

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-МЕТИЛДИОКСОЛАНА-1,3 В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

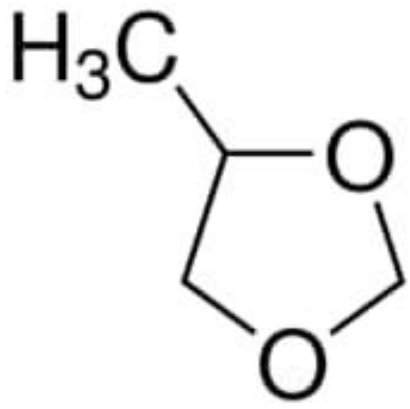
Ковалёва Е.В.<sup>1</sup>, Блохин А.В.<sup>2</sup>, Гарист И.В.<sup>3</sup>, Щемелев А.П.<sup>3</sup>, Степурко Е.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова, Могилев

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск

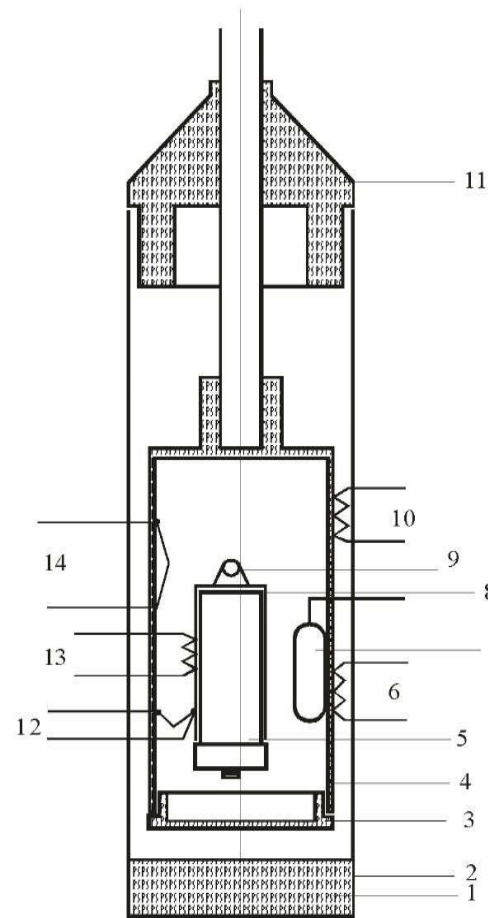
<sup>3</sup> Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Могилев

e-mail: [kovaleva\\_ev@msu.by](mailto:kovaleva_ev@msu.by)



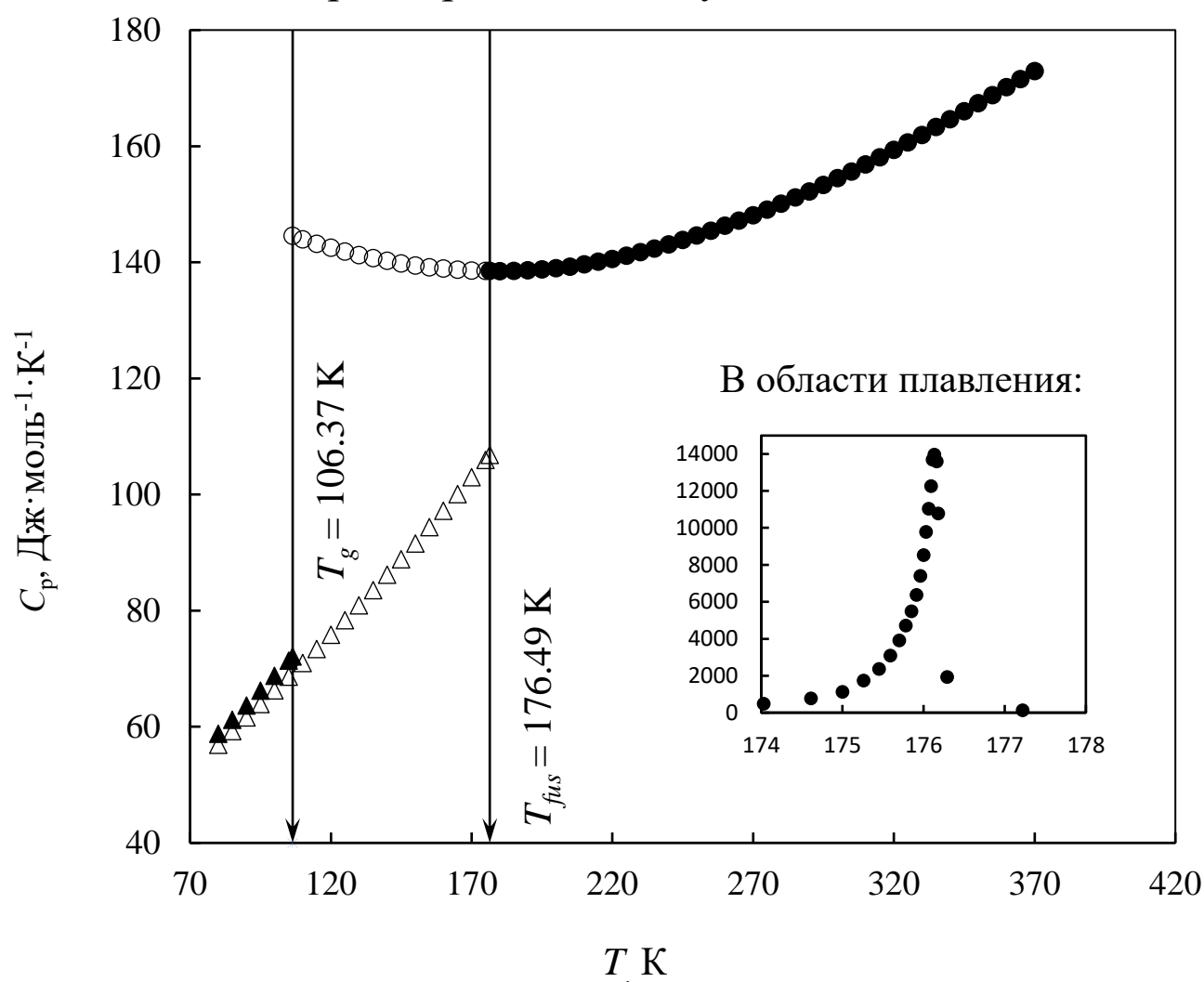
4-Метилдиоксолан-1,3 в числе других циклических ацеталей широко используется в составе растворителей, экстрагентов, компонентов топлив, смазочных масел, гидравлических жидкостей, добавок, повышающих октановое число бензинов. Вещество широко применяется в производстве продуктов парфюмерии, лекарств, фунгицидов, флотореагентов; используется в текстильной промышленности для отделки и улучшения свойств тканей, для изготовления электроизолирующих нетканых материалов, входит в состав для лаков в полиграфической и бумажной промышленности. Коммерческий образец 4-метилдиоксолана-1,3 (CAS 1072-47-5, фирма «abcg») с исходной чистотой 96 % масс. перед экспериментом был обезвожен металлическим натрием и очищен методом многократной фракционной перегонки. Подготовленный образец имел чистоту более 99.8 % масс. по данным ГЖХ.

Теплоемкости образца 4-метилдиоксолана-1,3 в интервале (80 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области).



- 1 – угольный адсорбер;
- 2 – вакуумный стакан;
- 3 – нижняя крышка адиабатического экрана;
- 4 – адиабатический экран;
- 5 – калориметр-контейнер;
- 6 – основной нагреватель адиабатического экрана;
- 7 – железо-родиевый термометр сопротивления;
- 8 – нагревательная гильза;
- 9 – нейлоновые нити;
- 10 – вспомогательный (градиентный) нагреватель адиабатической оболочки;
- 11 – медный фланец;
- 12 – основная термопара (Cu+0.1%Fe)/хромель;
- 13 – нагреватель гильзы;
- 14 – вспомогательная (градиентная) термопара (Cu+0.1%Fe)/ хромель.

Измерения проводились в автоматическом режиме и контролировались системой, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных АК-6.25. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ( $R_0 \approx 50$  Ом), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости не превышала  $\pm 0.4$  %. Вклад теплоемкости образца в суммарную теплоемкость заполненной калориметрической ампулы составлял не менее 40 %.



▲ – стекло, Δ – кристалл, ● – жидкость, ○ – переохлажденная жидкость

Температурная зависимость сглаженных значений теплоемкости 4-метилдиоксолана-1,3 при давлении насыщенного пара

Значительное расхождение в значениях массовой и мольной доли основного вещества в изученном образце связано, вероятнее всего, с наличием в нем примерно 0.1 % масс. воды с учетом природы вещества. Исходя из принципа аддитивности, такое содержание воды приводит к увеличению удельной теплоемкости жидкого образца примерно на 0.1 % по сравнению с абсолютно чистым (сухим) 4-метилдиоксоланом-1,3, что в 4 раза меньше заявленной погрешности измерений и поэтому может не учитываться при расчете термодинамических функций вещества. Влияние примесной воды на теплоемкость образца в кристаллическом и стеклообразном состоянии еще меньше.

Энтальпия и энтропия плавления 4-метилдиоксолана-1,3 по результатам трех серий измерений:

$$\Delta_{cr}^1 H_m^\circ = (8527 \pm 10) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad \Delta_{cr}^1 S_m^\circ = (48.31 \pm 0.06) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления рассчитаны стандартные термодинамические функции 4-метилдиоксолана-1,3 в интервале (80 – 370) К.

Стандартные термодинамические функции 4-метилдиоксолана-1,3 (ж) при 298.15 К (Дж/(моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>))

| $C_{p,m}^\circ$    | $S_m^\circ(T) - S_m^\circ(80)$ | $(H_m^\circ(T) - H_m^\circ(80))/T$ | $-(G_m^\circ(T) - H_m^\circ(80))/T$ |
|--------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>154.1 ± 0.6</b> | <b>184.7 ± 0.7</b>             | <b>113.4 ± 0.5</b>                 | <b>71.27 ± 0.87</b>                 |

Установлено, что жидкий 4-метилдиоксолан-1,3 при охлаждении от  $T = 290$  К со скоростью  $(0.03 - 0.01) \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  переохлаждается с последующим образованием стеклообразной фазы. При измерении теплоемкости в режиме нагрева расстеклование образца происходит в интервале от 95 К до 108 К. Спонтанная кристаллизация переохлажденной жидкости начинается при  $T = 115$  К. Установлено, что в результате anomalously медленной кристаллизации в течение примерно 2 суток образуется метастабильная кристаллическая фаза. В ходе измерения ее теплоемкости в интервале (146 – 174) К происходит самопроизвольный экзотермический переход в стабильный кристалл. В дальнейших исследованиях для получения стабильной кристаллической фазы образец после начала кристаллизации медленно нагревался до  $T = 174$  К и выдерживался при этой температуре в течение (10 – 20) ч до установления постоянного температурного хода калориметра.

Температура стеклования и скачок теплоемкости при расстекловании:

$$T_g = (106.37 \pm 0.02) \text{ К} \quad \text{и} \quad \Delta_g^1 C_p = (72.44 \pm 0.65) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Методом фракционного плавления:

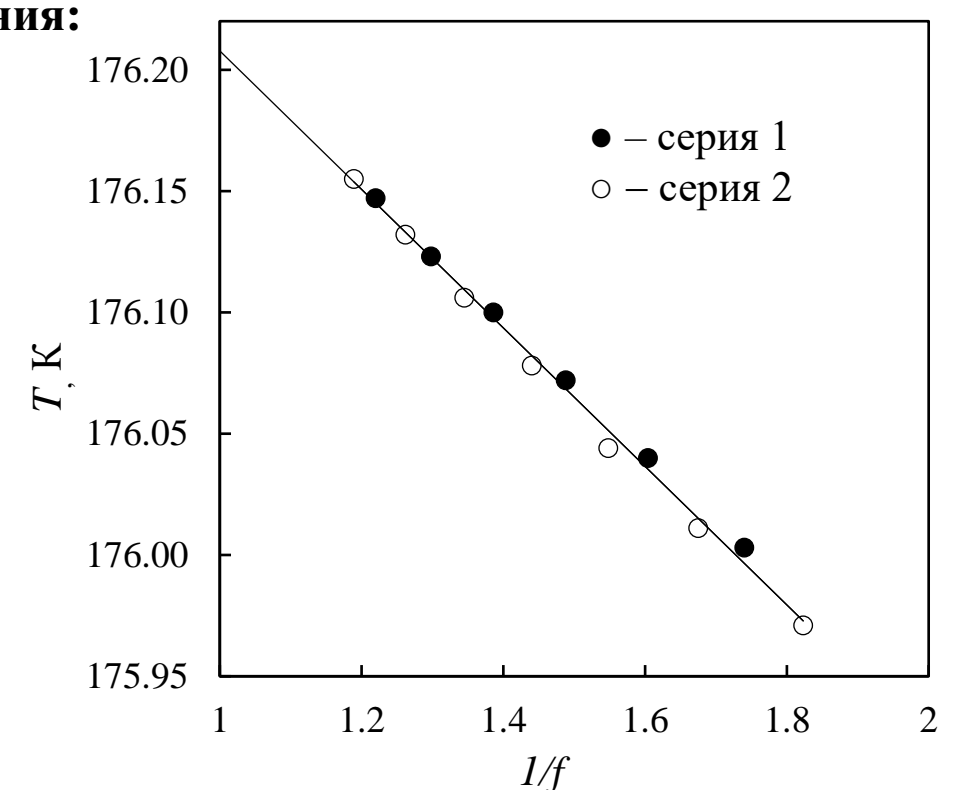
Температура плавления

абсолютно чистого вещества

$$T_{fus} = (176.49 \pm 0.02) \text{ К}$$

Чистота исследованного образца

$$x = (99.06 \pm 0.05) \% \text{ мол.}$$



Зависимость температуры от обратной величины доли расплава образца 4-метилдиоксолана-1,3 стандартные термодинамические функции