

ЕНТАЛЬПІІ ЗМІШУВАННЯ ІЗОБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ДЕЯКИМИ ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

Національний університет “Львівська політехніка”

Калориметричним методом визначені ентальпії змішування бінарних систем, утворених ізобутилметакрилатом з гексаном, бенzenом, ацетонітрилом, 1,2-дихлоретаном і оцтовою кислотою при 293 К та атмосферному тиску.

Метакрилова кислота і її ефіри — важливі промислові хімічні речовини, які використовують для виробництва великої кількості різних полімерів. Властивостям розчинів ефірів кислот акрилового ряду присвячена велика кількість опублікованих робіт. Джордж та ін. [1] визначили значення теплоти змішування і надлишкові об'єми метилметакрилату з бенzenом, толуолом, п-ксилолом, циклогексаном і етерами. У роботах Перлата та ін. [2–6] визначені надлишкові об'єми для розчинів метилметакрилату, етил- і бутил — акрилатів в стиролі, м-ксилолі, бензені і 1,4-диоксані. Вишняк та ін. [7,8] визначили густину і надлишковий об'єм для ефірів метакрилової кислоти в етерах і толуолі. У роботах Састрі [9,10] визначені надлишковий об'єм і в'язкість для естерів акрилової і метакрилової кислот.

В той же час, публікації, присвячені прямому калориметричному визначенню теплот змішування ізобутилметакрилату (іБМК) з органічними розчинниками, відсутні.

Експериментальна частина

Вихідні речовини, які використовували для визначення ентальпій змішування, вироблені MERC (Німеччина) і додатково очищені багатократною перегонкою, а бензен і оцтова кислота, крім того — перекристалізацією. Речовини додатково ідентифікували за значеннями показника заломлення

n_D^{20} і густини d_4^{20} , а чистоту речовин визначали хроматографічно. Визначені нами значення показників заломлення, густини речовин і вміст основного компонента, а також літературні дані наведені у табл. 1.

Теплоту змішування визначали на диференційному мікрокалориметрі МІД-200 з використанням ампульної методики. Комірка для змішування і бойок були виготовлені із скла, а ущільнююча прокладка з тефлону. Об'єм комірки, в якій відбувалося змішування, складав 15,870 см³. Один з компонентів суміші заливали безпосередньо в комірку, а другий запаювали в скляну ампулу. Комірку і ампулу до і після заповнення речовиною зважували з точністю 5·10⁻⁵ г. Потім заповнену комірку з ампулою завантажували в мікрокалориметр, який термостатували з точністю 0,1 К при температурі 293 К. Після встановлення теплової рівноваги в системі ампулу розбивали за допомогою скляного бойка. Потужність теплового потоку між комірками мікрокалориметра фіксували вольтметром, з точністю 1 мкВ, що відповідало 8·10⁻⁶ Вт. Після кожного експерименту калориметр калібрували за допомогою внутрішньої системи калібрування.

Для зменшення значення теплоти, яка виділяється в результаті часткової конденсації компонента, що знаходиться безпосередньо в комірці і

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики компонентів досліджених розчинів

Речовина	n_D^{20}		d_4^{20} , г/см ³		Вміст основного компонента, мас.%
	літературне	дослід зразка	літературне	дослід зразка	
Ацетонітрил	1,3437 [12]	1,3441	0,7828 [12]	0,7824	99,8
Бензен	1,5011 [12]	1,5009	0,8790 [12]	0,8787	99,9
Ізобутилметакрилат	1,4192 [13]	1,4197	0,8857 [13]	0,8854	99,8
Гексан	1,3750 [12]	1,3751	0,6594 [12]	0,6593	99,9
1,2-Дихлоретан	1,4448 [13]	1,4445	1,2530 [13]	1,2533	99,8
Оцтова кислота	1,3720 [12]	1,3716	1,0491 [12]	1,0491	99,9

теплоти, яка поглинається при випаровуванні компонента з розбитої ампули, в ампулу заливали компонент з меншим тиском пари, в нашому випадку – ізобутилметакрилат.

Для перевірки надійності наданої методики здійснили серію експериментів з визначення ентальпії змішування еквімолекулярного розчину бензен–гексан. Отримане значення $884,3 \pm 3,4$ Дж/моль не відрізняється від опублікованого в [11] значення $883,4$ Дж/моль більш ніж на помилку експерименту.

Результати та їх обговорення

У табл. 2 наведені ентальпії змішування розчинів ΔH_{293} , кількість теплоти що виділилася в ході експерименту Q ; маси естеру – m_e ; розчинника – m_p і мольна частка N_p більш легколеткого компонента розчину, в даному випадку – розчинника (у табл. 2 вказаний першим).

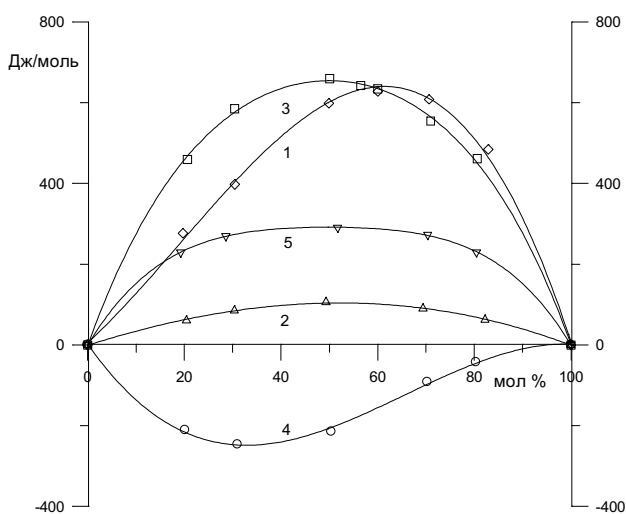
На рисунку надані криві залежності ентальпії змішування для досліджених розчинів від концентрації розчинника. Для систем бензен–іБМК,

Таблиця 2

Експериментальні дані визначення теплоти змішування розчинів ізобутилметакрилату

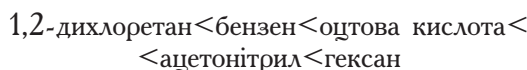
m_e , г	m_p , г	N_p , мол.%	Q , Дж	ΔH_{293} , Дж/моль
Ацетонітрил–іБМК				
4,95615	0,35150	19,72	12,015	276,7
4,05680	0,51235	30,43	16,631	405,5
4,21795	1,21335	49,91	35,153	593,6
2,13690	0,92625	60,02	23,606	628,0
2,61580	1,81570	70,63	38,105	608,5
1,61585	2,25870	82,88	32,158	484,4
Гексан–іБМК				
4,78950	0,75460	20,63	19,499	459,5
3,72545	0,98560	30,39	22,036	585,5
1,92025	1,16760	50,08	17,856	660,0
1,68585	1,32695	56,50	17,517	642,7
2,10725	1,91730	60,02	23,515	634,4
1,45680	2,15845	70,97	19,768	560,1
1,25615	3,15685	80,57	20,986	461,6
1,2-Дихлоретан–іБМК				
4,58970	0,80475	20,12	-8,514	-210,7
2,70870	0,84880	31,05	-6,797	-246,0
2,57810	1,82640	50,44	-7,671	-209,7
1,15670	1,90455	70,29	-2,925	-106,8
1,05485	3,00570	80,37	-1,999	-52,9
Бензен–іБМК				
4,70055	0,66235	20,41	1,122	27,0
4,12585	0,98756	30,35	1,467	35,2
1,70042	0,96040	50,69	1,013	41,8
2,00570	2,49855	69,40	1,656	35,9
1,00555	2,55150	82,20	1,000	25,2
Оцтова кислота–іБМК				
5,00015	0,50185	19,21	9,986	229,4
4,14500	0,70000	28,57	11,006	269,7
2,25645	1,02055	51,72	9,552	290,6
1,56875	1,57150	70,35	10,157	273,0
1,15540	2,00585	80,44	9,545	229,8

оцтова кислота–іБМК та гексан–іБМК концентраційна залежність теплоти змішування є симетричною параболою з максимумом, що відповідає еквімолекулярному складу. Тому можна припустити, що у цих системах асоціація молекул або відсутня або відповідає еквімолекулярному складу[2]. Для системи ацетонітрил–іБМК максимум кривої концентраційної залежності теплоти змішування відповідає 60 мол.% розчинника, а для системи 1,2-дихлоретан іБМК максимум відповідає 33 мол.%. Концентрації розчинів, що відповідають максимумам на кривих концентраційної залежності теплоти змішування для досліджених систем, вказують на можливі асоціації молекул в цих системах.



РКонцентраційна залежність теплоти змішування (Дж/моль) розчинів ізобутилметакрилату при 293 К в органічних розчинниках: 1 – ацетонітрил; 2 – бензен; 3 – гексан; 4 – 1,2 – дихлоретан; 5 – оцтова кислота

В порядку збільшення теплоти змішування еквімолекулярного розчину розчинники можна розташувати в ряд:



Знак і величина теплоти змішування визначається балансом енергій міжмолекулярної взаємодії молекул в розчині і в чистих компонентах. Для досліджених систем теплота змішування набуває негативних значень для системи 1,2-дихлоретан–іБМК і позитивні для систем з бензеном, гексаном, ацетонітрилом і оцтовою кислотою.

Ацетонітрил та оцтова кислота мають дуже полярні молекули здатні до сильної електростатичної взаємодії з молекулами ізобутилметакрилату, тому значення їх теплоти змішування випадають із загальної залежності.

Негативне значення теплоти змішування ізобутилметакрилату з 1,2-дихлоретан можна пояс-

нити досить сильною взаємодією атома вуглецю карбонільної групи, що має електрофільні властивості, з атомами хлору молекули 1,2-дихлоретану. Подібна, але слабкіша взаємодія відбувається між атомом вуглецю карбонільної групи і ρ -електронами бензену. Гексан як речовина неполярна здатен тільки до дисперсійних взаємодій.

У ряду 1,2-дихлоретан-бензен-гексан полярність розчинника зменшується, а значення теплоти змішування з ізобутилметакрилатом збільшується. Тобто можна зробити висновок, що для цих трьох систем із зменшенням полярності розчинника інтенсивність міжмолекулярної взаємодії між молекулами розчинника і молекулами ізобутилметакрилату зменшується, в наслідок чого збільшується тепловий ефект утворення розчину.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. George J., Sastry N.V., Prasad D.H.L. Excess molar enthalpies and excess molar volumes of methyl methacrylate + benzene, + toluene, + p -xylene, + cyclohexane and + aliphatic diethers (diethyl, diisopropyl and dibutyl) // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. – Vol.214. – P.39-51.
2. *Densities, Excess Volumes, and Partial Molar Volumes of m-Xylene+Ethyl Acrylate, +Butyl Acrylate, +Methyl Methacrylate, and +Styrene at 298.15 K* / Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Cadenas G., Wisniak J. // *Int. journal of thermophysics*. – 2003. – Vol.24. – № 4. – P.1061-1071.
3. *Densities and excess volumes of benzene with ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, and styrene at 298.15 K* / Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Cadenas G., Wisniak J. // *Thermochimica acta*. – 2003. – Vol.398. – № 1-2. – P.39-46.
4. *Densities and excess volumes of binary mixtures of 1,4-dioxane with either ethyl acrylate, or butyl acrylate, or methyl methacrylate, or styrene at T = 298.15 K* / Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Cadenas G., Wisniak J. // *The journal of chemical thermodynamics*. – 2003. – Vol.35. – № 2. – P.239-250.
5. *Excess Molar and Partial Volumes of 2,2'-Oxybis[Propane] + Ethyl Acrylate, Butyl Acrylate, Methyl Methacrylate, and Styrene at 298.15 K* / Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Cadenas G., Wisniak J. // *Physics and chemistry of liquids*. – 2003. – Vol.41. – № 4. – P.371-382.
6. *Density, Excess Volumes, and Partial Volumes of the Binary Systems of Dimethyl Sulfoxide + Ethyl Acrylate, Butyl Acrylate, Methyl Methacrylate, and Styrene at 298.15 K* / R.D. Peralta, R. Infante, G. Cortez, J. Wisniak. // *J. Solution Chem*. – 2004. – Vol.33. – № 4. – P.339-349.
7. *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* / J. Wisniak, R.D. Peralta, Ramiro Infante, G. Cortez // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2005. – Vol.37. – P.729-736.
8. J. Wisniak, G. Cortez, Renñ D. Peralta, R. Infante, L. E. Elizalde. Some Thermodynamic Properties of the Binary Systems of Toluene with Butyl Methacrylate, Allyl Methacrylate, Methacrylic Acid and Vinyl Acetate at 20, 30 and 40 °C/ *Journal Solution Chem* -2007, V 36: 997–1022
9. Sastry N.V., Dave P.N. Thermodynamics of Acrylic Esters Containing Binary Liquid Mixtures. I. Excess Volumes and Isentropic Compressibilities of Alkyl Methacrylates +n-Hexane, +n-Heptane, +Carbon Tetrachloride, +Chlorobenzene, and o-Dichlorobenzene at 303.15 K // *Int. journal of thermophysics*. – 1996. – Vol.17. – № 6. – P.1289-1304.
10. Sastry N.V., Dave P.N. Thermodynamics of Acrylic Ester-Organic Solvent Mixtures. Viscosities and Excess Viscosities of Alkyl Acrylates-1-Alcohol Binary Mixtures at 298.15 and 308.15 K // *Int. journal of thermophysics*. – 1997. – Vol.18. – № 6. – P.1387-1404.
11. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. – Л.: Химия, 1970. – 256 с.
12. *Справочник химика* / Ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1966. – Т.2. – 448 с.
13. *Химический энциклопедический словарь* / Ред. Кнунянц И.Л. – М. Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с.

Надійшла до редакції 13.12.2011