
85	594,3	7988	7394	414,2	4726	4312
90	383,7	6433	6050	276,7	3638	3361
95	164,6	2124	1959	129,7	1745	1615

А їхні концентраційні залежності зображено на рис. 2.

На графіку, поданому на рис. 2, крім надлишкових функцій для порівняння наведено залежність зміни енергії Гіббса ΔG змішування від концентрації.

$$\Delta G = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) . \tag{7}$$

На кривих $\mathbf{H^E(x)}$, $\mathbf{G^E(x)}$, $\mathbf{TS^E(x)}$, максимуми ендоефектів змішування зсунуті у бік чистого гептану. Залежність ентальпії змішування від температури не є сильно вираженою $\mathbf{H^E}$>0 в усьому діапазоні концентрацій та температур.

Необхідно зауважити, що для цієї системи спостерігаються доволі високі теплові ефекти змішування. Це пояснюється розмірами та структурою молекул. Надлишкова енергія Гіббса для обох систем теж є порівняно невеликою. $\mathbf{G^E}$ в обох випадках є додатним, і зменшується із зростанням температури, що свідчить про велику різницю полярності молекул.

Крім того, додатні значення $\mathbf{H^E(x)}$ >0, $\mathbf{G^E(x)}$ >0 свідчать про перевагу Ван-дер-Ваальсових взаємодій між компонентами розчину.

1. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of organic and organicmetallic compounds. – London. 1970. 2. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с. 3. Carl Yaws. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds – Knovel, 2003. 4. Сергеєв В.В. Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина-пара в розчинах акрилових сполук: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1997.