

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 544.353

ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С НЕКОТОРЫМИ  
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ПРИ 293 К

© 2021 г. В. В. Сергеев<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Национальный университет “Львовская политехника”, Львов, Украина

\*e-mail: valentyn.v.serseyev@lpnu.ua, vsergeev14@gmail.com

Поступила в редакцию 09.03.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 23.03.2021 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии смешения бинарных растворов бутилметакрилата с гексаном, бензолом, ацетонитрилом, 1,2-дихлорэтаном и уксусной кислотой при 293 К и атмосферном давлении. Установлено, что во всем диапазоне концентраций энтальпия смешения для растворов гексана, ацетонитрила и уксусной кислоты принимает положительные значения, а для бензола и 1,2-дихлорэтана имеет знакопеременный характер.

*Ключевые слова:* энтальпия смешения, бутилметакрилат, ацетонитрил, бензол, гексан, 1,2-дихлорэтан, уксусная кислота

**DOI:** 10.31857/S004445372110023X

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

Избыточным свойствам растворов метакриловой кислоты и ее эфиров посвящено большое количество опубликованных работ. Джордж и др. [1] определили значения теплоты смешения и избыточные объемы смесей метилметакрилата с бензолом, толуолом, *n*-ксилолом, циклогексаном и простыми эфирами. В работах [2–5] определены плотность и избыточный мольный объем растворов бутилметакрилата, аллилметакрилата и метакриловой кислоты в бензоле, толуоле, циклогексане и тетрагидрофуране. В [6, 7] определены избыточный объем и вязкость для растворов эфиров акриловой и метакриловой кислот.

Вместе с тем, публикации, посвященные прямому калориметрическому определению энтальпии смешения бутилового эфира метакриловой кислоты с органическими растворителями, в доступной нам литературе не были найдены. Эта работа продолжает серию наших публикаций [8–13], посвященных определению характеристик молекулярных взаимодействий между раствори-

телями и мономерами акрилового ряда, в частности, определению влияния свойств растворителя на термодинамические параметры растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества, используемые для определения энтальпии смешения, произведены MERCK (Германия) и дополнительно очищены многократной перегонкой, а бензол и уксусная кислота, кроме того – перекристаллизацией. Вещества идентифицировали по значениям показателя преломления и плотности, а чистоту веществ определяли хроматографически. Определенные нами значения показателей преломления, плотностей веществ и содержание основного компонента, а также литературные данные приведены в табл. 1.

Энтальпии смешения определяли на дифференциальном микрокалориметре МИД-200 с использованием ампульной методики. Ячейку для смешивания и боек изготавливали из стекла, а уплотняющую прокладку – из тефлона. Объем ячейки, в которой происходило смешивание, составлял 15.870 см<sup>3</sup>. Один из компонентов смеси (растворитель) заливали непосредственно в ячейку, а второй (бутилметакрилат) запаивали в стеклянную ампулу, общая масса компонентов составляла 3–4 г. Ячейку и ампулу до и после заполнения веществом взвешивали с точностью 5 × 10<sup>-5</sup> г. Затем заполненную ячейку с ампулой загружали в микрокалориметр, который термостатировали с

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики компонентов исследованных растворов (I – литературные данные, II – наши результаты)

Вещество	$n_D^{20}$		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		$\mu$ , D	C, мас. %
	I	II	I	II		
Ацетонитрил	1.3437 [15]	1.3441	0.7828 [15]	0.7821	3.94	99.8
Бензол	1.5011 [15]	1.5011	0.8790 [15]	0.8787	0	99.9
Гексан	1.3750 [15]	1.3751	0.6594 [15]	0.6593	0	99.9
1,2-Дихлорэтан	1.4448 [16]	1.4445	1.2530 [16]	1.2538	1.27	99.8
Уксусная кислота	1.3715 [17]	1.3716	1.0492 [17]	1.0493	1.7	99.9
Бутилметакрилат	1.4240 [16]	1.4241	0.8948 [16]	0.8941	–	99.9

Обозначения:  $\mu$  – дипольный момент, C – содержание основного компонента.

точностью 0.1 К при температуре 293.0 К. После установления теплового равновесия в системе ампулу разбивали при помощи стеклянного бойка. Мощность теплового потока между ячейками микрокалориметра фиксировали вольтметром, с точностью 1 мкВ, что соответствовало тепловому потоку в  $8 \times 10^{-6}$  Вт. После каждого эксперимента калориметр калибровали с помощью внутренней системы калибровки.

Для уменьшения суммарного количества теплоты, которое выделяется в результате частичной конденсации компонента, находящегося непосредственно в ячейке, и частичного испарения компонента из разбитой ампулы, в ампулу заливали компонент с меньшим давлением насыщенного пара, в нашем случае – бутилметакрилат.

Для проверки надежности представленной методики проводили серию экспериментов по определению энтальпии смешения эквимолекулярного раствора бензол – гексан. Полученное значение  $884.3 \pm 3.4$  Дж/моль отличается от опубликованного в справочнике [14] значения 883.4 Дж/моль не более, чем на ошибку эксперимента.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 для каждого эксперимента приведены масса бутилметакрилата  $m_s$ , масса растворителя  $m_p$ , мольная доля  $x$  более легколетучего компонента раствора, в данном случае – растворителя (в табл. 2 указан первым), количество теплоты, выделившейся или поглотившейся в ходе эксперимента  $Q$  и энтальпия смешения исследованных растворов  $\Delta_{\text{mix}}H$ .

На рис. 1 представлены зависимости энтальпии смешения исследованных растворов от концентрации растворителя. Экспериментально полученные энтальпии смешения при разных значениях концентрации аппроксимировали степенными полиномами:

$$\Delta_{\text{mix}}H = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4.$$

Для оценки степени доверия к аппроксимационным полиномам концентрационной зависимости энтальпии смешения рассчитана среднеквадратичная дисперсия  $Sn$  экспериментальных точек от значений, рассчитанных при помощи полинома. Коэффициенты полиномов и значения дисперсии приведены в табл. 3.

С использованием зависимости энтальпии смешения  $\Delta_{\text{mix}}H$  исследованных систем от концентрации были рассчитаны значения парциальных мольных энтальпий компонентов, при помощи уравнений:

$$\bar{H}_1 = \Delta_{\text{mix}}H + x_2(d\Delta_{\text{mix}}H/dx_1),$$

$$\bar{H}_2 = \Delta_{\text{mix}}H - x_1(d\Delta_{\text{mix}}H/dx_1).$$

Значения парциальных мольных энтальпий компонентов растворов приведены в табл. 4.

Для систем уксусная кислота–БМК и гексан–БМК концентрационная зависимость энтальпии смешения представляет собой симметричную параболу с максимумом, соответствующим эквимолекулярному составу. Поэтому можно предположить, что в данных системах ассоциация разнородных молекул или отсутствует, или соответствует эквимолекулярному составу [14]. Для системы ацетонитрил–БМК максимум концентрационной зависимости энтальпии смешения соответствует 60 мол. % растворителя, а для систем бензол–БМК и 1,2-дихлорэтан–БМК минимум концентрационной зависимости энтальпии смешения соответствует 33 мол. % растворителя, что указывает на возможные ассоциации разнородных молекул в данных системах при указанных концентрациях.

Знак и величина теплоты смешения определяется соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия разнородных молекул в растворе и однородных в чистых компонентах.

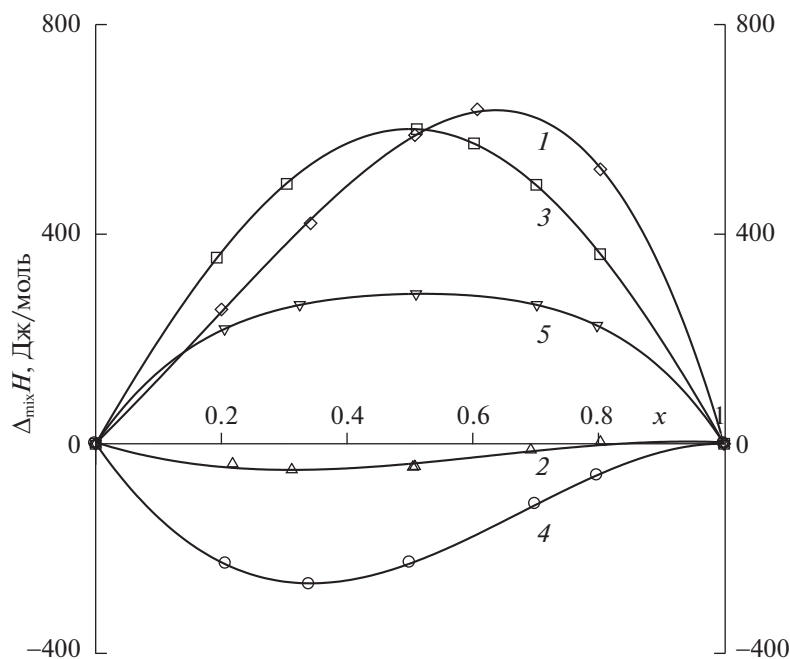
Энтальпия смешения бутилметакрилата с 1,2-дихлорэтаном принимает отрицательные значения во всем исследованном диапазоне концен-

**Таблица 2.** Теплоты смешения для систем бутилметакрилат–растворитель при 293 К

$m_3$ , г	$m_p$ , г	$x_1$	$Q$ , Дж	$\Delta_{\text{mix}}H$ , Дж/моль	$m_3$ , г	$m_p$ , г	$x_1$	$Q$ , Дж	$\Delta_{\text{mix}}H$ , Дж/моль
Ацетонитрил–БМК					Гексан–БМК				
3.55690	0.25689	0.2001	8.02	256.3	1.71430	1.57180	0.6021	17.37	573.4
2.77735	0.41670	0.3420	12.49	420.7	2.24710	3.19760	0.7013	26.14	494.1
2.07580	0.61895	0.5081	17.48	588.9	1.53690	3.78956	0.8027	19.82	361.8
2.03260	0.90760	0.6073	23.24	638.3	1,2-Дихлорэтан–БМК				
1.66125	1.95555	0.8031	31.08	523.9	3.24950	0.59320	0.2078	–6.61	–229.2
Бензол–БМК					2.95035	1.05965	0.3404	–8.46	–269.0
3.51236	0.53691	0.2177	–1.21	–38.2	2.19330	1.52955	0.5005	–7.02	–227.4
3.08575	0.76860	0.3120	–1.56	–49.4	1.43390	2.32870	0.7000	–3.89	–115.7
2.17935	1.22070	0.5049	–1.37	–44.4	1.84825	5.10100	0.7986	–3.94	–61.0
2.08670	1.18390	0.5081	–1.29	–43.2	Уксусная кислота–БМК				
1.65895	2.05230	0.6925	–0.44	–11.6	2.86890	0.31256	0.2051	5.56	218.9
1.76540	3.96120	0.8033	0.22	3.5	1.89870	0.38510	0.3245	5.24	265.2
Гексан–БМК					1.84695	0.81120	0.5099	7.57	285.7
3.68515	0.53250	0.1925	11.40	355.1	1.78980	1.78060	0.7021	11.20	265.2
2.89625	0.76650	0.3040	14.51	495.9	1.51355	2.52369	0.7980	11.87	225.3
2.69190	1.70550	0.5111	23.25	600.4					

траций, что свидетельствует об образовании более энергетически сильных связей между разнородными молекулами в растворе по сравнению с индивидуальными веществами. Энтальпия смешения с бензолом также отрицательна почти во всем диапазоне концентраций и принимает отно-

сительно небольшие значения (до  $-50$  Дж/моль), что показывает практически равноценность связей между однородными и разнородными молекулами в растворе. Для остальных исследованных растворителей энтальпия смешения с бутилметакрилатом имеет положительные значения, что

**Рис. 1.** Концентрационные зависимости энтальпии смешения растворов бутилметакрилата при 293 К в ацетонитриле (1), бензоле (2), гексане (3), 1,2-дихлорэтаноле (4) и уксусной кислоте (5).

**Таблица 3.** Коэффициенты полиномов концентрационной зависимости энтальпии смешения растворов бутилметакрилата

Растворитель	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$S_n$ , Дж/моль
Ацетонитрил	0.79	1187.63	449.19	-353.76	-1284.47	4.15
Бензол	0.11	-177.05	-250.06	1281.30	-854.49	0.99
Гексан	0.19	2072.01	-769.21	-2586.91	1283.76	0.86
1,2-Дихлорэтан	0.23	-1724.00	3213.00	-1234.26	-255.17	1.47
Уксусная кислота	-0.02	1749.15	-4256.81	5099.71	-2592.04	0.24

демонстрирует образование более слабых связей между разнородными молекулами в растворе по сравнению с однородными.

**Таблица 4.** Парциальные мольные энтальпии компонентов растворов бутилметакрилата, Дж/моль

$x_1$	$\bar{H}_1$	$\bar{H}_2$	$\bar{H}_1$	$\bar{H}_2$
	ацетонитрил – БМК		бензол – БМК	
0.10	1259.1	-2.6	-191.7	0.3
0.20	1278.4	-5.4	-156.9	-6.3
0.30	1233.6	10.7	-99.2	-25.8
0.40	1121.2	72.8	-39.1	-58.3
0.50	947.0	217.8	9.1	-97.5
0.60	726.1	491.3	37.2	-131.2
0.70	482.7	948.6	43.2	-140.8
0.80	250.4	1653.9	31.0	-101.9
0.90	72.0	2681.0	11.1	16.4
	гексан – БМК		1,2-дихлорэтан – БМК	
0.10	1858.4	12.7	-1148.8	-29.4
0.20	1561.2	66.2	-702.4	-107.3
0.30	1228.6	177.9	-373.1	-216.1
0.40	899.4	355.8	-147.6	-336.3
0.50	603.0	598.5	-10.9	-446.6
0.60	359.8	895.5	54.1	-524.0
0.70	180.7	1227.0	66.1	-543.6
0.80	67.5	1564.0	45.8	-478.6
0.90	12.8	1868.1	15.6	-300.5
	уксусная кислота – БМК			
0.10	1073.5	33.1		
0.20	676.5	101.1		
0.30	462.7	170.7		
0.40	355.4	227.4		
0.50	296.4	275.3		
0.60	246.3	337.1		
0.70	184.4	454.5		
0.80	108.5	687.3		
0.90	35.3	1114.5		

Для исключения влияния концентрации при сопоставлении энтальпии смешения бутилметакрилата с различными растворителями проанализируем энтальпии смешения эквимолекулярных растворов. В порядке увеличения теплоты смешения эквимолекулярного раствора растворители можно расположить в ряд: 1,2-дихлорэтан < бензол < уксусная кислота < ацетонитрил < гексан.

Для полярных растворителей величина энтальпии смешения возрастает с увеличением их дипольного момента, возможно, вследствие того, что энергия межмолекулярных взаимодействий между разнородными молекулами не в состоянии компенсировать энергию разрыва межмолекулярных связей между молекулами растворителя, которая возрастает с увеличением их дипольного момента.

Особый интерес вызвали значения теплот смешения с неполярными бензолом и гексаном, если с первым из упомянутых растворителей теплота смешения близка к нулю, то теплота смешения эквимолекулярного раствора гексана с бутилметакрилатом имеет наибольшее из исследованных растворов значение (более 600 Дж/моль). Для систем такого типа теплота смешения в большей степени определяется изменениями энергии ориентационного взаимодействия, сопровождающими образование раствора и, по всей видимости, относительно компактные молекулы бензола тратят значительно меньше энергии на ориентационные взаимодействия по сравнению с практически линейными молекулами гексана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. George J., Sastry N.V., Prasad D.H.L. // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 214. P. 39.
2. Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Wisniak J. // Physics and Chemistry of Liquids. 2005. V. 43 (3). P. 249.
3. Wisniak J., Peralta R.D., Infante R. et al. // Thermochimica Acta. 2005. V. 437 (1–2). P. 1.
4. Wisniak J., Cortez G., Peralta R.D. et al. // J. Sol. Chem. 2007. V. 36 (8). P. 997.
5. Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Wisniak J. // Chem. Engng. Comm. 2007. V. 194 (5). P. 635.

6. *Sastry N.V.* // Intern. J. Thermophys. 1996. V. 17. № 6. P. 1289.
7. *Sastry N.V.* // Ibid. 1997. V. 18. № 6. P. 1387.
8. *Serheyev V.* // Chem. & Chem. Technol. 2012. V. 6. № 1. P. 15.
9. *Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 4. С. 684.
10. *Сергеев В.В., Дибривний В.Н., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 2. С. 205.
11. *Сергеев В.В.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 3. С. 370.
12. *Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 409.
13. *Сергеев В.В., Дибривний В.Н., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 869
14. *Белюсов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с.
15. Справочник химика / Под общ. ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1966. Т. 2. 448 с.
16. Химический энциклопедический словарь / Глав. ред. И.Л. Кнунянц, М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
17. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина, Л.: Химия, 1984. 520 с.