

УДК 544.35

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ 5-ФЕНІЛ-2-МЕТИЛ-3-ФУРАНКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

І. Собечко¹, Р. Прокоп¹, В. Кочубей¹, Г. Мельник¹, Ю. Горак²

¹ Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

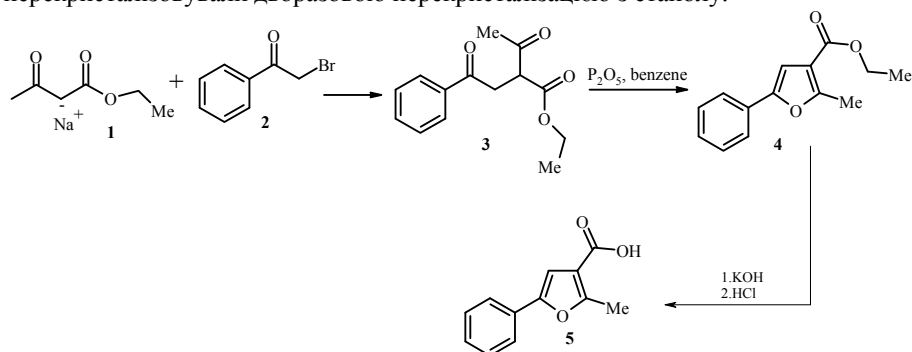
² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

За температурною залежністю розчинності 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонОВОЇ кислоти обчислено ентальпію та ентропію її розчинення в ацетонітрилі, бензені, диметилкетоні, *ізо*-пропанолі та етилацетаті. Методом диференційно-термічного аналізу визначено теплоту плавлення ($\Delta_{fus}H_{458,1} = 32,6 \pm 1,1$ кДж/моль). Проаналізовано вплив розчинників на ентропію та ентальпію змішування.

Ключові слова: ентальпія та ентропія розчинення і змішування, ентропія плавлення, похідні фурану, 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонОВА кислота.

Дослідження розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують процес взаємодії розчинника з розчиненою речовиною, є важливим для оптимізації процесів екстракції та очищення органічних сполук.

5-Феніл-2-метил-3-фуранкарбонОВА кислоту **5** добуто циклізацією етил-2-ацетил-4-оксо-4-фенілбутанону **3** під дією пентаоксиду фосфору в бензені з подальшим лужним омиленням метилового естеру 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонОВОЇ кислоти **4**. Етил-2-ацетил-4-оксо-4-фенілбутанон **3** отримували взаємодією натрійацетооцтового естеру **1** з ω -бромацетофеноном **2** у толуені. Синтезовану кислоту **5** перекристалізували дворазовою перекристалізацією з етанолу.



Про індивідуальність речовини робили висновки методом ДТА за незмінністю температури початку плавлення її зразків, отриманих на послідовних стадіях її перекристалізації.

Ентальпію і ентропію розчинення 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках з різною полярністю визначали за температурною залежністю її розчинності з використанням рівняння Шредера. Як розчинники використовували речовини, що суттєво відрізняються за полярністю: ацетонітрил, бензен, ацетон, *iso*-пропанол та етилацетат. Розчинники очищали фракційною перегонкою з подальшою їхньою ідентифікацією за показником заломлення; методом газорідинної хроматографії визначено вміст у них основного компонента не менше 99,9 мас. %.

Кислоту розчиняли в герметичній скляній посудині з тefлоновою мішалкою і термометром. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Швидкість обертання мішалки становила 50 об/хв. У попередніх дослідах з'ясовано, що в усіх розчинниках за обраного режиму перемішування відчутні зміни розчинності кислоти зникають через 40–45 хв. У всіх подальших дослідах розчини насичували упродовж 60 хв за постійного перемішування. Для підтвердження усталення рівноваги досліди проводили в режимі як підвищення, так і зниження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення близького до рівноваги стану.

Проби розчинів відбирали серіями з двох–трьох зразків і переносили в бюкси, попередньо зважені з точністю $\pm 0,0002$ г. Бюкси швидко закривали і зважували, визначаючи масу насиченого розчину. Після зважування бюкси відкривали, сушили до сталої маси в термошафі з температурою 333–343 К, визначали масу сухого залишку кислоти та обчислювали її мольну частку в насиченому розчині. У табл. 1 наведено масу m_2 , розчинність 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках, виражену в мольних частках (X_2), і температуру T , за якої відбувалося розчинення.

Таблиця 1

Температурна залежність розчинності 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках

T , К	m_2 , г	X_2	T , К	m_2 , г	X_2	T , К	m_2 , г	X_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ацетонітрил								
297,4	0,0061	0,0029	308,5	0,0118	0,0040	316,5	0,0114	0,0053
	0,0066	0,0028		0,0079	0,0040		0,0123	0,0053
	0,0072	0,0029		0,0092	0,0040		0,0109	0,0053
299,0	0,0071	0,0030	309,4	0,0095	0,0040	316,9	0,0115	0,0053
	0,0078	0,0030		0,0122	0,0041		0,0116	0,0053
	0,0104	0,0030		0,0094	0,0045	319,2	0,0121	0,0060
299,5	0,0063	0,0029	312,1	0,0095	0,0045		0,0148	0,0060
	0,0068	0,0029		0,0098	0,0045	320,5	0,0115	0,0060
	0,0077	0,0029	0,0090	0,0049	0,0151		0,0061	
304,9	0,0072	0,0035	313,5	0,0094	0,0049	323,5	0,0147	0,0068
	0,0076	0,0035		0,0113	0,0048		0,0156	0,0068
	0,0076	0,0035	316,5	0,0111	0,0054		0,0253	0,0067

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Бензен								
281,5	0,0075	0,0037	308,2	0,0104	0,0094	313,5	0,0211	0,0126
	0,0078	0,0036		0,0119	0,0103	317,9	0,0167	0,0136
	0,0080	0,0035		0,0121	0,0095		0,0173	0,0133
298,0	0,0078	0,0064	308,6	0,0129	0,0089	322,5	0,0213	0,0144
	0,0090	0,0069		0,0139	0,0095		0,0166	0,0167
	0,0100	0,0068		0,0173	0,0092		0,0180	0,0150
304,0	0,0098	0,0085	313,1	0,0154	0,0111	322,5	0,0185	0,0151
	0,0109	0,0081		0,0157	0,0109		0,0257	0,0180
	0,0121	0,0079		0,0170	0,0108		0,0317	0,0176
308,1	0,0159	0,0095	313,5	0,0237	0,0118	327,0	0,0279	0,0202
	0,0176	0,0098		0,0088	0,0124		0,0299	0,0212
	0,0191	0,0098		0,0176	0,0122		0,0320	0,0204
Ацетон								
278,3	0,0263	0,0172	292,0	0,0364	0,0232	309,4	0,0394	0,0346
	0,0311	0,0172		0,0375	0,0234		0,0448	0,0344
	0,0374	0,0171		0,0387	0,0234		0,0595	0,0347
279,0	0,0236	0,0179	298,9	0,0358	0,0291	313,5	0,0550	0,0379
	0,0239	0,0174		0,0396	0,0283		0,0609	0,0379
	0,0254	0,0178		0,0492	0,0283		0,0956	0,0376
	0,0262	0,0175	303,5	0,0409	0,0318	318,5	0,0658	0,0424
	0,0277	0,0177		0,0433	0,0315		0,0675	0,0423
	0,0308	0,0175		0,0557	0,0315		0,0933	0,0421
287,4	0,0305	0,0211	304,2	0,0388	0,0305	323,0	0,0751	0,0474
	0,0326	0,0210		0,0429	0,0302		0,0857	0,0477
	0,0330	0,0211		0,0526	0,0303		0,1032	0,0478
ізо-Пропанол								
280,7	0,0101	0,0101	304,7	0,0394	0,0205	314,0	0,0483	0,0259
	0,0127	0,0099		0,0459	0,0204	318,1	0,0347	0,0289
	0,0172	0,0099		0,0187	0,0223		0,0419	0,0284
290,2	0,0171	0,0131	308,6	0,0262	0,0215	320,0	0,0424	0,0316
	0,0179	0,0131		0,0399	0,0214		0,0439	0,0315
	0,0275	0,0127		0,0238	0,0237		0,0507	0,0315
297,0	0,0202	0,0149	312,0	0,0328	0,0238	322,6	0,0395	0,0355
	0,0206	0,0148		0,0385	0,0237		0,0535	0,0355
	0,0214	0,0150		0,0389	0,0253		0,0574	0,0352
304,0	0,0261	0,0187	313,4	0,0393	0,0255	323,2	0,0572	0,0348
	0,0313	0,0190		0,0498	0,0254		0,0632	0,0345
	0,0320	0,0191		0,0264	0,0258		0,0718	0,0345
304,7	0,0392	0,0204	314,0	0,0460	0,0260			

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Етилацетат									
278,1	0,0188	0,0149	303,8	0,0378	0,0270	313,5	0,0434	0,0339	
	0,0196	0,0150		0,0359			0,0293	0,0619	0,0341
	0,0262	0,0149		0,0408			0,0294	0,0378	0,0359
289,4	0,0213	0,0198	308,0	0,0517	0,0292	315,5	0,0449	0,0357	
	0,0238	0,0199		0,0265			0,0304	0,0476	0,0356
	0,0227	0,0199		0,0350			0,0303	0,0410	0,0388
293,6	0,0276	0,0212	309,1	0,0431	0,0303	319,7	0,0423	0,0382	
	0,0317	0,0217		0,0262			0,0306	0,0540	0,0386
	0,0324	0,0216		0,0307			0,0305	0,0439	0,0392
296,1	0,0266	0,0230	313,0	0,0421	0,0306	320,0	0,0469	0,0390	
	0,0271	0,0231		0,0243			0,0336	0,0705	0,0386
	0,0355	0,0232		0,0303			0,0338	0,0463	0,0434
303,8	0,0351	0,0269	313,5	0,0384	0,0336	323,1	0,0483	0,0432	
	0,0358	0,0269		0,0385			0,0342	0,0568	0,0431

Експериментальні дані опрацьовано методом найменших квадратів за лінійною формою рівняння Шредера $\ln X_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$ і наведено в табл. 2, де також відображено розчинність кислоти X_2 за середньої температури досліду (298 К); тут і далі похибки всіх значень приведені для рівня значимості 0,95.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри розчинності 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках за 298 К

Розчинник	X_2 , мол. %	$\Delta_{sol}H$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{sol}S$	$\Delta_{mix}S$	$\Delta_{ideal}S$
		кДж/моль		Дж/моль•К		
Диметилкетон	2,80±0,16	16,61±0,36	-7,6±1,5	25,8±1,2	-22,7±4,9	37,9
Етилацетат	2,35±0,07	17,24±0,34	-7,0±1,4	26,8±1,1	-21,7±4,8	39,4
ізо-Пропанол	1,51±0,06	22,68±0,85	-1,52±1,9	41,9±2,7	-6,6±7,4	43,1
Бензен	0,67±0,09	28,8±1,4	4,6±2,5	54,9±4,5	6,4±8,2	49,9
Ацетонітрил	0,30±0,03	26,99±0,81	2,8±1,9	41,7±2,6	-6,8±6,3	56,6

Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$, наведені в табл. 2, характеризують не тільки процес утворення розчину (змішування компонентів), а й фазовий перехід кристалічної 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в рідку фазу розчину. Тому для визначення зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) і ентропії ($\Delta_{mix}S$), які характеризують взаємодію компонентів у розчині, необхідно знати величину ентальпії ($\Delta_{fus}H$) і ентропії ($\Delta_{fus}S$) плавлення речовини за середньої температури її розчинення; також у ході аналізування зміни ентропії в разі розчинення варто пам'ятати про значення $\Delta_{ideal}S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)/N_2$, Дж/К моль розчиненої речовини, тобто $\Delta_{sol}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H$ та $\Delta_{sol}S = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S$.

Ентальпію плавлення 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти визначали за даними диференційного термічного аналізу, отриманими на дериватографі Q-1500 D системи Paulik – Paulik – Erdely, приєднаному до IBM-сумісного персонального комп'ютера.

Комірки дериватографа калібрували з використанням очищених зрізків біфенілу, адипінової кислоти, нітрату срібла та еталонної бензойної кислоти марки К-1 з отриманням рівняння температурної залежності коефіцієнта теплопередачі [1]:

$$K \cdot 10^2 = 3,668 - 1,128 \cdot 10^{-2} T + 2,723 \cdot 10^{-5} T^2; \quad S^2 = 5,96 \cdot 10^{-7}.$$

Взірці аналізували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 3 К/хв в атмосфері повітря. На рис. 1 показано термограми 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти з різними масами наважок.

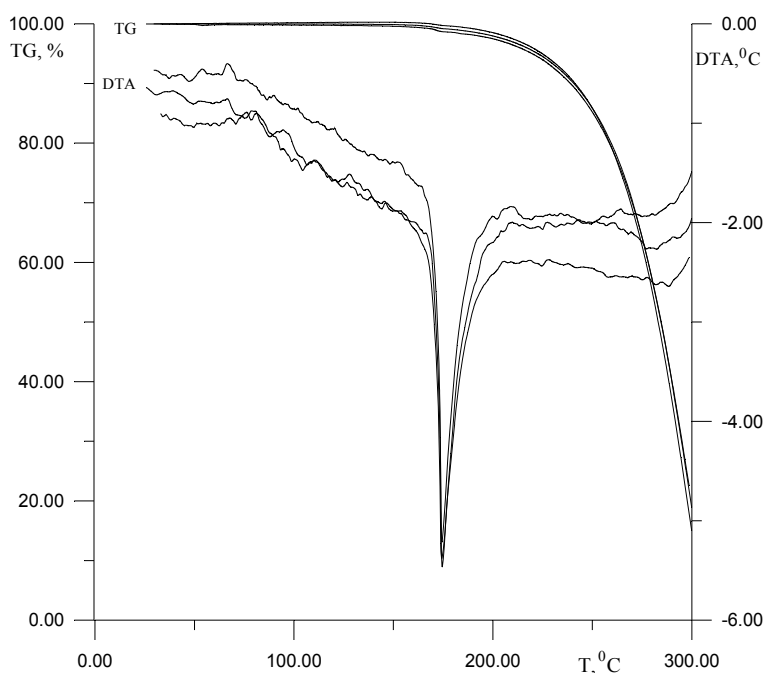


Рис. 1. Термограми 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти

З рис. 1 бачимо, що під час плавлення речовини простежується деяка втрата маси зрізка, яка пов'язана з процесом його випаровування. Тому, розраховуючи теплоту плавлення речовини, необхідно враховувати також теплоту, яка поглинається під час випаровування втраченої маси зразка:

$$K \cdot S = Q_{fus} + Q_{vap} = m_o \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m_{vap} \cdot \Delta H_{vap}, \quad (1)$$

де Q_{fus} і Q_{vap} – кількість теплоти, яка поглинається під час плавлення чи випаровування зрізка, відповідно, Дж; m_o – маса зрізка, яка відповідає температурі початку його плавлення, г; Δm_{vap} – втрата маси зрізка (маса пари, г) за період, який враховували для визначення площі піка S (К·с) під кривою ДТА; K – коефіцієнт теплопередачі, Дж/К·с; $\Delta_{fus}H$ і $\Delta_{vap}H$ – питомі ентальпії плавлення та випаровування речовини, Дж/г.

У табл. 3 наведено результати визначення ентальпії плавлення 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти за температури плавлення $T_{fus} = 458,1$ К за якої коефіцієнт теплопередачі $K = 0,0421 \pm 0,016$ Дж/К·с.

Таблиця 3

Ентальпії плавлення зразків 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти

Номер	m_0 , г	Δm_{vap} , г	S , К·с	Q_{vap} , Дж	$\Delta_{fus}H$, кДж/моль
1	0,2003	0,0049	795,3	2,02	31,8
2	0,2008	0,0047	812,7	1,95	32,5
3	0,1939	0,0035	798,6	1,43	33,6
Середнє значення					$32,6 \pm 1,1$

Зміна ентропії у разі рівноважного процесу плавлення (при $T_{fus} = 458,1$ К) $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_{fus} = 71,2 \pm 2,6$ Дж/моль·К.

Температура інтервалу, у якому досліджено розчинність, суттєво відрізняється від температури за якої визначено ентальпію та ентропію її плавлення. В попередніх дослідженнях ми визначили сталість відношення зміни ентропії до зміни теплоємності за температури плавлення різних класів органічних сполук [2]

$$\left(\frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}Cp} \right)_{T_{fus}} = \left(\frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus} \cdot \Delta_{fus}Cp} \right)_{T_{fus}} = a = 1,35 \pm 0,11. \quad (2)$$

Згідно з відомими рівняннями, вирази для перерахунку ентропії та ентальпії плавлення з температури плавлення на іншу температуру набудуть вигляду

$$\Delta_{fus}H_T = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} + \Delta_{fus}Cp(T - T_{fus}) = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \left[1 + \frac{1}{a} \left(\frac{T - T_{fus}}{T_{fus}} \right) \right]; \quad (3)$$

$$\Delta_{fus}S_T = \Delta_{fus}S_{T_{fus}} + \Delta_{fus}Cp \ln \frac{T}{T_{fus}} = \Delta_{fus}S_{T_{fus}} \left[1 + \frac{1}{a} \ln \frac{T}{T_{fus}} \right]. \quad (4)$$

Перераховані значення ентальпії та ентропії плавлення 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти з температури плавлення (431,1 К) на середню температуру (298 К) інтервалу у якому визначені ентальпії та ентропії її розчинення в органічних розчинниках, такі: $\Delta_{fus}H_{298} = 24,2 \pm 1,1$ кДж/моль; $\Delta_{fus}S_{298} = 48,5 \pm 3,7$ Дж/моль·К.

Результати визначення $\Delta_{mix}H$ и $\Delta_{mix}S$, які характеризують взаємодію компонентів у розчині, наведені в табл. 2. Як впливає з отриманих результатів, для теплот змішування характерні від'ємне та додатне відхилення від закону Рауля.

Це можна пояснити зміною типів водневого зв'язку, які існують між молекулами індивідуальних речовин та компонентами розчину [3]. Знак теплового ефекту, який супроводжує утворення розчину визначений різницею між значеннями енергії міжмолекулярних зв'язків, які руйнуються та утворюються в цьому процесі $\Delta H = \sum E_1 - \sum E_2$. Ілюстрація цього твердження наведена в табл. 4.

Таблиця 4

Зміна ентальпії в разі утворення розчинів 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках

Речовина	Можлива форма існування водневого зв'язку та величини її енергії				
	в індивідуальних речовинах		у розчині		ΔH , кДж/моль
	тип зв'язку	E_1 , кДж/моль	тип зв'язку	E_2 , кДж/моль	
Ацетонітрил	$\equiv N \dots H-C$	0	$\equiv N \dots H-O$	8-10	4±3
Бензен	$C_{\pi} \dots H-C$	5-7	$C_{\pi} \dots H-O$	7-10	10±4
<i>Izo</i> -Пропанол	$-O \dots H-O$	20-25	$-O \dots H-O$	20-25	0±4
Етилацетат	$=O \dots H-C$	5-10	$=O \dots H-O$	20-25	-14±4
Ацетон	$=O \dots H-C$	5-10	$=O \dots H-O$	20-25	-14±4
5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонова кислота	$=O \dots H-O$	20-25	-	-	-

У ході розгляду взаємодії диметилкетону та етилацетату з 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбоною кислотою простежено від'ємне відхилення від закону Рауля, що пояснюється виникненням нових типів водневих зв'язків, міцніших, ніж в індивідуальних речовинах, тобто $\sum E_2 > \sum E_1$, а отже, $\Delta_{mix}H < 0$. У випадку взаємодії ацетонітрилу та бензену з розчиною речовиною спостерігаємо додатне відхилення від закону Рауля, зумовлене утворенням міцніших водневих зв'язків у розчині ($\sum E_2 < \sum E_1$; $\Delta_{mix}H > 0$). Розчин 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в *izo*-пропанолі близький до ідеального за енергією взаємодії компонентів у розчині, адже $\sum E_2 \approx \sum E_1$ і, відповідно, $\Delta_{mix}H \approx 0$.

Отже, унаслідок досліджень для 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти визначено ентальпії та ентропії: плавлення, розчинення та змішування в органічних розчинниках різної полярності.

1. Кочубей В.В., Собечко И.Б., Величковская Н.И., и др. Дериватографическое определение энтальпии плавления веществ, которое сопровождается потерей массы образца. Энтальпии плавления фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот // Труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC - 2013), 23-28 сентября 2013 года, СПб., 2013. С. 312 – 314.
2. Собечко И.Б., Прокоп Р.Т., Горак Ю.И., и др. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических рас творителях // Вопросы химии и хим. технологии. 2013. № 4. С. 12-19.
3. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.

THERMODYNAMIC OF 5-PHENYL-2-METHYL-3-FURAN CARBOXYLIC ACID SOLUTIONS IN ORGANIC SOLVENTS

I. Sobechko¹, R. Prokop¹, V. Kochubey¹, G. Melnyk¹, Yu. Horak²

¹National University "Lviv Polytechnic",
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine

Enthalpy and entropy of dissolution of 5-phenyl-2-methyl-3-furancarboxylic acid have been calculated based on temperature dependence of its dissolution in solvents of different polarity, namely acetonitrile, benzene, dimethylketon, iso-propanol and ethyl acetate. Enthalpy of fusion ($\Delta_{fus}H_{458,1} = 32.6 \pm 1.1$ kJ/mol) has been determined by differential thermal analysis. The expressions for the recalculation of entropy and enthalpy of fusion from the substance melting point to any other temperature have been proposed. Corrections of fusion enthalpy values for the temperature 298K have been provided. The influence of the solvents on the enthalpy and entropy of mixing has been analyzed.

Key words: enthalpy and entropy of dissolution and mixing, entropy of fusion, furan derivatives, 5-phenyl-2-methyl-3-furan carboxylic acid.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ 5- ФЕНИЛ -2 - МЕТИЛ- 3 - ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. Собечко¹, Р. Прокоп¹, В. Кочубей¹, Г. Мельник¹, Ю. Горак²

¹Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина,
e-mail: phys.chem.lp @ gmail.com

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина

По температурной зависимости растворимости 5-фенил-2-метил-3-фуранкарбонической кислоты рассчитано энтальпию и энтропию ее растворения в ацетонитриле, бензоле, ацетоне, изо-пропанол и этилацетате. Методом дифференциально-термического анализа определено теплоту плавления ($\Delta_{fus}H_{458,1} = 32,6 \pm 1,1$ кДж/моль). Проанализировано влияние растворителей на энтропию и энтальпию смешения.

Ключевые слова: энтальпия и энтропия растворения и смешивания; энтропия плавления, производные фурана, 5-фенил-2-метил-3-фуранкарбоническая кислота.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013