

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 АЦЕТОНІТРИЛІ 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

ідеального та реального розчинів, вони є зручними для опису міжмолекулярних взаємодій. Зокрема вони відображають взаємодії що мають місце між однорідними та різнорідними молекулами в розчині. Наприклад, додатне значення надлишкового об'єму показує на ефект вставки, тобто утворення менш компактної суміші.

Аналіз останніх публікацій та досліджень. Ця робота є частиною наших досліджень з вивчення характеристик міжмолекулярних взаємодій між розчинниками та промисловими мономерами, зокрема впливу розчинника на досліджені системи. Естери метакрилової кислоти, ацетонітрил та бензен – речовини, що використовують у великих об'ємах під час виробництва полімерів.

Естери також цікаві тим, що містять карбоксильну групу і подвійний зв'язок в π -положенні, тому властивості розчинів естерів метакрилової кислоти становлять інтерес для багатьох дослідників. Састрі і Дейв [1, 2] визначали надлишкові об'єми і діелектричні характеристики п'ятнадцяти бінарних сумішей алкіл- (метил-, етил-, і бутил-) метакрилату з гексаном, гептаном, чотирехлористим вуглецем, хлорбенzenом, і о-дихлорхлорбенzenом при 308 К і визначили, що для аліфатичних вуглеводнів визначені величини залежали від дисперсійних взаємодій, з хлорвмісними розчинниками визначальними факторами були специфічні взаємодії (типу O-Cl та π - π). У роботі Састрі і Валанда [3] також визначали надлишковий об'єм сумішей алкіл- (метил-, етил-, і бутил-) акрилатів в деяких спиртах при 298 і 308 К, та визначили, що всі значення є додатними. Ці результати були пояснені на основі неспецифічних взаємодій між компонентами. Джордж, Састрі та інші [4] визначили надлишковий об'єм метилметакрилату з бенzenом, толуеном, п-ксилолом, циклогексаном, аліфатичними етерами (діетил, діізопропіл, дибутил) за температури 298 і 308 К та визначили, що за винятком системи з толуеном всі досліджені системи мають додатні значення надлишкових об'ємів.

Разом з тим в доступній нам літературі ми не знайшли даних з визначення надлишкового об'єму для бінарних систем ізобутилметакрилату (ІБМК) з ацетонітрилом та бенzenом, тому виконані дослідження є актуальними.

Експериментальна частина. У проведених дослідженнях були використані вихідні речовини, виготовлені MERCK (Germany). Реагенти додатково очищали перегонкою, а бензен ще і перекристалізацією. Індивідуальність речовин підтверджували значеннями густини та показника заломлення. Вміст домішок визначався хроматографічно і не перевищував 0,2 мас%. Визначені нами та літературні значення густини і показника заломлення наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості та чистота компонентів досліджених розчинів

Компонент	M, г/моль	n_D^{20}		ρ , г/см ³		Вміст основ. комп, мас %
		літерат.	визначене	літерат.	визначене	
Ацетонітрил	41.0524	1.3437[5]	1.3441	0.7828[5]	0.7821	99.8
Бензен	78.1134	1.5011[5]	1.5011	0.8790[5]	0.8787	99.9
ізобутилметакрилат	142.1974	1.4199[6]	1.4197	0.8857[6]	0.8865	99.9

Всі рідини перед проведенням дослідів були доведені до кипіння для видалення розчиненого повітря. Розчини різних концентрацій готували ваговим методом в ємностях об'ємом 15 см³, з гумовими корками для запобігання випаровуванню, точність зважування розчинів становила $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Для мінімізації похибки визначення концентрації менш летучий компонент (ізобутилметакрилат) вносили в ємність першим. Для запобігання контакту між зразками та гумовим корком кожен компонент вносили за допомогою шприцу; суміші обережно перемішували, взірці для вимірювання густини також відбирали за допомогою шприцу.

Густина чистих компонентів і сумішей була визначена за допомогою пікнометрів об'ємом 10см^3 , попередньо відкаліброваних бідистильованою водою при 4°C . Пікнометри розташовували вертикально в термостаті з електронними керуваннями температури, точність вимірювання температури становила $\pm 0.1\text{K}$.

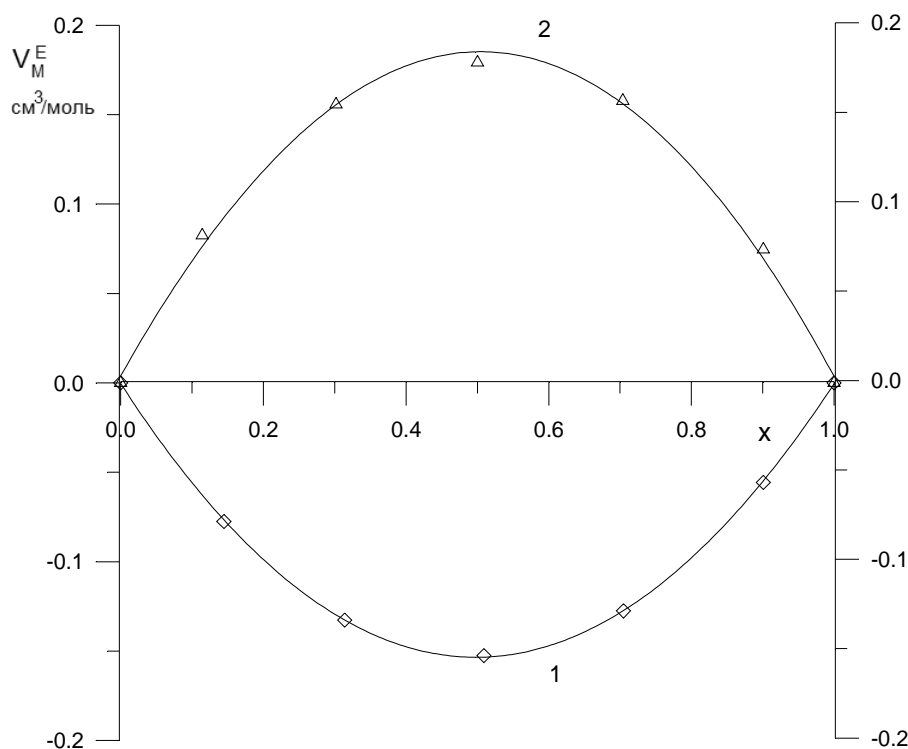
Результати і обговорення. Густину для кожної системи вимірювали у всьому діапазоні концентрацій ($0 < x_1 < 1$).

Надлишкові об'єми V_m^E для досліджених розчинів з мольною часткою x_1 розраховані за допомогою густин чистих компонентів та їх сумішей згідно з рівнянням [7]:

$$V_m^E = [x_1 M_1 + x_2 M_2] / \rho - [x_1 M_1 / \rho_1 + x_2 M_2 / \rho_2], \quad (1)$$

де ρ , ρ_1 , і ρ_2 – густини розчинів та компонентів відповідно 1 і 2; M_1 і M_2 – молекулярні маси чистих компонентів.

Відповідні значення густини і надлишкового об'єму наведені в табл. 2. Концентраційну залежність надлишкового мольного об'єму зображено на рисунку.



Надлишкові об'єми для досліджених систем:
1 – Ацетонітрил – ІБМК; 2 – Бензен – ІБМК

Таблиця 2

Густина і надлишковий об'єм для досліджених систем за 293 К

x_1	ρ , г/см ³	V_m^E , см ³ /моль	x_1	ρ , г/см ³	V_m^E , см ³ /моль
Ацетонітрил – ІБМК			Бензен – ІБМК		
0.0000	0.8865	0.0000	0.0000	0.8865	0.0000
0.1446	0.8815	-0.0775	0.1141	0.8855	0.0826
0.3141	0.8738	-0.1326	0.3019	0.8840	0.1557
0.5090	0.8613	-0.1526	0.5000	0.8825	0.1792
0.7049	0.8420	-0.1275	0.7042	0.8808	0.1578
0.9009	0.8091	-0.0557	0.9007	0.8793	0.0746
1.0000	0.7821	0.0000	1.0000	0.8787	0.0000

Значення надлишкових об'ємів для досліджених систем були апроксимовані поліномами вигляду [8]:

$$V_m^E = x_1 x_2 (A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3). \quad (2)$$

Стандартна дисперсія S між експериментальними значеннями та значеннями, розрахованими за поліномом, була розрахована як:

$$S = \left[\rho (V_{i, \text{exp}}^E - V_{i, \text{calc}}^E)^2 / (N-1) \right]^{1/2} \quad (3)$$

Функція $V_m^E/x_1 x_2$ надзвичайно чутлива до експериментальних похибок, особливо для концентрацій, близьких до нуля або одиниці і допомагає виявляти можливі похибки та перевірити якість експериментальних даних для кожної дослідженої системи. Значення коефіцієнтів поліномів і відповідні величини стандартних дисперсій експериментальних даних наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Коефіцієнти поліномів концентраційної залежності досліджених систем

Система	A_0	A_1	A_2	A_3	$S \cdot 10^4$
Ацетонітрил – ІБМК	-0.6404	0.1105	-0.0998	-0.0026	1.32
Бензен – ІБМК	0.9004	-0.8497	1.1099	-0.2753	11.6

Визначені величини мольних об'ємів дали змогу розрахувати парціальні мольні об'єми компонентів розчинів. Парціальні мольні об'єми компонентів для бінарних систем розраховані з використанням таких залежностей [9]:

$$V_{m1} = V_m + x_2 (dV_m/dx_1) \quad (4)$$

$$V_{m2} = V_m - x_1 (dV_m/dx_1) \quad (5)$$

Розраховані значення парціальних мольних об'ємів компонентів досліджених систем наведені у табл. 4.

Таблиця 4

Мольні та парціальні мольні об'єми компонентів досліджених систем

x_1	V_m см ³ /моль	V_{m1} см ³ /моль	V_{m2} см ³ /моль	x_1	V_m см ³ /моль	V_{m1} см ³ /моль	V_{m2} см ³ /моль
Ацетонітрил – ІБМК				Бензен – ІБМК			
0.00	160.32	56.14	160.32	0.00	160.33	93.91	160.33
0.10	149.60	55.71	160.03	0.10	153.37	93.22	160.05
0.20	138.86	55.29	159.75	0.20	146.37	92.57	159.82
0.30	128.10	54.88	159.49	0.30	139.32	91.95	159.62
0.40	117.34	54.49	159.24	0.40	132.23	91.38	159.47
0.50	106.55	54.11	159.00	0.50	125.10	90.85	159.35
0.60	95.76	53.74	158.78	0.60	117.93	90.37	159.28
0.70	84.95	53.39	158.57	0.70	110.72	89.92	159.25
0.80	74.12	53.06	158.38	0.80	103.47	89.52	159.27
0.90	63.28	52.73	158.20	0.90	96.17	89.15	159.32
1.00	52.43	52.43	158.04	1.00	88.83	88.83	159.41

Висновки. Величина і знак надлишкового об'єму відображають типи взаємодій, що мають місце в суміші. Для всіх досліджених систем концентраційна залежність надлишкового об'єму має вигляд симетричної параболи, максимум якої відповідає еквімолекулярному розчину, це свідчить про те, що асоціації молекул у цих системах або відсутні, або відповідають еквімолекулярному складу.

Додатна величина надлишкового об'єму для системи бензен – ізобутилметакрилат вказує на те, що розчини порівняно з чистими компонентами являють собою менш компактні структури. Максимальне значення надлишкового об'єму для цієї системи відповідає еквімолекулярному складу і дорівнює $0.18 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Система ацетонітрил – ізобутилметакрилат характеризується від'ємними значеннями надлишкового мольного об'єму у всьому дослідженому діапазоні. Найбільше за абсолютним значенням величина надлишкового об'єму також відповідає еквімолярному складу і дорівнює $-0.15 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Від'ємні значення надлишкового мольного об'єму можна пояснити компактнішою упаковкою молекул у цій системі, що пов'язано з тим, що молекули компонентів є полярними, мають великі дипольні моменти (ацетонітрил -3.94 , ІБМК -2.34), наслідком чого є відчутні дипольні взаємодії між різнорідними молекулами в розчині.

1. Sastry N. V. *Thermodynamics of Acrylic Esters Containing Binary Liquid Mixtures. Excess Volumes and Isentropic Compressibilities of Alkyl Methacrylates + n-Hexane, + n-Heptane, + Carbon Tetrachloride, + Chlorobenzene, and o-Dichlorobenzene at 303.15 K* / N. V. Sastry and P. N. Dave // *International Journal of Thermophysics*. – 1996. – V.17. – № 6. – P.1289–1304. 2. Sastry N. V. *Thermodynamics of acrylic ester-organic solvent mixtures. V. viscosities and excess viscosities of alkyl acrylates-1-alcohol binary mixtures at 298.15 and 308.15 K* / N. V. Sastry and M. K. Valand // *International Journal of Thermophysics*. – 1997. – V. 18. – № 6. – P.1387–1404. 3. Sastry N. V. *Volumetric Behaviour of Acrylic Esters (Methyl-, Ethyl-, and Butyl Acrylate) + 1-Alcohol (Heptanol, Octanol, Decanol and Dodecanol) at 298.15 K and 308.15K* / N. V. Sastry and M. K. Valand // *Physics & Chemistry of Liquids*. – 2000. – V.38 – P.61–72. 4. John George. *Excess molar enthalpies and excess molar volumes of methyl methacrylate + benzene, + toluene, + p-xylene, + cyclohexane and + aliphatic diethers (diethyl, diisopropyl and dibutyl)* / John George, N. V. Sastry, D.H. L. Prasad // *Fluid Phase Equilibria*. – V.214. – 2003. – P.39–51. 5. Справочник химика / Под общ. ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1966. Т. 2. – 448 с. 6. Химический энциклопедический словарь / Глав. ред. Кнунянц И. Л., М. Сов.энциклопедия. 1983-792с. 7. J Jaime Wisniak. *Densities and derived thermodynamic properties of the binary systems of 1,1-dimethylethyl methyl ether with allyl methacrylate, butyl methacrylate, methacrylic acid, and vinyl acetate at T = (298.15 and 308.15) K* / Jaime Wisniak, Rene D. Peralta, Ramiro Infante, Gladis Cortez // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – V.37. – 2005. – P.729–736. 8. Peralta R. D. *Densities, Excess Volumes, and Partial Molar Volumes of m-Xylene+Ethyl Acrylate, +Butyl Acrylate, +Methyl Methacrylate, and +Styrene at 298.15 K* / R. D. Peralta, R. Infante, G. Cortez, G. Cadenas and J. Wisniak // *International Journal of Thermophysics*. – 2003. – V. 24. – № 4. – P. 1061–1071. 9. H. C. Van Ness, M. M. Abbott. *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions*, McGraw-Hill, New York, 1982.