

В. В. Сергеев, Чан Ван Тхань, Ю. Я. Ван-Чин-Сян  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії

## РІВНОВАГА РІДИНА – ПАРА В СИСТЕМІ АЦЕТОНІТРИЛ – ІЗОБУТИЛМЕТАКРИЛАТ ЗА АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ

© Сергеев В. В., Чан Ван Тхань, Ван-Чин-Сян Ю. Я., 2014

На модифікованому ебуліометрі Свентославського, за атмосферного тиску, досліджено рівновагу між рідиною та парою в бінарній системі ацетонітрил – ізобутилметакрилат. На основі експериментальних даних розраховані коефіцієнти апроксимаційних поліномів лінії рідини та пари. Побудована діаграма кипіння системи за тиску 101,3 кПа.

**Ключові слова:** рівновага рідина-пара, ізобутилметакрилат, ацетонітрил, діаграма кипіння.

The vapor-liquid equilibrium in the binary acetonitrile system– *iso*-buthylmethacrylat has been investigated in the modified Sventoslavsky ebulliometer at an atmospheric pressure. The line of liquid and vapor approximating polynomial coefficients based on the experimental data were calculated. The diagram of boiling in the binary system at 101,3 kPa was drawn.

**Key words:** vapor-liquid equilibrium, *iso*-buthylmethacrylat, acetonitrile, diagram of boiling.

**Постановка проблеми.** Кислоти акрилового ряду і їх естери знайшли широке застосування у виробництві полімерів з різними експлуатаційними властивостями. Їх використовують під час виробництва лаків, емульсій та герметиків, органічного скла, коагулянтів, композитних мембран, мономерних клеїв, у стоматології, косметології, а також як складову оптичних волокон, носіїв інформації, широкоформатних екранів. Тому існує необхідність в одержанні високочистих естерів кислот акрилового ряду. Для підвищення якості готових виробів висувають відповідні вимоги і до якості сировини.

**Аналіз останніх публікацій та досліджень.** Нині опубліковані результати багатьох досліджень [1–8], автори яких вивчали рівновагу рідина – пара для розчинів акрилової та метакрилової кислот і їх естерів в ізобарних умовах за атмосферного тиску. Але в доступній нам літературі ми не знайшли експериментальних даних рівноваги рідина – пара для системи ацетонітрил – ізобутилметакрилат. Дослідження рівноваги рідина-пара для згаданої системи дозволить оптимізувати процеси розділення сполук цієї системи, що необхідно для виробництва якісних мономерів.

**Експериментальна частина.** Для проведення досліджень використовували вихідні речовини виробництва фірми MERK (Німеччина), які додатково очищалися багатократною перегонкою. Вміст домішок в очищених речовинах не перевищував 0,2 мас.%. Дослідження проводили на модифікованому ебуліометрі Свентославського [9] з циркуляцією парової фази і об'ємом куба 10 мл. Температуру кипіння вимірювали ртутним термометром з точністю 0,25 К. Склад рівноважних фаз визначали хроматографічно, використовуючи наперед побудовану калібрувальну криву залежності співвідношення висот хроматографічних піків від концентрації. Надійність роботи установки перевірена на серії дослідів з дослідження рівноваги рідина-пара для системи *n*-бутанол – бензен. Одержані дані рівноваги рідина-пара відрізнялися від літературних [10] не більше ніж на похибку експерименту.

Для проведення дослідів попередньо готували серію розчинів з концентрацією 20–80 % мол. Ізобутилметакрилат схильний до полімеризації, особливо за підвищених температур, тому перед проведенням експерименту у розчини додавали інгібітор – гідрокінон (у кількості до 0,1 мас.%), що не могло істотно вплинути на одержані результати.

**Результати та їх обговорення.** Досліджували за атмосферного тиску, який для різних дослідів дещо відрізнявся. Для узгодження отриманих результатів та побудови діаграми кипіння, значення температури кипіння перераховували з тиску, за якого проводився експеримент на 101,3кПа. Розрахунок проводили з використанням температурної залежності тиску насиченої пари компонентів розчину та значення їх концентрації у рідкій фазі [11].

У табл. 1 наведено експериментально визначені та перераховані на тиск 101,3 кПа температури кипіння і конденсації для системи ізобутилметакрилат – ацетонітрил, де:

$x$  – вміст ацетонітрилу у рідкій фазі, %, моль;

$y$  – вміст ацетонітрилу у газовій фазі, %, моль;

$T_{екс}$  – експериментально визначена температура кипіння (конденсації) розчину для тиску, вказаного у дужках;

$T_{атм}$  – температура кипіння (конденсації) розчину за тиску 101,3 кПа.

Під час відбору проб для аналізу складу фаз відбулося незначне порушення стану рівноваги. Під час відбору проби з кубової рідини (збагаченої важкокиплячим компонентом) температура кипіння системи зменшувалася, і навпаки – після забирання частини дистилату (збагаченого легкокиплячим компонентом) температура кипіння системи збільшувалася. Одночасно відбирати пробу для визначення складу обох рівноважних фаз є доволі складно, тому аналіз фаз проводили послідовно, фіксуючи температуру кипіння, яка при цьому встановилась.

При безпосередньому визначенні складу рідкої і парової фази виникає проблема перевірки взаємної узгодженості експериментальних даних. Незначний зсув рівноваги, що спостерігався у системі під час відбору проби, не дає можливості проаналізувати склад пари і розчину при одній температурі. Такі дані є важливими не лише під час перевірки отриманих результатів на термодинамічну узгодженість, а також необхідні під час технологічних розрахунків. Тому для одержання ізотермічних характеристик рівноваги рідина-пара експериментальні значення на лініях рідини та пари апроксимували поліномами вигляду

$$T = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5,$$

де  $T$  – температура, К;  $a_i$  – коефіцієнти полінома;  $x$  – вміст ацетонітрилу, %, мол.

Коефіцієнти апроксимаційних поліномів, що описують лінії рідини та пари на діаграмі кипіння системи ацетонітрил – ізобутилметакрилат, наведені у табл. 2.

Степінь полінома вибирали, враховуючи середнє квадратичне відхилення  $S_n$  між експериментальними точками та значеннями, розрахованими за поліномом. Вважали, що за значення відхилення, співвимірне з похибкою експерименту, поліном добре описує експериментальні точки. Така процедура також є корисною для виявлення випадкових похибок вимірювання [9].

На рисунку наведено діаграму кипіння дослідженої системи за атмосферного тиску. На діаграмі позначені точки кипіння та конденсації дослідженої системи, лініями позначені значення, розраховані за поліномами. Також на діаграмі кипіння поставлені точки, одержані тензіметричним методом [12], збіг даних, одержаних різними методами експериментальних даних, свідчить про їх достовірність та відсутність систематичних похибок у наших дослідженнях. Деяка розбіжність між даними, одержаними різними методами, при збільшенні температури виникає внаслідок того, що тензіметричні дослідження проводилися при температурах 295–360 К, а ебуліометричні при 355–410 К, тому розбіжність між даними є наслідком незбігу температурних інтервалів і екстраполяції даних з одного температурного інтервалу в інший.

Таблиця 1

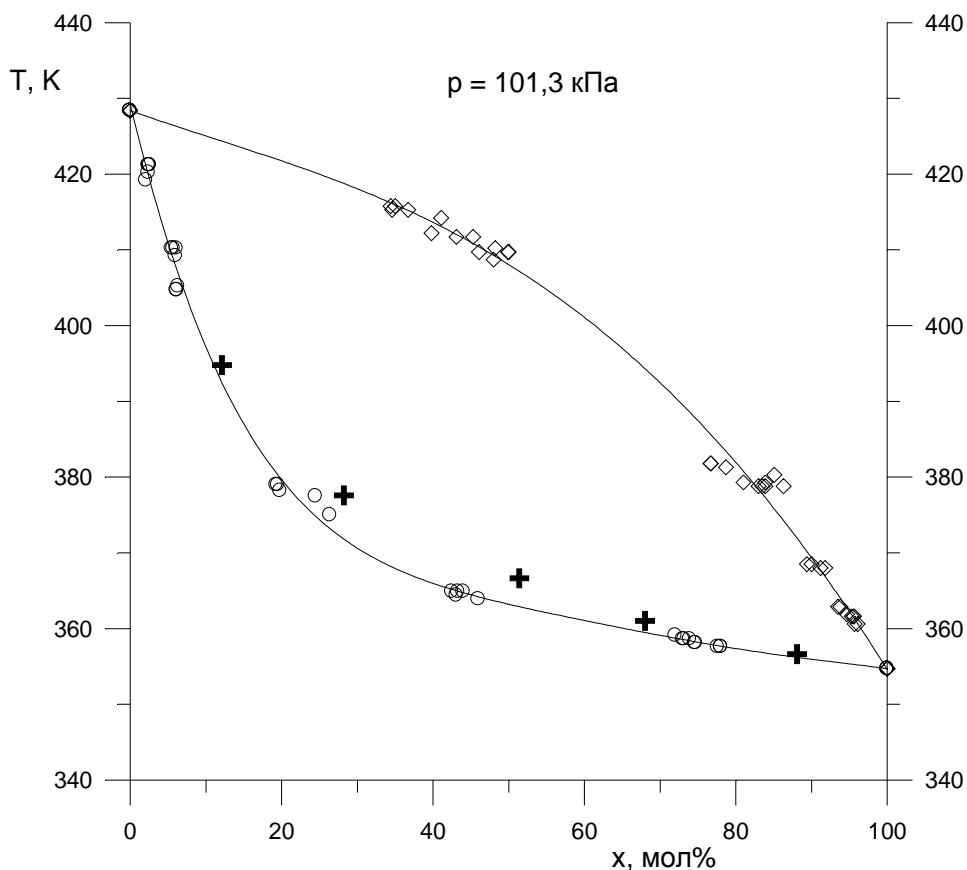
## Експериментальні дані рівноваги рідина-пара в системі ацетонітрил – ізобутилметакрилат

Лінія рідини					
$x, \text{мол.}\%$	$T_{\text{екс}}, \text{K}$	$T_{\text{итк}}, \text{K}$	$x, \text{мол.}\%$	$T_{\text{екс}}, \text{K}$	$T_{\text{итк}}, \text{K}$
Серія I (P = 99,0 кПа)			Серія III (P = 98,4 кПа)		
2.1	419.2	419.2	5.5	410.2	410.2
2.4	421.2	421.2	5.7	410.2	410.2
2.4	420.2	420.2	6.0	409.2	409.2
2.5	421.2	421.2	6.1	404.7	404.7
2.6	421.2	421.2	6.1	410.2	410.2
Серія II (P = 98,9 кПа)			6,1	410,2	6.2
19.3	378.2	379.0	6.3	405.2	405.2
19.5	378.2	379.0	Серія V (P = 98,3 кПа)		
19.8	378.2	378.2	72.0	358.2	359.1
24.5	376.7	377.5	73.0	357.7	358.6
26.4	374.2	375.0	73.2	357.7	358.6
Серія IV (P = 98,9 кПа)			74,6	358	73.9
42.5	364.2	364.9	74.6	357.2	358.1
43.1	363.7	364.4	74.7	357.2	358.1
43.3	364.2	364.9	77.6	356.7	357.6
44.0	364.2	364.9	78.0	356.7	357.6
46.0	363.2	363.9	78.0	356.7	357.6
0.0	-	428.4[3]	100.0	-	341.8[3]
Лінія пари					
$y, \text{мол.}\%$	$T_{\text{екс}}, \text{K}$	$T_{\text{итк}}, \text{K}$	$y, \text{мол.}\%$	$T_{\text{екс}}, \text{K}$	$T_{\text{итк}}, \text{K}$
Серія I (P = 99,0 кПа)			Серія II (P = 98,4 кПа)		
34.4	414.7	415.8	76.7	380.7	381.8
34.6	414.2	415.3	76.7	380.7	381.8
35.0	414.7	415.8	78.7	380.2	381.3
36.7	414.2	415.3	81.0	378.2	379.3
39.8	411.2	412.2	83.0	377.7	378.8
41.1	411.2	414.2	83.5	377.7	378.8
43.1	410.7	411.7	83.9	377.7	378.8
45.3	410.7	411.7	83.9	378.2	379.3
46.1	408.7	409.7	85.1	379.2	380.3
48.0	407.7	408.7	86.3	377.7	378.8
48.2	409.2	410.2	Серія III (P = 98,9 кПа)		
49.9	408.7	409.7	89.4	367.7	368.5
50.0	408.7	409.7	90.0	367.7	368.5
Серія V (P = 98,3 кПа)			91.2	367.2	368.0
95.3	359.7	360.6	91.8	367.2	368.0
95.6	359.7	360.6	Серія IV (P = 98,9 кПа)		
95.6	359.7	360.6	93.5	362.2	362.9
95.7	358.7	359.6	93.8	362.2	362.9
96.1	358.7	359.6	94.7	361.2	361.9
0.0	-	428.4[3]	100.0	-	341.8[3]

Таблиця 2

## Коефіцієнти поліномів, що описують лінії рідини та пари

	$a_0$	$a_1$	$a_2 \cdot 10^2$	$a_3 \cdot 10^4$	$a_4 \cdot 10^6$	$a_5 \cdot 10^8$	$S_n, \text{K}$
Лінія рідини	429.2	-4.202	11.44	-16.38	11.69	-3.303	1.32
Лінія пари	428.4	-0.3065	0.0104	-0.3921	-0.0588	-	1.63



Діаграма кипіння системи ацетонітрил – ізобутилметакрилат:  
 ○ – точки лінії рідини (точки кипіння); ◇ – точки лінії пари (точки конденсації);  
 + – точки лінії рідини, одержані тензіметричним методом

**Висновки.** Одержані експериментальні дані рівноваги рідина – пара дозволили побудувати діаграму кипіння системи ацетонітрил – ізобутилметакрилат за атмосферного тиску та розрахувати коефіцієнти поліномів, що описують лінію рідини і лінію пари. Одержана діаграма кипіння дає можливість оптимізувати процеси розділення дослідженої системи, що необхідно для одержання чистих індивідуальних сполук.

1. Пилюгин А. Б. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе метанол-метилакрилат, метанол-акриловая кислота при остаточном давлении 266.6 Гпа / А. Б. Пилюгин, Т. К. Коноплева, Г. Н. Лузянина, В. И. Томащук // Журнал прикладной химии. – 1983. – Т.56. – № 8. – С.1723–1725.
2. Bernd Eck. Modeling of phase equilibria for the evaporative precipitation of methacrylic acid and acetic acid from aqueous solutions/ Bernd Eck, Gerd Maurer // Fluid Phase Equilibria. – V.209. – I.2.– 2003. – P. 281–307.
3. Chein-Hsiun Tu. Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmosphere pressure / Chein-Hsiun Tu, Yuh-Shen Wu, Tzu-Ling Liu // Fluid Phase Equilibria. – 1997. – № 135. – С.97 – 108.
4. Чубаров Г. А. Равновесие жидкость-пар в системах вода-метилакриловая кислота и метилметакрилат-метилакриловая кислота / Г. А. Чубаров, С. М. Данов, Р. В. Ефремов // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т.47. – № 9. – С. 2130–2134.
5. Чубаров Г. А. Равновесие жидкость-пар в бинарных, системах содержащих метакриловую кислоту/ Г. А. Чубаров, С. М. Данов, А. Л. Балашов. – Горьковский политехнический институт. – Горький, 1989. – 9 с. – Деп. В ОНИИТЭХИМ г.Черкассы 10.03.89, № 259-хп89.
6. Фролов А. Ф. Равновесие жидкость-пар в системе метиловый спирт-метилметакрилат / А. Ф. Фролов, М. А. Логинова, О. К. Швецов, Б. Ф. Уставщиков // Журнал физической химии. – 1964. – Т.38. – № 5. – С.1303–1308.
7. Данов С. М. Исследование и расчет равновесия жидкость-пар в

бинарных системах метилметакрилат-примеси/ С. М. Данов, Т. Н. Обмелюхина, Г. А. Чубаров, А. Л. Балашов, А. А. Долгополов // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т.63. – № 3. – С.596–600. 8. Долгополов А. А. Фазовое равновесие между жидкостью и паром в бинарных системах, образованных продуктами синтеза метилметакрилата / А. А. Долгополов, Т. Н. Обмелюхина, С. М. Данов // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т.64. – № 9. – С.1994–1995. 9. Сергеев В. В. Термодинамичні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина-пара в розчинах акрилових сполук: автореф. дис. канд. хім. наук.: спец.02.00.04 / Львів. держ. ун-т. – Львів, 1997. – 16 с. 10. Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие в 2 т. / Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.; ред. Кондратьева М. Н. – М.; Л.: Наука, 1966. 11. Сергеев В. В. Хімічна термодинаміка сполук акрилового ряду: автореф. дис. ... д-ра хім. наук.: спец.02.00.04 / Львівск. нац. ун-т. – Львів, 2013. – 33 с. 12. Термодинамічні властивості кисневмісних органічних сполук / Ю. Я. Ван-Чин-Сян, І. Б. Собечко, В. М. Дібрівний, та інші.– Довідник.– Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2012. – 141 с.

УДК 544.35.038.4

В. В. Сергеев

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ГУСТИНА, НАДЛИШКОВИЙ ОБ’ЄМ І ПАРЦІАЛЬНІ МОЛЬНІ ОБ’ЄМИ РОЗЧИНІВ ІЗОБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ В АЦЕТОНИТРИЛІ І БЕНЗЕНІ

© Сергеев В. В., 2014

Пікнометричним методом визначено концентраційну залежність густини і надлишкового об’єму бінарних систем ізобутилметакрилату з ацетонітрилом та бенzenом за температури 293 К та атмосферного тиску. Розраховано значення надлишкового об’єму та парціальних мольних об’ємів компонентів. Для системи ацетонітрил – ізобутилметакрилат надлишковий об’єм приймає від’ємні значення, а для системи бензен – ізобутилметакрилат – додатні значення.

Ключові слова: розчини, густина, надлишковий об’єм, парціальні мольні об’єми, ізобутилметакрилат, ацетонітрил, бензен.

Density and excess volume of the binary systems of *iso*-buthylmethacrylate with acetonitrile and benzene have been measured as a function of concentrations at 293 K and atmospheric pressure by pycnometric method. The values of excessive and partial molar volumes of the components were calculated. The excess volume for the acetonitrile – *iso*-buthylmethacrylate system receives negative values and for the benzene system – *iso*-buthylmethacrylate – positive values.

Key words: solutions, density, excess volume, partial molar volumes, *iso*-buthylmethacrylate, acetonitrile, benzene.

**Постановка проблеми.** Змішування різних за природою компонентів призводить до утворення розчинів, властивості яких відрізняються від ідеальних. Відхилення від ідеальності можна виразити багатьма термодинамічними функціями, особливо добре це демонструють надлишкові функції. Надлишкові термодинамічні функції змішування – це різниця між функціями