

В.В. Сергеев

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ АЦЕТОНИТРИЛ–МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Національний університет «Львівська політехніка»

Статичним тензиметричним методом виміряно тиск насиченої пари над розчинами метилметакрилату в ацетонітрилі у температурному інтервалі 293–350 К. За даними температурної залежності тиску насиченої пари розраховано склад рівноважних фаз і коефіцієнти активності компонентів. За температурною та концентраційною залежністю коефіцієнтів активності розраховані надлишкові термодинамічні функції змішування досліджених розчинів ( $H^E$ ,  $G^E$ ,  $S^E$ ).

Кислоти акрилового ряду та їх естери є перспективною сировиною для виробництва полімерів з широким спектром властивостей. Термодинамічні властивості індивідуальних речовин цього класу вивчені достатньо детально [1–3]. Вивченню рівноваги рідина–пара для розчинів акрилових кислот та їх естерів також присвячено багато робіт. Більшість робіт [4–12] приділяє увагу рівновазі рідина–пара для розчинів акрилової та метакрилової кислот і їх естерів в ізобарних умовах за атмосферного тиску. На основі експериментальних даних автори розраховували параметри одної з моделей локального складу (рівняння Вільсона [13], рівняння NRTL [14] та рівняння UNIQUAC [15]). Використовуючи ці рівняння можна розраховувати параметри рівноваги рідина – пара при інших значеннях тиску.

Дослідження рівноваги рідина–пара може дати всю необхідну інформацію про поведінку компонентів розчину В наданій роботі розраховані надлишкові термодинамічні функції змішування на основі температурної залежності тиску насиченої пари над розчином метилметакрилату у ацетонітрилі. Розрахунок термодинамічних функцій змішування на основі даних рівноваги рідина–пара виконували згідно з рекомендаціями Белоусова і Морачевського [16]. За допомогою отриманих нами даних можна безпосередньо розраховувати склад рівноважних фаз для досліджених систем в дослідженому інтервалі тисків і температур.

**Експериментальна частина**

Використані в дослідженнях речовини є товарними зірцями виготовленими MERCK (Німеччина). Речовини додатково очищалися багаторазовим перегананням. Індивідуальність вихідних речовин підтверджена визначенням їх температури кипіння, показника заломлення та густини. Чистота речовин визначалася хрома-

тографічно, вміст домішок складав не більше ніж 0,2 мас. %.

Використаний нами статичний метод полягає у вимірюванні тиску пари над розчинами при різних значеннях температури [17]. Похибка вимірювання тиску складала 65 Па, температури  $\pm 0,1$  К. Для перевірки надійності роботи експериментальної установки ми виконали серію дослідів з визначення тиску пари гексану і гептану. Одержані дані відрізнялися від літературних [18] не більше ніж на похибку експерименту.

**Результати та їх обговорення**

Для дослідженої системи попередньо готували низку розчинів в діапазоні концентрацій від 10 до 90 мол. %. Для попередження можливої полімеризації метилметакрилату в розчині додавали інгібітор – гідрокінон, в кількості не більше ніж 0,2 мас. %, що не могло вплинути на результати вимірювань. Концентрацію розчинів визначали по завершенню експерименту за їх показником заломлення. Дані температурної залежності тиску насиченої пари над розчинами та їх концентрація наведені у табл. 1. Концентрація показує вміст більш легко леткого компонента розчину, в даному випадку – ацетонітрилу.

Для опису температурної залежності тиску насиченої пари над розчинами та індивідуальними сполуками [1,19] використали рівняння Антуана:

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

Коефіцієнти рівняння, дисперсія експериментальних значень та температурний інтервал наведені в табл. 2.

Температурна залежність тиску насиченої пари

T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа
10,2 мол.%		27,7 мол.%		48,4 мол.%		70,0 мол.%		89,9 мол.%	
293,6	5,40	293,9	7,16	293,6	8,00	292,9	8,54	292,9	9,19
302,7	8,74	302,9	11,13	304,0	13,36	303,6	14,32	303,9	15,38
313,7	14,64	313,8	18,09	313,8	20,58	315,2	23,62	313,9	23,51
325,1	23,53	313,5	17,86	324,4	31,37	325,0	34,74	325,0	36,15
333,6	32,90	323,4	26,77	334,1	45,13	334,8	50,02	334,8	51,90
343,8	47,81	333,9	39,84	344,6	65,32	342,6	65,78	343,9	71,19
350,3	59,88	333,6	39,41	350,8	80,39	350,5	85,55	350,3	87,67
		344,4	58,06						
		350,8	72,00						

Таблица 2 Коефіцієнти рівняння Антуана Гіббса розраховували за допомогою коефіцієнтів активності компонентів:

x, мол. %	A	B	C	T, K	S <sub>n</sub> , кПа
0,0	10,38355	1945,56	-7,569	312-362	-
10,2	8,56039	994,026	-87,60	295-350	0,12
27,7	8,98247	1203,46	-59,12	295-350	0,15
48,4	8,82193	1104,35	-68,94	295-350	0,16
70,0	8,97498	1176,87	-59,45	295-350	0,10
89,9	9,21203	1314,42	-42,40	295-350	0,13
100,0	9,28443	1355,37	-37,85	288-362	-

На отриманих температурних залежностях тиску насиченої пари зробили ізотермічні перерізи для одержання концентраційної залежності тиску пари. Отримані значення апроксимували степеневими поліномами. Степінь поліному вибирали виходячи зі значення середньо квадратичного відхилення між поліномом та експериментальними точками. Рахували якщо середньо-квадратичне відхилення співмірне з похибкою експерименту то поліном добре описує експериментальні значення. Далі, розраховували парціальні тиски компонентів розчину ( $p_1$  і  $p_2$ ) за рівнянням Дюгема-Маргулеса [17,19], припускаючи, що газова фаза близька до ідеальної. Рівняння Дюгема-Маргулеса розв'язували методом Рунге інтегруючи в напрямі збільшення тиску.

Розраховані значення парціальних тисків компонентів дозволили розрахувати склад газової фази та коефіцієнти активності компонентів у температурному діапазоні від 300 до 340 К. В табл. 3 наведено склад рідкої (x) та газової фаз (y), парціальні тиски ( $p_1$ ,  $p_2$ ) та коефіцієнти активності компонентів ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ) для максимальної та мінімальної температур.

Для опису властивостей неідеальних розчинів ми використали надлишкові термодинамічні функції змішування, які розраховували як різницю між функціями змішування даного розчину та ідеального. Надлишкову енергію

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

Ентальпію змішування наших систем розраховували використавши значення коефіцієнтів активності компонентів при різних температурах:

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

Отримані значення дали можливість роз-

Таблица 3

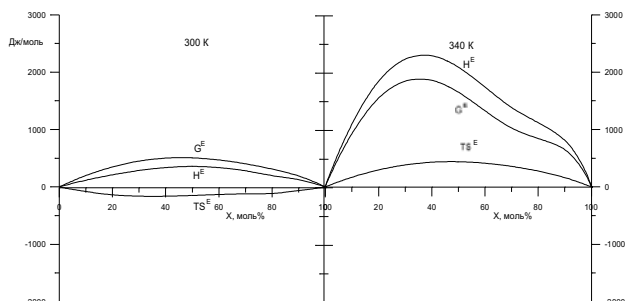
Парціальні тиски, склад рівноважних фаз і коефіцієнти активності системи ацетонітрил-метилметакрилат

x	y	p <sub>1</sub>	p <sub>2</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
мол, %		кПа			
300 K					
0,0	0,00	0,00	5,38	-	1,0000
10,0	35,08	2,64	4,89	2,0367	1,0090
20,0	49,99	4,48	4,48	1,7235	1,0392
30,0	58,38	5,78	4,12	1,4826	1,0927
40,0	64,21	6,79	3,78	1,3054	1,1701
50,0	69,25	7,69	3,41	1,1834	1,2674
60,0	74,49	8,64	2,96	1,1079	1,3727
70,0	80,31	9,7	2,38	1,0667	1,4713
80,0	86,45	10,84	1,7	1,0425	1,5766
90,0	92,38	11,9	0,98	1,0178	1,8220
100,0	100,00	13,00	0,00	1,0000	-
340 K					
0,0	0,00	0,00	33,96	-	1,0000
10,0	25,7	10,67	30,86	1,7015	1,0067
20,0	40,27	18,9	28,03	1,5057	1,0287
30,0	50,03	25,45	25,43	1,3512	1,0664
40,0	57,52	30,99	22,89	1,2336	1,1199
50,0	64,08	36,07	20,21	1,1488	1,1868
60,0	70,51	41,13	17,2	1,0916	1,2627
70,0	77,15	46,39	13,74	1,0554	1,3439
80,0	84,03	51,76	9,84	1,0305	1,4441
90,0	91,13	57,05	5,55	1,0096	1,6285
100,0	100,00	62,88	0,00	1,0000	-

рахувати ентропійну складову процесу змішування:

$$T\Delta S^E = \Delta H^E - \Delta G^E.$$

Розраховані значення термодинамічних функцій змішування надані на рисунку.



Концентраційна залежність надлишкових функцій змішування системи ацетонітрил–метилметакрилат

### Висновки

Досліджена система (в межах дослідженого діапазону концентрацій і температур) характеризується додатними значеннями надлишкової енергії Гіббса, що свідчить про додатне відхилення від закону Рауля. Теплота змішування також приймає додатні значення, що говорить про ендотермічний ефект процесу утворення розчинів. Зі збільшенням температури тепловий ефект змішування зростає, що свідчить про додатне значення зміни теплоємності при утворенні дослідженої бінарної системи.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Термодинамические свойства некоторых кислот и альдегидов акрилового ряда / Ван-Чин-Сян Ю.Я., Сергеев В.В., Кочубей В.В. и др. // Журн. физ. химии. – 1996. – Т.70. – № 11. – С.1932-1937.
2. Визначення невідомих групових внесків в ентальпію випаровування ненасичених альдегідів, кислот та естерів акрилового ряду / Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В., Раєвський Ю.А., Сергеев В.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 1. – С.55-58.
3. Визначення невідомих групових внесків в ентальпію утворення ненасичених альдегідів, кислот та естерів акрилового ряду у конденсованому стані / Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В., Раєвський Ю.А., Сергеев В.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С.28-31.
4. Фазовое равновесие жидкость–пар в системе метанол–метилакрилат, метанол–акриловая кислота при остаточном давлении 266.6ГПа / А.Б. Пилюгин, Т.К. Коноплева, Г.Н. Лузянина, В.И. Томашук // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т.56. – № 8. – С.1723-1725.
5. Bernd Es, Gerd Maurer. Modeling of phase equilibria for the evaporative precipitation of methacrylic acid and acetic acid from aqueous solutions // Fluid Phase Equilibria. – Vol.209. – I.2. – 2003. – P.281-307.
6. Chein-Hsiun Tu, Yuh-Shen Wu, Tzu-Ling Liu. Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmosphere pressure // Fluid Phase Equilibria. – 1997. – № 135. – С.97-108.
7. Чубаров Г.А., Данов С.М., Балашов А.Л. Равновесие жидкость–пар в бинарных, системах содержащих метакриловую кислоту. – Горьковский политехнический институт. – Горький, 1989. – 9 с. – Деп. В ОНИИТЭХИМ г. Черкасы. – 10.03.89, № 259–хп89.
8. Чубаров Г.А., Данов С.М., Ефремов Р.В. Равновесие жидкость–пар в системах вода–метилакриловая кислота и метилметакрилат–метилакриловая кислота // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т.47. – № 9. – С.2130-2134.
9. Чубаров Г.А., Данов С.М., Лозутов Г.В. Равновесие жидкость–пар и жидкость–жидкость в системе ацетон–метилметакрилат–вода // Журн. прикл. химии. – 1979. – Т.52. – № 5. – С.1082-1086.
10. Равновесие жидкость–пар в системе метиловый спирт–метилметакрилат / А.Ф. Фролов, М.А. Логинова, О.К. Швецов, Б.Ф. Уставщиков // Журн. физ. химии. – 1964. – Т.38. – № 5. – С.1303-1308.
11. Исследование и расчет равновесия жидкость–пар в бинарных системах метилметакрилат–примеси / Данов С.М., Обмелюхина Т.Н., Чубаров Г.А., Балашов А.Л., Долгополов А.А. // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т.63. – № 3. – С.596-600.
12. Долгополов А.А., Обмелюхина Т.Н., Данов С.М. Фазовое равновесие между жидкостью и паром в бинарных системах, образованных продуктами синтеза метилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т.64. – № 9. – С.1994-1995.
13. Wilson G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XIII. The System Water-Butyl Glycol from 5 to 85 // Journal of American Chemical Society. – 1964. – Vol.86. – № 2. – P.135-144.
14. Renon H., Prausnitz J.M. Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary System with Dibutyl Ketone, Dimethyl Sulfoxide, n-Hexane and 1-Hexene // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 1968. – № 2. – P.220-225.
15. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible System // American Institute of Chemical Engineers Journal. – 1975. – Vol.21. – № 1. – P.116-128.
16. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. – Л.: Химия, 1970. – 256 с.
17. Serheyev V., Kos Yu., Van-Chin-Syan Yu. Thermodynamic Properties of Solutions of the Acrylic Acid in 1,2-Dichloroethane and Acetic acid // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – Vol.5. – № 2. – P.123-127.
18. Boublik T., Fried V., Hala E. The Vapour pressure of pure substances. – Amsterdam etc.: Elsevier, 1973. – 626 p.
19. Морачевский А.Г. Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.

Надійшла до редакції 19.03.2014

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY SYSTEM ACETONITRILE–METHYLMETHACRYLATE

V.V. Serheyev

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

The saturated vapor pressure of solutions of the methylmethacrylate in acetonitrile was measured by static tensiometric method in the temperature range of 293 to 350 K. The contamination was kept below 0.2 wt%, as verified by chromatography. The errors of pressure and temperature were 65 Pa and 0.25 K, respectively. An inhibitor - hydroquinone in amount no greater 0 measured. 2 wt.% – was added to the solutions for the prevention of possible polymerization of methylmethacrylate. Temperature dependences of saturated vapor pressure for solution and pure components were approximated by Antoine equation. Isothermal concentration dependences of general vapors pressure from solutions were determined using the data on the temperature dependence of the saturated vapor pressure. The composition of equilibrium phases and partial vapor pressure of the components were calculated using the Duhem-Margules equation. The composition of the equilibrium phases and coefficients of activity of the components were calculated with using the temperature dependence of vapor pressure. On the basis of concentration and temperature dependences of coefficients of activity, the excesses thermodynamics functions of mixing ( $H^E$ ,  $G^E$ ,  $S^E$ ) were calculated. System of acetonitrile–methylmethacrylate exhibited positive magnitudes of their excess mixing Gibbs energy and mixing enthalpies, suggesting the deviation from the Raoult's law.

**Keywords:** saturated vapor; acetonitrile; methylmethacrylate; excesses functions; activity coefficients.

## REFERENCES

1. Van-Chin-Syan Yu.Ya., Sergeev V.V., Kochubey V.V. Termodinamicheskiye svoystva nekotorykh kislot i aldehidov akrilovogo ryada [Thermodynamics properties of some acids and aldehydes of acrylic row] *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1996, vol. 70, no. 11, pp. 1932-1937. (in Russian).
2. Halatyn I.Z., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Sergeev V.V., Kochubey V.V., Raevskiy Yu.A. Vyznachennya nevidomykh grupovykh vneskiv v entalpiyu vyparuvannya nenasychenykh aldehidiv, kyslot ta esteriv akrylovogo ryadu [Determination of unknown group payments in enthalpies of evaporation of the unsaturated aldehydes, acids and esters of acrylic row]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2005, no. 1, pp. 55-58. (in Ukrainian).
3. Halatyn I.Z., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Sergeev V.V., Kochubey V.V., Raevskiy Yu.A. Vyznachennya nevidomykh grupovykh vneskiv v entalpiyu vtvorenniya nenasychenykh aldehidiv, kyslot ta esteriv akrylovogo ryadu u kondensovanomu stani [Determination of unknown group payments in enthalpies of formation of the unsaturated aldehydes, acids and esters of acrylic row in the condensed phase] *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2006, no. 4, pp. 28-31. (in Ukrainian).
4. Pilyugin A.B., Konoplyova T.K., Luzyanina G.N., Tomaschuk V.I. Fazovoe ravnovesiye v sisteme methanol – metilakrylat, methanol – akrilovaya kislota pri ostatochnom davlenii 266.6 GPa [Phase equilibrium in the systems methanol – methylacrylate, methanol – acrylic acid at pressure 266.6 GPa]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1983, vol. 56, no. 8, pp. 1723-1725. (in Russian).
5. Bernd Eck, Gerd Maurer. Modeling of phase equilibria for the evaporative precipitation of methacrylic acid and acetic acid from aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, vol. 209, pp. 281-307.
6. Chein-Hsiun Tu, Yuh-Shen Wu, Tzu-Ling Liu. Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate and methyl acrylate system at atmosphere pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, vol. 135, pp.97-108.
7. Chubarov G.A., Danov S.M., Balashov A.L. Ravnovesiye zhydkost–par v binarnykh sistemah sodержaschih metakrilovuyu kislota [The liquid–vapour equilibrium in binary system contained methacrylic acid]. *Dep. v ONITEHIM*, 1989, 9 p. (in Russian).
8. Chubarov G.A., Danov S.M., Efremov R.V. Ravnovesiye zhydkost–par v sistemah voda–metakrilovaya kislota i metilmetakrilat–metakrilovaya kislota [The liquid–vapour equilibrium in systems water–methacrylic acid and methylmethacrylate–methacrylic acid]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1974, vol. 47, no. 9, pp. 2130-2134. (in Russian).
9. Chubarov G.A., Danov S.M., Logutov G.V. Ravnovesiye zhydkost–par i zhydkost– zhydkost v sisteme acetone–metilmetakrilat–voda [The equilibrium liquid–vapour and liquid–liquid in system acetone–methylmethacrylate–water]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1979, V.52, N.5, pp.1082-1086. (in Russian).
10. Frolov A.F., Loginova M.A., Shvetsov O.K. Ravnovesiye zhydkost–par v sisteme metilovyy spirt–metilmetakrilat [The liquid–vapour equilibrium in system methanol–methylmethacrylate]. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, 1964, vol. 38, no. 5, pp.1303-1308. (in Russian).
11. Danov S.M., Obmelyuhina T.N., Chubarov G.A. Issledovaniye i raschet ravnovesiya zhydkost–par v binarnykh sistemah metilmetakrilat–primesi [Investigation and calculation of liquid–vapour equilibrium in binary system methylmethacrylate–admixtures]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1990, vol. 63, no. 3, pp. 596-600. (in Russian).
12. Dolgoplov A.A., Obmelyuhina T.N., Danov S.M. Fazovoye ravnovasiya mezhdzhu zhydkostyu i parom v binarnykh sistemah, obrazovanykh produktami sinteza metilmetakrilata [Phase equilibrium between a liquid and vapour in the binary systems with products of methylmethacrylate syntheses]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, 1991, vol. 64, no. 9, pp. 1994-1995. (in Russian).
13. Wilson G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XIII. The System Water-Butyl Glycol from 5 to 85°. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, no. 2, pp. 135-144.
14. Renon H., Prausnitz J.M. Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary System with Dibutyl Ketone, Dimethyl Sulfoxide, n-Hexane and 1-Hexene. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1968, no. 2, pp. 220-225.
15. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Party or Completely Miscible System. *Am. Instit. Chem. Eng. J.*, 1975, vol. 21, no. 1, pp. 116-128.
16. Belousov V.P., Morachevskiy A.G. *Teploty smesheniya zhydkostey* [Heat of mixing of liquid]. Khimiya, Leningrad, 1970. 256 p. (in Russian).
17. Serheyev V., Kos Yu., Van-Chin-Syan Yu. Thermodynamic Properties of Solutions of the Acrylic Acid in 1,2-Dichloroethane and Acetic acid. *Chem. Chem. Technol.*, 2011, vol. 5, no. 2, pp. 123-127.
18. Boublik T., Fried V., Hala E., *The vapour pressure of pure substances*. Amsterdam, Elsevier, 1973. 626 p.
19. Morachevskiy A.G., Smirnova N.A., Piotrovskaya E.M. *Termodinamika ravnovesiya zhydkost – par* [Thermodynamics of liquid – vapour equilibrium]. Khimiya, Leningrad, 1989. 344 p. (in Russian).