

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.344.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2019 г. В. В. Сергеев^{а,*}, С. И. Герасимчук^а, Ю. П. Павловский^а

^аНациональный университет “Львовская политехника”, Львов, Украина

*e-mail: vsergeev14@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2018 г.

Тензиметрическим методом измерено давление насыщенного пара над растворами метилметакрилата в ацетонитриле, бензоле, гексане, 1,2-дихлорэтаноле и уксусной кислоте в температурном интервале 295–350 К. По данным температурной зависимости общего давления насыщенного пара рассчитаны: состав равновесных фаз, коэффициенты активности компонентов и термодинамические функции смешения (H^E , G^E) исследованных растворов.

Ключевые слова: тензиметрический метод, давление насыщенного пара, коэффициенты активности, избыточные функции смешения, метилметакрилат, ацетонитрил, бензол, гексан, 1,2-дихлорэтан, уксусная кислота

DOI: 10.1134/S0044453719020274

Метакриловая кислота и ее эфиры являются важными исходными веществами, как для существующих, так и для перспективных технологий производства различных полимеров с широким спектром свойств. Метилметакрилат (ММК) — один из самых широко используемых в химической технологии эфиров метакриловой кислоты. Ацетонитрил, бензол, гексан, 1,2-дихлорэтан и уксусная кислота — растворители, которые часто используют в технологии для проведения полимеризации и других химических процессов.

Поэтому неудивительно, что изучению термодинамических свойств растворов метилметакрилата посвящено большое количество опубликованных статей. Но, несмотря на это большинство опубликованных исследований избыточных свойств его растворов посвящены в основном определению избыточных мольных объемов [1–6], и только две найденные нами публикации [7, 8] посвящены определению избыточных энтальпий смешения метилметакрилата с органическими растворителями. Вместе с тем, публикации, посвященные определению давления насыщенного пара над растворами метилметакрилата в органических растворителях, в доступной нам литературе не были найдены.

Эта статья является продолжением серии наших публикаций [9–15] посвященных определению характеристик молекулярных взаимодействий между растворителями и мономерами акрилового ряда, в частности, определения влияния свойств растворителя на термодинамические параметры растворов.

В данной работе измерено давление насыщенного пара над растворами метилметакрилата в ацетонитриле, бензоле, гексане, 1,2-дихлорэтаноле и уксусной кислоте в диапазоне температур 295–350 К. По данным температурной зависимости общего давления насыщенного пара согласно рекомендациям [16], рассчитаны парциальные давления компонентов, состав равновесных фаз, коэффициенты активности компонентов и термодинамические функции смешения исследованных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества произведены MERCK (Германия) и дополнительно очищены многократной перегонкой, а бензол и уксусная кислота, кроме того — перекристаллизацией. Чистота веществ определена хроматографически, а также подтверждена по величинам показателей преломления и плотности. Физико-химические характеристики использованных веществ и их чистота приведены в табл. 1.

Давление насыщенного пара определяли статическим тензиметрическим методом [17, 18]. В экспериментальной установке использован датчик давления Sensor Technics STE8N01 с кремниевой мембраной и чувствительностью 0.3 Па. Экспериментальная установка сконструирована таким образом, что объем паровой фазы не превышал объема жидкой фазы; в этих условиях можно считать, что состав жидкой фазы во время проведения эксперимента изменялся не более

Таблица 1. Физико-химические характеристики компонентов (*C* – содержание основного вещества)

Вещество	ρ , г/см ³	n_{20}^D	μ , D	<i>C</i> , мас. %
Ацетонитрил	0.7821	1.3445	3.94	99.8
Бензол	0.8787	1.5011	0.0	99.9
Гексан	0.6593	1.3751	0.0	99.9
1,2-Дихлорэтан	1.2538	1.4445	1.27	99.9
Уксусная кислота	1.0493	1.3716	1.70	99.9
Метилметакрилат	0.9434	1.4145	2.31	99.9

чем на 0.2 мол. %, за счет преимущественного испарения более легколетучего компонента. Во время проведения опыта экспериментальную установку погружали в водяной термостат, температуру в котором поддерживали с точностью 0.1 К.

Надежность работы экспериментальной установки проверена в серии опытов по испарению бензола и гексана. Значения давления пара, полученные экспериментально, отличались от литературных данных [19] не более чем на ошибку эксперимента. Концентрацию растворов определяли хроматографически после окончания эксперимента, предварительно охладив экспериментальную установку до комнатной температуры. Для предотвращения возможной полимеризации метилметакрилата в растворы добавляли ингибитор – гидрохинон в количестве не более 0.1 мол. %, что не могло существенно повлиять на результаты измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости общего давления насыщенного пара над растворами аппроксимировали уравнением Антуана методом наименьших квадратов

$$\lg P \text{ (Па)} = A - \frac{B}{T \text{ (К)} + C}$$

Коэффициенты уравнения и значения среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от полученных зависимостей представлены в табл. 2. На температурных зависимостях давления насыщенного пара над растворами разного состава и чистыми веществами делали изотермические сечения с шагом десять градусов. Полученные изотермические концентрационные зависимости давления пара над растворами аппроксимировали степенными полиномами. Степень полиномов выбирали исходя из значения среднеквадратического отклонения между экспериментальными точками и значениями, рассчитанными с помощью полинома.

Последующие расчеты производили, допуская, что паровая фаза близка к идеальной. Ис-

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Антуана температурной зависимости давления насыщенного пара над растворами метилметакрилата

<i>x</i> , мол. %	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>T</i> инт., К	<i>S_n</i> , кПа
Ацетонитрил–метилметакрилат					
0.0	10.38355	1945.56	–7.569	312–362	[1]
10.2	8.56039	994.026	–87.60	295–350	0.05
27.7	8.98247	1203.46	–59.12	295–350	0.05
48.4	8.82193	1104.35	–68.94	295–350	0.07
70.0	8.97498	1176.87	–59.45	295–350	0.10
89.9	9.21203	1314.42	–42.40	295–350	0.12
100.0	9.28443	1355.37	–37.85	288–362	[19]
Бензол–метилметакрилат					
0.0	10.38355	1945.56	–7.569	312–362	[1]
10.7	9.10618	1262.42	–61.16	293–350	0.07
30.2	8.87239	1157.21	–65.88	293–350	0.05
46.4	8.88793	1159.57	–63.04	293–350	0.08
70.1	8.67599	1044.66	–73.04	293–350	0.10
89.9	8.83115	1113.66	–63.38	293–350	0.16
100.0	9.02384	1203.84	–53.23	287–354	[19]
Гексан–метилметакрилат					
0.0	10.38355	1945.56	–7.569	312–362	[1]
10.9	8.27540	889.053	–91.73	293–350	0.11
29.9	9.23211	1385.20	–25.56	293–350	0.08
41.6	9.63878	1629.83	1.632	293–350	0.11
58.8	8.37339	870.57	–88.07	293–350	0.10
88.6	9.07140	1210.24	–44.90	293–350	0.10
100.0	9.00836	1171.53	–48.78	286–342	[19]
1,2-Дихлорэтан–метилметакрилат					
0.0	10.38355	1945.56	–7.569	312–362	[1]
10.0	9.74605	1592.96	–33.20	293–350	0.13
29.2	9.10841	1259.50	–60.46	293–348	0.08
46.6	9.51175	1489.81	–33.81	288–350	0.09
74.5	9.62508	1551.90	–24.24	290–350	0.10
94.3	9.69741	1588.53	–18.74	293–350	0.01
100.0	9.59088	1521.79	–24.67	242–372	[19]
Метилметакрилат–уксусная кислота					
0.0	9.68767	1642.54	–39.76	290–391	[1]
8.1	9.07956	1306.70	–67.58	294–351	0.04
30.5	9.07665	1289.20	–65.25	293–351	0.11
48.9	9.58415	1544.30	–39.99	293–351	0.13
65.5	9.00270	1212.04	–72.22	293–351	0.03
92.2	10.13280	1818.98	–16.07	294–351	0.06
100.0	10.38355	1945.56	–7.569	312–362	[19]

Таблица 3. Состав равновесных фаз и коэффициенты активности растворов метилметакрилата

x , мол. %	y , мол. %	p , кПа	γ_1	γ_2	x , мол. %	y , мол. %	p , кПа	γ_1	γ_2
Ацетонитрил–метилметакрилат									
300 К					340 К				
0.0	0.00	5.38	–	1.0000	0.0	0.00	33.96	–	1.0000
10.0	35.08	7.53	2.0367	1.0090	10.0	25.7	41.53	1.7015	1.0067
20.0	49.99	8.96	1.7235	1.0392	20.0	40.27	46.93	1.5057	1.0287
30.0	58.38	9.90	1.4826	1.0927	30.0	50.03	50.88	1.3512	1.0664
40.0	64.21	10.57	1.3054	1.1701	40.0	57.52	53.88	1.2336	1.1199
50.0	69.25	11.10	1.1834	1.2674	50.0	64.08	56.28	1.1488	1.1868
60.0	74.49	11.60	1.1079	1.3727	60.0	70.51	58.33	1.0916	1.2627
70.0	80.31	12.08	1.0667	1.4713	70.0	77.15	60.13	1.0554	1.3439
80.0	86.45	12.54	1.0425	1.5766	80.0	84.03	61.60	1.0305	1.4441
90.0	92.38	12.88	1.0178	1.8220	90.0	91.13	62.60	1.0096	1.6285
100.0	100.00	13.00	1.0000	–	100.0	100.00	62.88	1.0000	–
Бензол–метилметакрилат									
300 К					340 К				
0.0	0.00	14.33	–	1.0000	0.0	0.00	33.96	–	1.0000
10.0	25.83	16.76	1.1767	1.0028	10.0	18.71	37.62	1.0527	1.0000
20.0	42.42	18.87	1.1221	1.0111	20.0	33.98	41.21	1.0463	1.0010
30.0	54.5	20.81	1.0832	1.0229	30.0	46.65	44.73	1.0390	1.0033
40.0	64.06	22.63	1.057	1.0363	40.0	57.35	48.15	1.0311	1.0074
50.0	72.07	24.40	1.0403	1.0496	50.0	66.53	51.46	1.0230	1.0139
60.0	79.01	26.13	1.0301	1.0622	60.0	74.58	54.69	1.0154	1.0231
70.0	85.08	27.85	1.0230	1.0758	70.0	81.74	57.83	1.0088	1.0355
80.0	90.43	29.51	1.0162	1.0979	80.0	88.27	60.90	1.0038	1.051
90.0	95.2	31.07	1.0077	1.1546	90.0	94.32	63.93	1.0008	1.0681
100.0	100.00	32.45	1.0000	–	100.0	100.00	66.97	1.0000	–
Гексан–метилметакрилат									
300 К					340 К				
0.0	0.00	5.38	–	1.0000	0.0	0.00	33.96	–	1.0000
10.0	51.45	9.95	2.3106	1.0078	10.0	36.23	48.31	1.8136	1.0064
20.0	66.41	13.15	1.9701	1.0368	20.0	52.57	59.00	1.6059	1.0283
30.0	73.47	15.33	1.6925	1.0908	30.0	62.12	67.06	1.4375	1.0670
40.0	77.63	16.81	1.4710	1.1766	40.0	68.71	73.34	1.3040	1.1245
50.0	80.59	17.87	1.2992	1.3026	50.0	73.93	78.47	1.2011	1.2026
60.0	83.19	18.73	1.1715	1.4783	60.0	78.62	82.92	1.1246	1.3032
70.0	86.02	19.54	1.0830	1.7097	70.0	83.24	86.96	1.0704	1.4280
80.0	89.60	20.38	1.0294	1.9883	80.0	88.11	90.69	1.0338	1.5850
90.0	94.33	21.27	1.0053	2.2644	90.0	93.45	94.00	1.0103	1.8088
100.0	100.00	22.12	1.0000	–	100.0	100.00	96.69	1.0000	–
1,2-Дихлорэтан–метилметакрилат									
300 К					340 К				
0.0	0.00	5.38	–	1.0000	0.0	0.00	33.96	–	1.0000
10.0	18.61	5.95	0.9561	0.9983	10.0	14.86	35.8	0.9155	0.9975
20.0	34.50	6.54	0.9747	0.9949	20.0	28.95	37.93	0.9441	0.9921
30.0	47.87	7.16	0.9866	0.9908	30.0	41.81	40.24	0.9637	0.9853

Таблица 3. Окончание

x , мол. %	y , мол. %	p , кПа	γ_1	γ_2	x , мол. %	y , мол. %	p , кПа	γ_1	γ_2
40.0	59.07	7.79	0.9934	0.9872	40.0	53.28	42.66	0.9765	0.9784
50.0	68.53	8.42	0.9965	0.9847	50.0	63.44	45.13	0.9843	0.9720
60.0	76.59	9.05	0.9973	0.9837	60.0	72.45	47.64	0.9889	0.9664
70.0	83.57	9.67	0.9971	0.9840	70.0	80.49	50.18	0.9919	0.9609
80.0	89.71	10.3	0.9971	0.9838	80.0	87.73	52.76	0.9945	0.9530
90.0	95.19	10.93	0.9981	0.9763	90.0	94.27	55.41	0.9975	0.9354
100.0	100.00	11.58	1.0000	—	100.0	100.00	58.18	1.0000	—
Метилметакрилат—уксусная кислота									
300 К					340 К				
0.0	0.00	2.38	—	1.0000	0.0	0.00	16.48	—	1.0000
10.0	27.81	2.98	1.5381	1.0052	10.0	23.72	19.60	1.3730	1.0040
20.0	43.70	3.45	1.3996	1.0220	20.0	39.10	22.10	1.2761	1.0170
30.0	54.45	3.82	1.2908	1.0499	30.0	50.30	24.19	1.1976	1.0387
40.0	62.67	4.15	1.2077	1.0881	40.0	59.20	26.00	1.1356	1.0687
50.0	69.59	4.43	1.1458	1.1357	50.0	66.83	27.58	1.0884	1.1064
60.0	75.84	4.68	1.1006	1.1929	60.0	73.78	29.03	1.0540	1.1505
70.0	81.70	4.92	1.0667	1.2643	70.0	80.40	30.39	1.0302	1.2000
80.0	87.30	5.12	1.0388	1.3702	80.0	86.86	31.65	1.0145	1.2562
90.0	92.88	5.29	1.0135	1.5840	90.0	93.30	32.82	1.0045	1.3290
100.0	100.00	5.38	1.0000	—	100.0	100.00	33.96	1.0000	—

пользуя концентрационную изотермическую зависимость давления пара над растворами рассчитывали значения парциальных давлений компонентов, с помощью преобразованного уравнения Дюгема—Маргулеса [17, 18]. Полученные значения парциальных давлений компонентов позволили рассчитать состав равновесных фаз и значения коэффициентов активности компонентов в температурном интервале 300–340 К. Зависимости коэффициентов активности компонентов от состава раствора для граничных значений температурного интервала приведены в табл. 3.

По концентрационным зависимостям коэффициентов активности рассчитали термодинамические функции растворов. Энергию Гиббса $\Delta_{\text{mix}}G$, избыточную энергию Гиббса G^E и энтальпию смешения H^E исследованных систем рассчитывали по уравнениям:

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(x_1 \ln \gamma_1 x_1 + x_2 \ln \gamma_2 x_2),$$

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2),$$

$$H^E = -RT^2 \left[x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_x + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_x \right].$$

Зависимость термодинамических функций смешения растворов их от состава при температурах 300 и 340 К проиллюстрирована на рис. 1–5.

Для всех систем энергия Гиббса смешения $\Delta_{\text{mix}}G$ принимает отрицательные значения во всем исследованном диапазоне температур и концентраций, что характерно при образовании гомогенных, не склонных к расслаиванию растворов.

Растворы метилметакрилата в ацетонитриле, бензоле, гексане и уксусной кислоте характеризуются большими единицы значениями коэффициентов активности компонентов, положительными значениями избыточной энергии Гиббса $G^E > 0$, и соответственно позитивным отклонением от закона Рауля. Система 1,2-дихлорэтан – метилметакрилат характеризуется значениями коэффициентов активности компонентов меньшими единицы, отрицательным значением избыточной энергии Гиббса $G^E < 0$, и соответственно отрицательным отклонением от закона Рауля.

Энтальпии смешения растворов метилметакрилата в ацетонитриле, бензоле, гексане и уксусной кислоте имеют положительные значения во всем исследованном диапазоне концентраций, то есть энергетическая ценность связей между разнородными молекулами в растворе меньше чем у чистых компонентов. Энтальпия смешения системы 1,2-дихлорэтан – метилметакрилат при 300 К отрицательна почти во всем диапазоне концентраций, что свидетельствует об образовании в

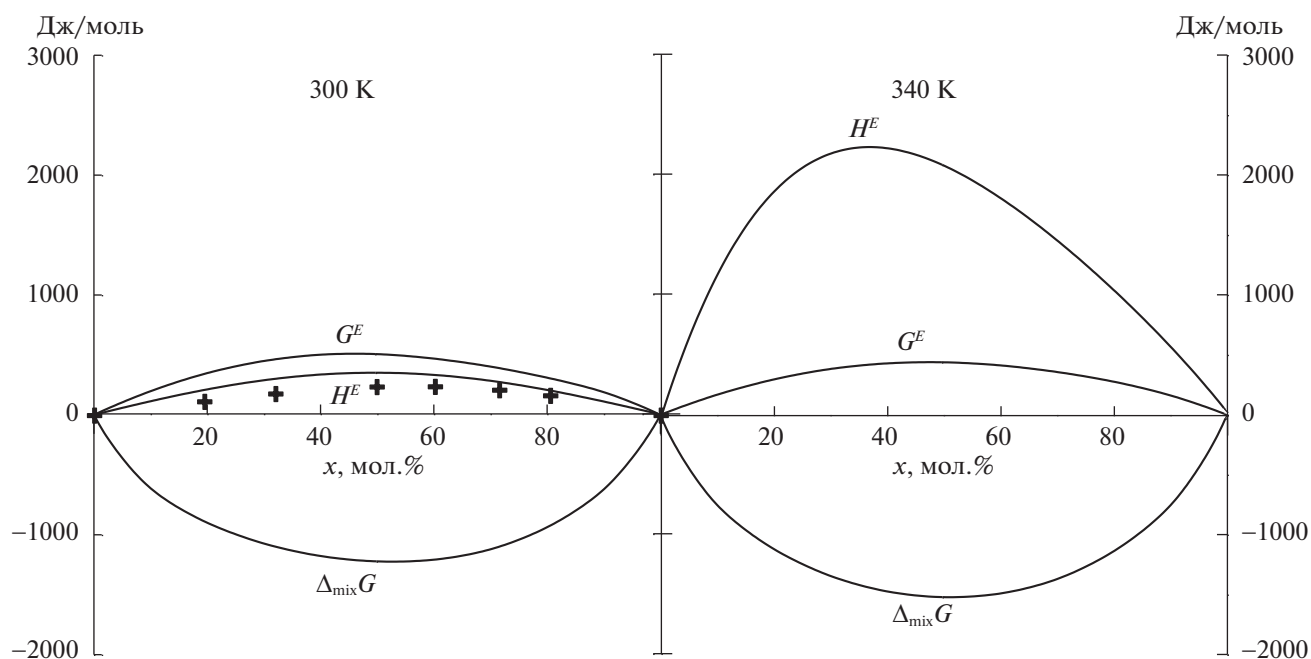


Рис. 1. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения системы ацетонитрил–метилметакрилат при 300 и 340 К.

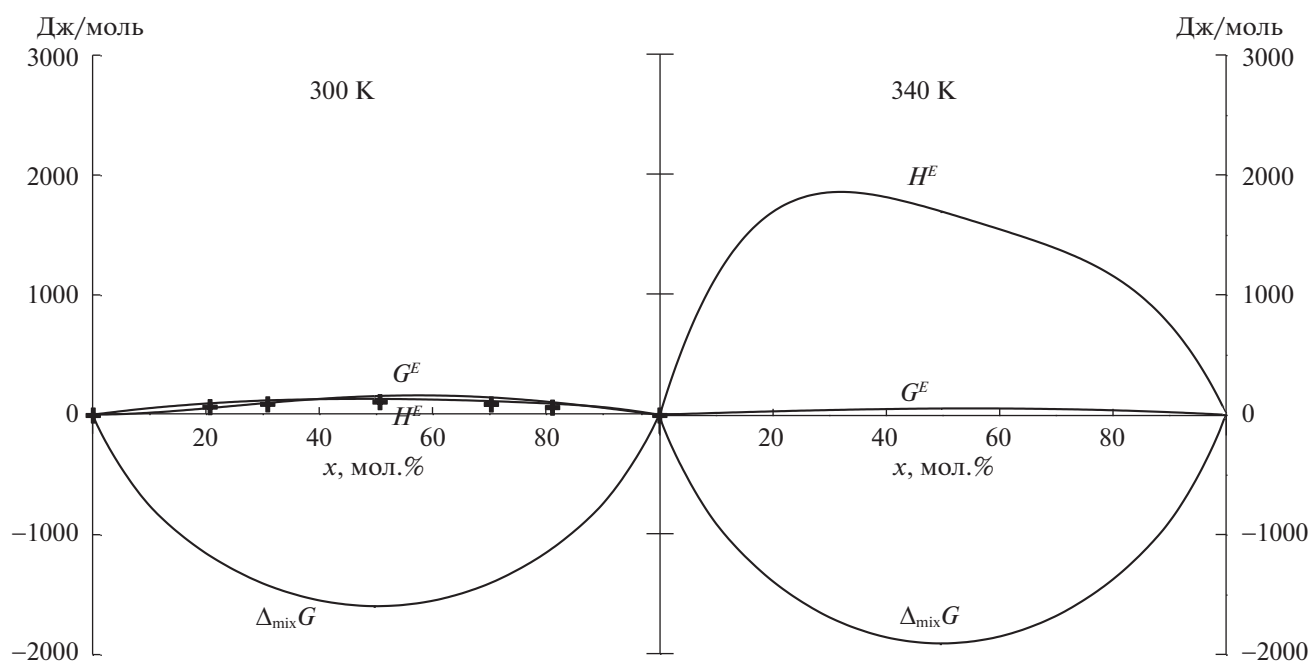


Рис. 2. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения системы бензол–метилметакрилат при 300 и 340 К.

растворе межмолекулярных связей более сильных, чем в индивидуальных веществах.

По увеличению значения энтальпии смешения растворов метилметакрилата, исследованные растворители можно расположить в следующий ряд:

1,2-дихлорэтан < бензол < уксусная кислота < ацетонитрил < гексан.

Для неполярных растворителей, таких как бензол и гексан, величина энтальпии смешения преимущественно зависит от дисперсионных

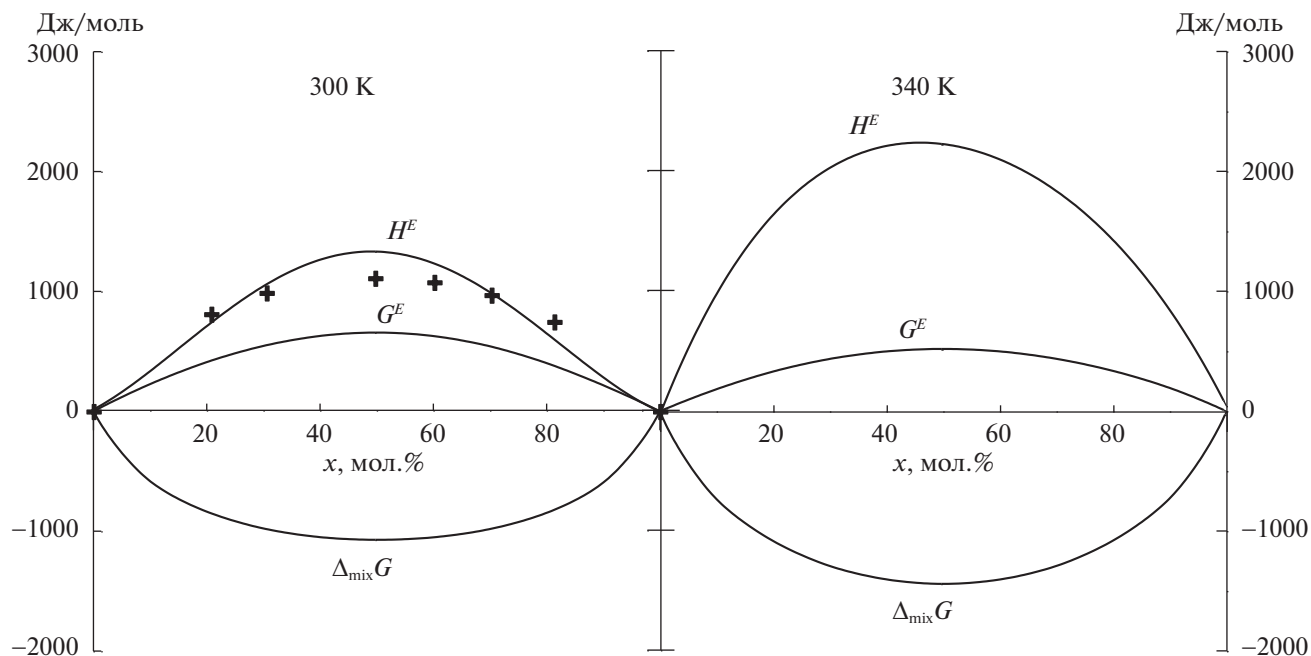


Рис. 3. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения системы гексан–метилметакрилат при 300 и 340 К.

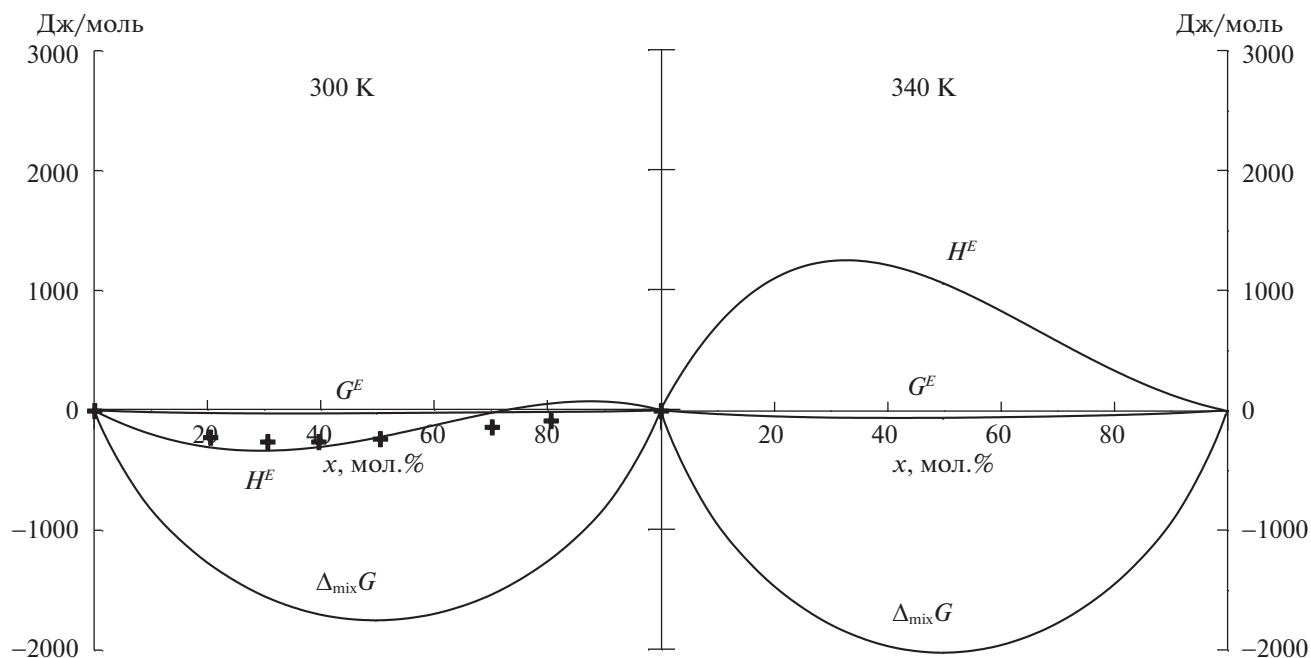


Рис. 4. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения системы 1,2-дихлорэтан–метилметакрилат при 300 и 340 К.

взаимодействий между молекулами. Для растворителей полярных, таких как 1,2-дихлорэтан, уксусная кислота и ацетонитрил, величина энтальпии смешения в значительной мере зависит от ориентационных и дипольных взаимодействий,

которые определяются величиной дипольного момента молекул растворителей. Для исследованных систем, содержащих полярные растворители, величина энтальпии смешения возрастает с ростом дипольного момента молекул растворите-

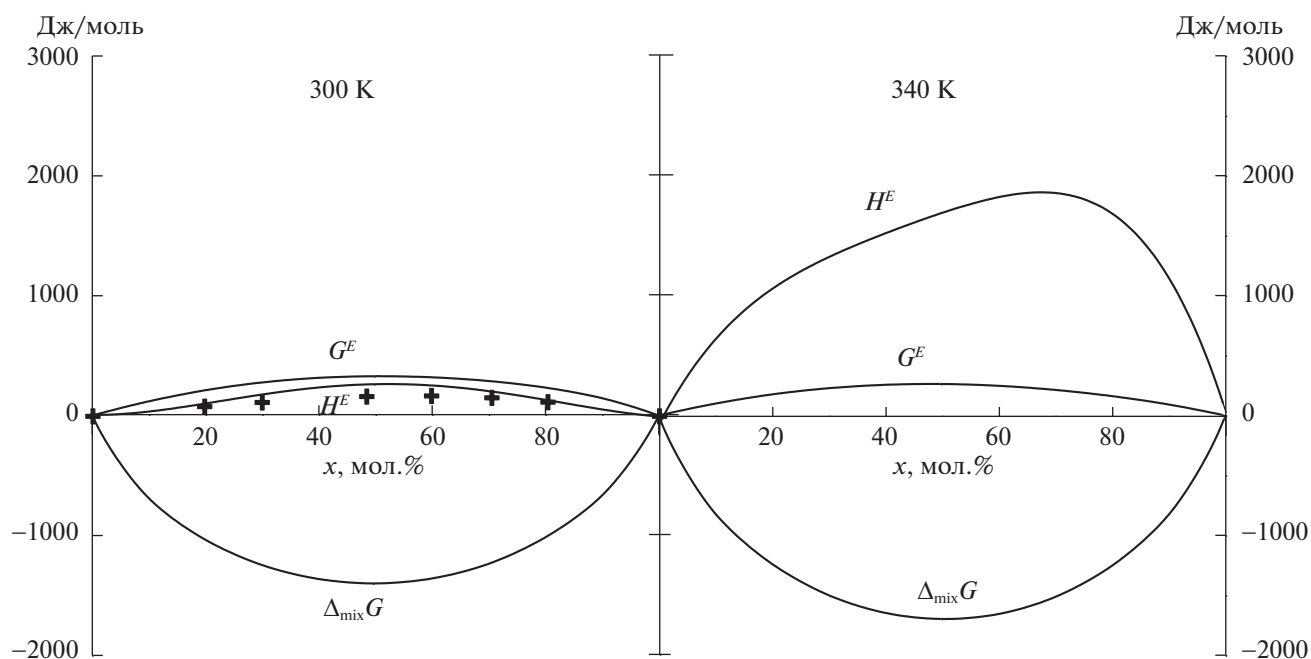


Рис. 5. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения системы метилметакрилат–уксусная кислота при 300 и 340 К.

ля. Этот факт может быть следствием того, что энергия межмолекулярных взаимодействий между разнородными молекулами в растворе не способна компенсировать энергию разрыва межмолекулярных связей между молекулами растворителя, которая возрастает с увеличением их дипольного момента.

Для всех исследованных систем с повышением температуры избыточная энтальпия увеличивается, что свидетельствует о положительном значении изменения теплоемкости образования этих растворов.

Рассчитанные нами значения теплоты смешения для исследованных растворов удовлетворительно совпадают со значениями, полученными прямым калориметрическим определением теплот смешения указанных растворов [15], которые на графиках обозначены отдельными точками. Это свидетельствует о возможности применения данного метода для расчета термодинамических функций смешения растворов, на основании данных о температурной зависимости общего давления пара над бинарными растворами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. René D. Peralta, Ramiro Infante, Gladis Cortez et al. // *Thermochimica Acta*. V. 390. I. 1–2. 2002. P. 47.
2. René D. Peralta, Ramiro Infante, Gladis Cortez et al. // *Ibid.* V. 398. I. 1–2. 2003. P. 39.
3. René D. Peralta, Ramiro Infante, Gladis Cortez et al. // *Ibid.* V. 402. I. 1–2. P. 247.
4. René D. Peralta, Ramiro Infante, Gladis Cortez et al. // *Ibid.* V. 421. I. 1–2. P. 59.
5. Jaime Wisniak, René D. Peralta, Ramiro Infante et al. // *Ibid.* V. 437. I. 1–2. 2005. P. 1.
6. Jaime Wisniak, Isabel Villarreal, René D. Peralta et al. // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. V. 39. I. 1. 2007. P. 88.
7. John George, Sastry N.V., Prasad D.H.L. // *Fluid Phase Equilibria*. V. 214. 2003. P. 39.
8. John George, Sastry Nandhibatla V., Sunil R. Patel, Mahendra K. Valand // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2002. V. 47. № 2. P. 262.
9. Сергеев В.В., Дибривный В.Н., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. № 5. С. 869.
10. Сергеев В.В., Дибривный В.Н., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 82. № 2. С. 205.
11. Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. № 4. С. 684.
12. Serheyyev V. // *Chemistry & Chemical Technology*. 2012. V. 6. № 1. P. 15.
13. Serheyyev V. // *Ibid.* 2015. V. 9. № 1. P. 1.
14. Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. № 3. С. 409.
15. Сергеев В.В. // Там же. 2016. Т. 90. № 3. С. 370.
16. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. *Теплоты смешения жидкостей*. Л.: Химия, 1970. 256 с.
17. Сергеев В.В., Кос Ю.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 2. С. 280.
18. Serheyyev V., Kos Yu., Van-Chin-Sayn Yu. // *Chemistry & Chemical Technology*. 2011. V. 5. № 2. P. 123.
19. Boublik T., Fried V., Hala E. *The Vapour pressure of pure substances*. Amsterdam etc.: Elsevier, 1973. 626 p.