

ЛЬВІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

УДК 541.11.

КОЧУБЕЙ

Вікторія Віталіївна

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ α - І β -АКРИЛАМІДНИХ
АКРИЛОВИХ КИСЛОТ

02.00.04 - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня

кандидата хімічних наук

Львів - 1993

Робота виконана на кафедрі фізичної і колоїдної хімії
Львівського політехнічного інституту

Науковий керівник :

доктор хімічних наук,
професор Ю.Я.Ван-Чін-Сян

Офіційні опоненти :

доктор хімічних наук,
професор Б.Т.Черняк

кандидат хімічних наук
В.Ф.Коротюк

Ведуча організація:

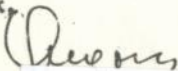
Відділення фізико-хімії і
технології паливних копалин
Інституту фізичної хімії
ім.Л.В.Писаржевського АН УРСР

Захист відбудеться " 25 " 10 1993 року
о _____ годині на засіданні спеціалізованої ради
Д 068.36.05 при Львівському політехнічному інституті за
адресою: 290646, м.Львів-ІЗ, пл.Св.Ура, 3/4, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній
бібліотеці інституту (вул.Професорська,1).

Автореферат розісланий " _____ " _____ 1993 року

Вчений секретар
спеціалізованої ради
доктор хімічних наук,
доцент


В.О.Федорова

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00815516 (Q)

В 27.961

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Термодинамічний аналіз є необхідним етапом при розробці сучасних технологічних процесів, пов'язаних із хімічними або фазовими перетвореннями речовин. Він дає змогу визначити найбільш оптимальні шляхи промислового синтезу технічно важливих речовин і має вирішальне значення при визначенні реакційної здатності сполук, встановленні механізму реакції.

На теперішній час термохімічні властивості кислот акрилового ряду практично не вивчені. Відомі термодинамічні характеристики лише для деяких акрилатних сполук, до того ж, майже всі ці характеристики у довідниках віднесені до категорії малонадійних і не можуть бути рекомендованими для проведення термодинамічного аналізу речовин. Різні схеми та методи, що існують для розрахунків термодинамічних характеристик органічних речовин, також непридатні для класу акрилатних сполук і не можуть забезпечити надійними термодинамічними характеристиками нові перспективні акрилатні мономери та їх похідні. Тому проведення комплексного дослідження термодинамічних властивостей кислот акрилового ряду має принципово важливе значення, оскільки дає можливість створити базу надійних фундаментальних термодинамічних характеристик для малодослідженого, але практично важливого класу сполук.

Дисертаційна робота виконана згідно з планом НДР Львівського політехнічного інституту та Державної науково-технічної програми "Наукоємні технології", проєкт 4.І.3.5. "Створення бази фундаментальних термодинамічних даних для розробки теоретичних засад процесів синтезу і очистки акрилатних мономерів".

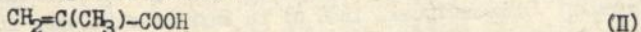
Мета роботи. Експериментальними та розрахунковими методами створити базу прецизійних термодинамічних характеристик (теплоти утворення, випаровування та тиск насиченої пари) для α - і β -акрилових кислот.

Об'єкти дослідження. У даній роботі досліджені:

акрилова кислота



α -метилакрилоєз кислота



α -етилакрилова кислота	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	(III)
β -метилакрилова кислота	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(IV)
β, β' -диметилакрилова кислота	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	(V)
β -пропілакрилова кислота	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(VI)
β -ізопропілакрилова кислота	
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(VII)
β -фенілакрилова кислота	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	(VIII)
β, β' -метилетилакрилова кислота	
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	(IX)
α -етил- β -пропілакрилова кислота	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	(X)

Наукова новизна. Вперше проведено комплексне термохімічне дослідження десяти α - і β -акрилових кислот: методом бомбової калориметрії визначені ентальпії згорання та утворення восьми речовин, калориметричним методом вимірли ентальпії випаровування або сублімації дев'яти кислот, тензиметричним методом досліджена температурна залежність тиску насиченої пари семи сполук.

Вперше одержані групові внески для екстраполяційних розрахунків ентальпії випаровування та ентальпії утворення кислот акрилового ряду у всіх агрегатних станах.

Практичне застосування. Одержані в роботі термохімічні величини можуть бути використані:

- як термодинамічна база при створенні високоєфективних технологій одержання та очистки акрилатних мономерів;
- як складова частина при створенні Державного банку даних термодинамічних властивостей органічних сполук.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідались на XI Всесоюзній конференції по калориметрії та хімічній термодинаміці (Новосібірськ, 1986 р) та науково-технічних конференціях Львівського політехнічного інституту (1986-1992 рр).

Публікації. За матеріалами досліджень опубліковано п'ять

наукових праць, включаючи тези Всесоюзної конференції.

Об'єм і структура роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів основного тексту, висновків, списку літератури із 89 назв. Дисертація викладена на 153 сторінках машинописного тексту, включаючи 18 рисунків і 50 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, визначені об'єкти дослідження, сформульована мета і задачі дослідження.

У першому розділі проведений літературний огляд робіт по термохімічному вивченню α -ненасичених моно- і деяких полікислот і також огляд робіт по існуючих методах розрахунку ентальпійних характеристик органічних речовин у різних агрегатних станах. Встановлено, що ступінь вивчення термохімічних властивостей акрилових кислот недостатній. Тільки для деяких речовин цього класу встановлені надійні ентальпійні характеристики. Багато із приведених у літературі даних не відповідають сучасним вимогам щодо ідентифікації об'єктів дослідження і методики проведення експерименту. Цих даних також недостатньо для забезпечення існуючих розрахункових схем величинами групових внесків, характерних для класу акрилатних сполук. Показано, що експериментальне визначення термодинамічних характеристик α - і β -акрилових кислот і розвиток розрахункових методів відносно них є актуальним і може бути метою окремого дослідження.

У другому розділі коротко описані методи синтезу, очистки, ідентифікації і визначення ступеня чистоти досліджених сполук.

Кислоти I, II, III, X синтезовані З.Г.Піхом, кислоти IV, V, VI, VII, IX синтезовані Х.З.Котвичем на кафедрі технології основного органічного і нафтохімічного синтезу Львівського політехнічного інституту. Речовина VIII - промисловий зразок. Речовини одержані за відомими методиками. Очистку зразків проводили в залежності від їх фізичного стану: багаторазовою перекристалізацією (IV-VI), кількохразовою перегонкою під вакуумом (I-III) та ректифікацією (VII, IX). Синтезовані і очищені кислоти аналізували на кислотність, титруванням 0,1 розчином NaOH і ненасиченість (бромід-броматним методом) та ідентифікували елементним аналізом на вміст C і H і ІЧ-спектроскопічним аналізом. Результати елементного аналізу в межах точності вимірювання співпали з розрахованими величинами. У спектрах зразків кислот не виявлено смуг поглинання, характерних для сторонніх зв'язків. На основі даних

ІЧ-спектроскопічного аналізу встановлено, що кислоти ІУ,УІ,УШ в конденсованому стані існують у вигляді транс-ізомерів, кислота УП - у вигляді суміші транс- і цис-ізомерів.

Ступінь чистоти термічно стійких, достатньо летких кислот І-УІ,Х визначали методом газо-рідинної хроматографії. Хроматограф "Цвет-100" з детектором по теплопровідності; колонки заповнені твердою фазою *Chromaton N-AW-DMCS*, яка містила 15% рідкої фази *Apiezon -L*, температура колонок -400 К, випарника - 520 К; газ-носії - гелій. Розрахунок хроматограм проводили за методом внутрішнього стандарту.

Достатню ступінь чистоти кислоти УШ та термічно нестійких кислот УП,ІХ підтверджували непрямими методами. Для калориметричного дослідження ентальпій згорання і пароутворення використовували речовини на різних послідовних ступенях їх очистки. Незмінність ентальпійних характеристик кислот УП,УШ,ІХ в межах серії дослідів підтверджувала високу і достатню для прецизійних методів вимірювання ступінь їх чистоти.

У третьому розділі описано калориметричне визначення ентальпій згорання восьми α - і β -акрилових кислот.

Дослідження проводили на серійному калориметрі В-08-МА. Це - водяний калориметр з ізотермічною оболонкою. Енергетичний еквівалент калориметричної системи визначали спалюванням стандартного зразку бензойної кислоти марки К-І. Паспортні дані зразку: вміст основного компоненту $99,995 \pm 0,001\%$ мол.; енергія згорання в стандартизованих умовах - $26434,4 \pm 0,6$ Дж.г⁻¹. Значення енергії згорання бензойної кислоти в умовах нашого експерименту, які дещо відрізнялись від стандартних, згідно рекомендацій Е.Россіні, прийнято - $26432,2$ Дж.г⁻¹.

Оскільки в роботі були використані дві калориметричні бомби, енергетичний еквівалент калориметричної системи був визначений для кожної з них і становив: $14647,0 \pm 3,0$ Дж.В⁻¹ для першої і $14632,0 \pm 3,0$ Дж.В⁻¹ для другої.

При виборі методики спалювання досліджених речовин ми керувались ціллю: досягти найбільш повного і глибшого згорання сполук з мінімально допустимсю кількістю побічних продуктів (сажі, СО).

Тверді кристалічні кислоти ІУ-УІ,УШ спалювали у вигляді брикетика у відкритій кварцовій чашці. Для запалювання зразку речовини використовували бавовняну шитку.

Таблиця І.

Стандартні ентальпії згорання і утворення досліджених кислот

№ п/п	Речовина	Агрег. стан	$-\Delta U_s$ (298)	ν	$-\Delta_f H^\circ$ (298)		
					кДж. моль ⁻¹		
1.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	рід.	1370,0 \pm 1,8	1,2	0	1368,8 \pm 1,8	383,4 \pm 1,8
2.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	рід.	2016,9 \pm 2,2	1,4	1,2	2016,7 \pm 2,2	414,8 \pm 2,2
3.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{COOH}$	рід.	2664,7 \pm 2,7	1,6	2,5	2665,6 \pm 2,7	445,4 \pm 2,7
4.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	тв.	1991,0 \pm 1,0	1,4	1,2	1990,8 \pm 1,0	440,7 \pm 1,0
5.	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	тв.	2635,0 \pm 1,9	1,6	2,5	2635,9 \pm 1,9	475,0 \pm 1,9
6.	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	тв.	3298,8 \pm 1,4	1,8	3,7	3300,7 \pm 1,4	489,9 \pm 1,4
7.	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	рід.	3310,7 \pm 1,9	1,8	3,7	3312,6 \pm 1,9	477,4 \pm 1,9
8.	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	тв.	4352,2 \pm 3,7	3,2	2,5	4351,5 \pm 3,7	333,4 \pm 3,7

Кислоти I-III, VII, IX, X - рідкі, леткі, гігроскопічні сполуки з достатньо високим тиском насиченої пари. Перед спалюванням ці кислоти герметизували в капсулах з териленової плівки. Товщина плівки - 0,02 мм, її ентальпія згорання - 22944,2 Дж.г⁻¹. Териленова капсула виготовлялась подвійною, з двома горловинами: внутрішньою - вузкою і зовнішньою - ширшою, яка легко заповнювалась потоком гарячого повітря без утворення мікропор.

Повноту згорання речовин у досліді визначали за кількістю діоксиду вуглецю в газоподібних продуктах згорання. Присутність оксиду вуглецю в них контролювали за допомогою індикаторних трубок на CO (ТУ ІЗ.43.20-76). Чутливість методу $6 \cdot 10^{-6}$ г CO.

Масу згорілої в досліді речовини визначали за кількістю утвореного діоксиду вуглецю.

Питому енергію згорання твердих і рідких речовин у кожному досліді розраховували за формулою:

$$-\Delta U_s = \frac{W \cdot \Delta T - q_n - q_{\text{тер}} - q_{\text{HNO}_3} + q_c}{m} \quad (I)$$

де $W \cdot \Delta T$ - загальна кількість виділеної енергії в досліді; m - маса згорілої речовини; q_n , $q_{\text{тер}}$, q_{HNO_3} , q_c - кількість енергії, яка виділилась при згоранні нитки, териленової капсули, утворенні розчину азотної кислоти, згоранні сажі.

За одержаними первинними даними розраховували стандартні ентальпії згорання і утворення кислот (табл. I), враховуючи при цьому поправку на приведення до стандартного стану (поправка Уолшберна - α) і поправку на роботу розширення. - BT.

У четвертому розділі описано експериментальне визначення ентальпій випаровування досліджених речовин на ізотермічному диференційному теплопровідному мікрокалориметрі МІД-200 (типу Кальве).

Для визначення ентальпій пароутворення речовин за ампульною методикою, розробленою ІХФ АН СРСР, до калориметра були виготовлені скляні вакуумні комірки. Досліджувані кислоти поміщали в попередньо зважені з точністю до $2 \cdot 10^{-5}$ г тонкостінні скляні ампули об'ємом 0,1 мл. Рідкі речовини заливали в ампули за допомогою капілярної піпетки, тверді - проштовхували в ампулу через носик, який потім старанно очищали. Заповнену і запаяну ампулу з речовиною зважували і поміщали на дно скляної комірки, яка щільно в'ходила в вимірну комірку калориметра і під'єднувалась до вакуумної системи. Після виходу калориметра на стійкий

режим по "дрейфу" нульової лінії і досягнення залишкового тиску в системі 10^{-3} Па проводили ініціювання процесу випаровування речовини. Одночасно включали цифровий інтегратор, сумуючий з інтервалом в 1 с покази вольтметра Щ 68003, який реєстрував калориметричний сигнал.

Ентальпію пароутворення (кДж.моль⁻¹) асо чутливість калориметра в калібрувальних дослідях розраховували за формулою:

$$\Delta_p H = \Delta_p U + RT = K \cdot S \cdot M \cdot m^{-1} + RT \quad (2)$$

де K - чутливість калориметра - відношення величини теплового потоку, який проходить через стінку вимірної комірки, до викликаної ним термо-е.р.с., Вт.В⁻¹; S - покази цифрового інтегратора по закінченню досліду, В.с; M - молекулярна маса досліджуваної речовини, г.; $\Delta_p U$ - енергія випаровування речовини, кДж.моль⁻¹; RT - поправка на роботу розширення, яка вводиться при випаровуванні речовини в вакуум, кДж.моль.

Калібровку калориметра для запобігання виникнення систематичних похибок, пов'язаних з невідповідністю місцезнаходження джерела теплового потоку і вмонтованого нагрівача, а також похибок, пов'язаних із зміною ентальпії пароутворення в нерівноважних умовах, проводили випаровуванням речовин з надійно встановленими величинами ентальпій випаровування. З цією ціллю використовували n -декан і n -тетрадекан. Тиск насиченої пари цих речовин при 298 К складає, відповідно, 173 і 1,3 Па і вони рекомендуються як зразкові речовини для калориметрії випаровування.

За базові приймали величини ентальпій, запропоновані Е.Моравцем: $51,38 \pm 0,13$ кДж.моль⁻¹ для n -декану і $71,09 \pm 0,33$ кДж.моль⁻¹ для n -тетрадекану.

Калібровку калориметра проводили при температурі $298,0 \pm 0,2$ К і в серії із 13 дослідів одержали чутливість, однакову в межах точності експерименту, для обох речовин. Тому одержані дані були оброблені разом. З врахуванням коефіцієнта Стьюдента для довірної ймовірності 0,95 і похибок відібраних величин ентальпій випаровування калібрувальних речовин, ми прийняли значення чутливості калориметра рівним $7,854 \pm 0,036$ Вт.В⁻¹.

Вимірювання ентальпій пароутворення кислот I-УІ, IX, X проводили при $298,0 \pm 0,2$ К. Розраховані за первинними даними величини ентальпій пароутворення досліджених речовин приведені у

таблиці 2. Похибки цих величин дані з врахуванням коефіцієнта Стьюдента для довіреної ймовірності 0,95 і включають похибки калібровки калориметра.

Таблиця 2.

Ентальпії пароутворення досліджених кислот
при 298 К

Речовина	M, г.моль ⁻¹	Агрегат- стан	$\Delta_{ss, \nu} H$		$\Delta_{ss, \nu} H$, кДж.моль ⁻¹
			Дж.г ⁻¹	кДж.моль ⁻¹	
I	72,06	рід.	419,9 [±] 1,3	30,26 [±] 0,23	32,74 [±] 0,23
II	86,09	рід.	462,5 [±] 1,9	39,30 [±] 0,35	42,28 [±] 0,35
III	100,11	рід.	507,3 [±] 1,7	50,79 [±] 0,40	53,27 [±] 0,40
IV	86,09	тв.	811,7 [±] 1,4	69,75 [±] 0,44	72,23 [±] 0,44
V	100,11	тв.	755,1 [±] 7,2	75,59 [±] 1,06	78,07 [±] 1,06
VI	114,14	тв.	730,6 [±] 4,6	83,39 [±] 0,91	85,37 [±] 0,91
VII	114,14	рід.	558,1 [±] 3,6	63,70 [±] 0,70	66,18 [±] 0,70
VIII	114,14	рід.	553,0 [±] 1,1	63,12 [±] 0,41	65,60 [±] 0,41
X	142,19	рід.	455,6 [±] 2,2	64,78 [±] 0,61	67,26 [±] 0,61

У п'ятому розділі описано експериментальне визначення термодинамічних параметрів випаровування α - і β -алкілзаміщених акрилових кислот, проведене тензиметричним методом.

Температурну залежність тиску пари досліджених речовин вимірювали статичним методом з використанням скляного нуль-манометра. Точність вимірювання температури і тиску становила, відповідно, $\pm 0,1$ К і ± 70 Па.

Для перевірки надійності роботи тензиметричної установки були проведені серії дослідів по випаровуванню калібрувальної речовини n-декану.

Порівняльний аналіз (з використанням t -критерія) наших і літературних даних дозволив зробити висновок про відсутність суттєвих систематичних похибок при роботі на нашій тензиметричній установці в інтервалі температур 330-430 К і тисків 1-40 кПа.

Для підтвердження досягнення фазової рівноваги вимірювання температурної залежності тиску насиченої пари досліджених речовин проводили як в режимі зростання температури, так і її зниження.

У таблиці 3 криведені результати статистичної обробки експериментальних даних температурної залежості тиску насиченої пари досліджених кислот у формі апроксимованого рівняння:

$$\lg p(p_a) = A/T + B \quad (3)$$

Прийняті в табл.3 позначення: n і m - кількість, відповідно, серій і експериментальних точок; S_A і S_B - середньоквадратичні відхилення коефіцієнтів A і B ; ρ - коефіцієнт кореляції.

Таблиця 3.

Результати статистичної обробки температурної залежності тиску насиченої пари рідких кислот

Речовина	n	m	$-A, K$	B	S_A	$S_B \cdot 10^2$	ρ
I	4	44	5108	16,975	24	5,9	0,993
II	5	48	5710	17,775	32	5,4	0,995
III	4	51	6269	18,460	26	6,4	0,997
IV	5	45	6523	18,958	24	6,3	0,994
V	6	59	6655	18,889	30	3,9	0,997
VI	4	33	6753	18,143	90	20	0,996
VII	2	17	7197	16,875	105	23	0,997

Ентальпію і ентропію випаровування досліджених кислот визначали за рівнянням Клапейрона-Клаузіуса на основі даних табл.3.

Результати визначення термодинамічних характеристик випаровування α - і β -акрилових кислот на певних температурних інтервалах приведені в табл.4.

Для пояснення аномального неспівпадіння ентальпій випаровування акрилової кислоти, визначених тензиметричним (табл.4) і калориметричним (табл.2) методами, було проведено серію експериментів по знаходженню молекулярної маси пари цієї кислоти.

Вільний об'єм мембранної камери, значення якого необхідне для розрахунку молекулярної маси пари акрилової кислоти, визначали за даними термічного розширення парів n -декану. Для знаходження молекулярної маси ненасиченої пари акрилової кислоти і робочого об'єму мембранної камери використовували рівняння стану ідеального газу:

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{P} \quad (4)$$

Таблиця 4.

Термодинамічні параметри випаровування α - і β -акрилових кислот

Речовина	T_{I-I_2} К	$\Delta_{\nu}H$ кДж.моль ⁻¹	$\Delta_{\nu}S$ Дж.моль ⁻¹ .К ⁻¹
I	336-384	42,70 \pm 0,40	141,13 \pm 0,98
II	345-403	47,47 \pm 0,53	147,78 \pm 0,90
III	350-421	52,10 \pm 0,40	153,5 \pm 1,1
IV	376-423	54,20 \pm 0,40	157,6 \pm 1,0
V	350-433	55,33 \pm 0,50	157,04 \pm 0,33
VI	353-437	56,4 \pm 1,5	150,8 \pm 1,7
VII	422-473	59,8 \pm 1,8	140,3 \pm 1,9

На основі експериментальних даних термічного розширення парів акрилової кислоти було встановлено, що молекулярна маса пари цієї кислоти відповідає суміші мономеру і димеру.

Із зростанням температури молекулярна маса пари акрилової кислоти зменшується, що відповідає процесу дисоціації димеру цієї кислоти в парі, який схематично можна зобразити оборотньою реакцією:



Було проведено визначення ступеня дисоціації димеру акрилової кислоти в парі і константи рівноваги реакції дисоціації при різних значеннях температури.

На основі функціональної залежності $\ln K_p$ від $1/T$ і рівняння ізобари реакції (Вант-Гоффа) були визначені термодинамічні параметри процесу дисоціації димеру акрилової кислоти в парі ($\Delta_{dis}H = 63,1\pm 3,7$ кДж.моль⁻¹; $\Delta_{dis}S = 186,7\pm 9,0$ Дж.моль⁻¹.К⁻¹).

У шостому розділі на основі наших і літературних експериментальних даних розрахункові схеми для визначення ентальпійних характеристик органічних речовин були поповнені новими інкрементами, характерними для класу акрилатних сполук.

За базові для розрахунку ентальпій випаровування та утворення досліджених кислот в газоподібному, рідкому і твердому стані ми прийняли існуючі схеми: Бенсона С. і Лебедева В.А. Ці схеми побудовані "по атомам з врахуванням першого оточення"

(метод групових внесків). У випадку поліфункціональних сполук у вказані схеми введені поправки, які частково враховують друге оточення. Зроблений вибір базових схем не випадковий, оскільки всі вони об'єднані за єдиним принципом розрахунку ентальпійних характеристик органічних речовин та єдиною символікою. Величини групових внесків в ентальпії утворення та випаровування досліджених кислот розраховували на ЕОМ типу ЕС-1035 з використанням методу найменших квадратів.

Величини групових внесків (табл.5) в ентальпії утворення досліджених кислот в твердому, рідкому та газоподібному стані визначали на основі одержаних нами ентальпійних характеристик цих речовин і також літературних даних по ентальпійам утворення деяких ненасичених моно- та полікислот (транс-форма) в твердому стані.

Таблиця 5.

Визначені групові внески (кДж.моль⁻¹) для розрахунку ентальпій утворення α - і β -акрилових кислот

Тип групи	X_i	Тип групи	X_i
газоподібний стан			
$(C_p)=C \begin{cases} (C) \\ (CO) \end{cases}$	$39,4 \pm 2,3$	$(C_p)=CH-(CO)$	$-48,8 \pm 3,0$
$(C_p)=CH-(CO)$	$34,6 \pm 1,2$	$(C_p)-C \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$	$-356,6 \pm 3,2$
рідкий стан			
$(C_p)=C \begin{cases} (C) \\ (CO) \end{cases}$	$48,1 \pm 2,7$	$(C_p)=C \begin{cases} (C) \\ (C) \end{cases}$	$37,9 \pm 2,6$
твердий стан			
$(C_p)=CH-(C)$	$25,8 \pm 1,8$	$(C_p)=CH_2$	$-10,6 \pm 0,6$
		$(C_p)=C \begin{cases} (C) \\ (CO) \end{cases}$	$-11,5 \pm 0,7$

Схему розрахунку ентальпій випаровування органічних сполук, запропоновану Лебедевим Ю.А. і Мірошниченко Е.А. ми поповнили новими ієвкрементами, характерними для кислот акрилового ряду:

$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2)_2\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \right] = 42,14 \pm 1,19 \text{ кДж.моль}^{-1} \quad \text{і} \quad \left[\begin{array}{c} (\text{C}) \\ \diagup \\ (\text{C}_2)_2\text{C} \\ \diagdown \\ (\text{CO}) \end{array} \right] =$$

$$= -6,15 \pm 0,50 \text{ кДж.моль}^{-1}.$$

Ентальпія випаровування α -метилакрилової кислоти, розрахована за адитивною схемою ($48,97 \text{ кДж.моль}^{-1}$) з використанням знайдених величин групових внесків, близька за величиною до ентальпії випаровування α -метилакрилової кислоти, визначеної тензиметричним методом ($47,47 \pm 0,53 \text{ кДж.моль}^{-1}$), і відповідає енергії перетворення цієї кислоти в мономерну пару. Величина ентальпії випаровування акрилової кислоти, розрахована за адитивною схемою ($52,02 \text{ кДж.моль}^{-1}$), значно менша величини енергії дисоціації димеру цієї кислоти в парі ($63,1 \text{ кДж.моль}^{-1}$), на основі чого можна стверджувати, що тензиметричним методом ми встановлювали температурну залежність тиску насиченої пари димеру акрилової кислоти.

Хороша узгодженість експериментальних і розрахованих за адитивними схемами ентальпій випаровування і ентальпій утворення досліджених кислот у всіх агрегатних станах підтверджувала надійність визначених величин ічкрементів і застосованих для їх розрахунків експериментальних даних.

У зв'язку з тим, що встановлені нами ентальпійні характеристики α - і β -акрилових кислот були визначені з застосуванням надійних методик, на приладах, відкаліброваних еталонними речовинами, і добре узгоджувались з літературними та розрахованими за адитивними схемами даними, вони були рекомендовані як надійні ентальпійні характеристики кислот акрилового ряду.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу літературних даних по термодинамічним властивостям α - і β -алкілзаміщених акрилових кислот встановлено, що термохімічні властивості кислот цього ряду на даний час практично не вивчені. Підтверджена необхідність експериментального вивчення термохімічних характеристик кислот акрилового ряду.

2. Методом прецизійної бомбової калориметрії визначені ентальпії згорання і утворення восьми α - і β -алкілзаміще-

них акрилових кислот. Встановлено, що вдосконалена нами методика спалювання рідких α, β -ненасичених кислот дає можливість досягти високої відтворюваності результатів.

3. Вперше проведено комплексне експериментальне дослідження термодинаміки пароутворення α - і β -алкілзаміщених акрилових кислот, яке включало вивчення температурної залежності тиску насиченої пари і калориметричне вимірювання ентальпій пароутворення речовин.

Встановлено, що для всіх рідких кислот, крім акрилової і α -метилакрилової, спостерігається співпадіння ентальпій випаровування, визначених різними методами.

4. Результати аналізу тензиметричного дослідження температурного розширення парів акрилової кислоти показують наявність у паровій фазі димерних форм молекул цієї кислоти. Експериментальні дані температурної залежності тиску ненасиченої пари акрилової кислоти дозволили розрахувати константу і енергію дисоціації димеру кислоти в паровій фазі.

5. Аналіз літературних і одержаних нами експериментальних даних дозволив визначити величини групових внесків, які характерні для кислот акрилового ряду, і, таким чином, розширити інтерполяційні можливості існуючих розрахункових схем.

Встановлено, що розраховані за адитивною схемою величини ентальпій випаровування і ентальпій утворення кислот акрилового ряду у всіх агрегатних станах добре узгоджуються з експериментальними даними.

Основний зміст дисертаційної роботи викладений в пуолікаціях:

1. Качуріна И.С., Кочубей В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Экспериментальное определение и расчет термодинамических характеристик некоторых кислородсодержащих соединений// Тез. докладов XI Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике. -Новосибирск. -1986. -ч.П. -С. II-13.
2. Кочубей В.В., Герасимчук С.И., Раевский Ю.А., Котович Х.З. Температурная зависимость давления насыщенного пара акриловых кислот// деп. в УкрНИИТИ 22.03.93. -№590.-Ук.93.-Зс.
3. Кочубей В.В., Раевский Ю.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Пих З.Г. Стандартные энтальпии сгорания и образования некоторых

- α -акрилових кислот//Деп. в УкрНИИТИ 22.03.93. -№591.-Ук.93.
-6с.
4. Кочубей В.В., Павловский Ю.П., Котович Х.З., Раевский Ю.А.
Калориметрическое определение энтальпий испарения и сублимации некоторых кислот акрилового ряда//Деп. в УкрНИИТИ 22.03.93. -№592. -Ук.93. -6с.
5. Кочубей В.В., Котович Х.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раевский Ю.А.
Энтальпии сгорания и образования некоторых β -акриловых кислот//Деп. в УкрНИИТИ 22.03.93. -№593. -Ук.93. -7с.

Підп. до друку 5.07.93. Формат 60x84¹/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1
Умовн. фарб.-відб. 1 Умовн. видав. арк. с. 93
Тираж 100 прим. Зам. 140. Безплатно

ЛПІ 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ЛПІ
Львів, вул. Городоцька, 286

466217

AB 27.961

AB 27.961