

УДК 543.544:543.51

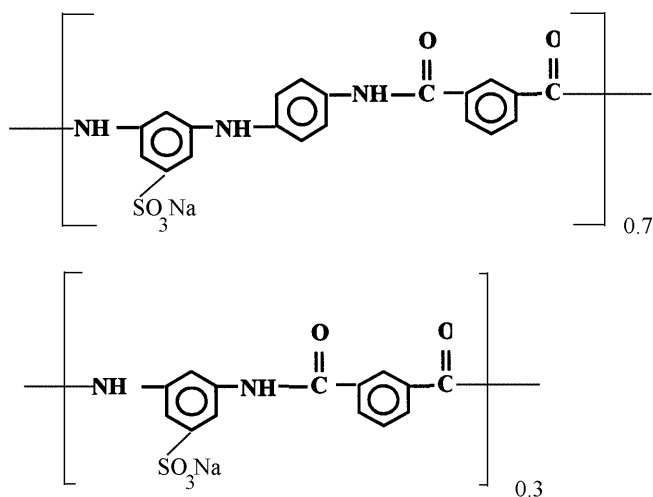
## ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ БУТАНОЛА-1 НА СОПОЛИМЕРЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИДОВ ПО ДАННЫМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев

(кафедра физической химии)

Методом обращенной газовой хроматографии в интервале температур 38–196° изучена сорбция бутанола-1 на сополимере, состоящем из фрагментов N-изофталоил-2'-натрийсульфонато-4,4'-диаминофениламина и 3-аминофенилизофталамида в соотношении 70:30 моль%. По изотермам, рассчитанным по данным хроматографического опыта, определены термодинамические характеристики сорбции спирта на сополимере: теплота сорбции, работа и изменение энтропии для различных заполнений полиамида сорбатом.

Расчет изотерм сорбции бутанола-1 на высоконеоднородном полиамидном сульфатсодержащем сополимере (ПАМ)



способом, описанным в [1], позволил определить изостерические термодинамические характеристики этого процесса для стеклообразного и высокоэластического состояния полимера. Были рассчитаны теплота ( $Q$ ) дифференциальная работа ( $A$ ) и дифференциальная энтропия ( $\Delta S_{ис}$ ) сорбции для различных заполнений полимера сорбатом, т.е. для различных величин сорбции  $a$ . Для расчета  $Q$  по изотерм определяли значения равновесного давления пара бутанола-1 ( $p$ ) для следующих значений  $a$ , составляющих 1, 2, 4, 5, 10, 20, 30, и

40 мкмоль/г. В координатах  $\ln p - 1/T$ , где  $T$  – температура опыта, строили изостеры (рис. 1) и по формуле [2]

$$Q_{ис} = RT^2(d \ln p / dT)$$

для линейных участков этой зависимости рассчитывали теплоту процесса. Для величин сорбции (1 и 2 мкмоль/г) изостеры линейны в интервале температур 38–19°, а с ростом величины  $a$  в области температур, соответствующих фазовому переходу (143–166°), имеет место отклонение от линейности. Область изостер до 143° соответствует адсорбции бутанола-1 на поверхности полиамида, а после 166° доминирует растворение спирта в сополимере. Изостерическая теплота адсорбции с увеличением заполнения поверхности полиамида молекулами бутанола-1 растет (табл. 1, рис. 2) и при  $a = 40$  мкмоль/г достигает значения теплоты конденсации бутанола-1, равной 10.45 ккал/моль [3]. Такой ход зависимости  $Q_{ис} = f(a)$  можно объяснить увеличением вклада энергии взаимодействия сорбат – сорбат в энергию адсорбции с повышением плотности сорбционного слоя. Тот факт, что взаимодействие сорбат – сорбат начинает проявляться при очень малых величинах  $a$ , указывает на то, что заполнение поверхности полиамида бутанолом-1 происходит неравномерно и задолго до насыщения полимера сорбатом начинается объемное заполнение тонких пор. Величина  $Q_{ис}$  в области абсорбции (температура более 160°) практически не зависит от заполнения (табл. 1, 2).

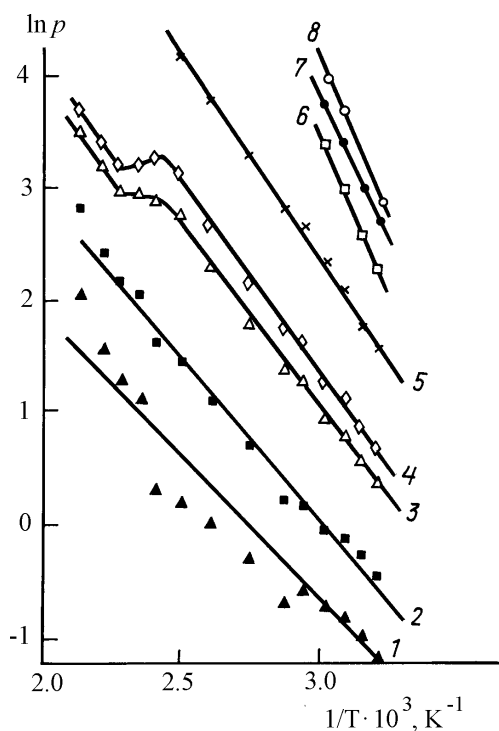


Рис. 1. Изостеры адсорбции бутанола-1 на ПАМ при  $a$ , мкмоль/г: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20, 7 – 30, 8 – 40

Таблица 1

Значения изостерической теплоты сорбции бутанола-1 на ПАМ ( $Q_{ис}$ ) коэффициентов корреляции ( $r$ ) для различных заполнений поверхности ( $a$ ), определенные в температурном интервале  $T$

$a$ , мкмоль/г	$T$ , °С	$Q_{ис}$ , ккал/моль	$r$
1	38–196	5.4±0.9	0.961351
2	38–196	5.9±0.4	0.993480
4	38–128	6.4±0.4	0.996747
5	38–128	6.7±0.3	0.998486
10	38–128	7.3±0.4	0.997442
20	38–74	9.6±1.6	0.992412
30	38–68	9.9±2.8	0.987897
40	38–68	11.0±5.0	0.988717
4	166–196	7.6±3.8	0.999205
5	166–196	7.4±4.0	0.999061

Изостерические теплоты сорбции бутанола-1 были рассчитаны также из наклона зависимости  $\ln V_{ис} = f(1/T)$  [3], где  $V_{ис}$  – значения удерживаемых объемов спирта, соответствующих фиксированным величинам адсорбции. Как и следовало ожидать, значения теплоты адсорбции, рассчитанные по изостерам ( $Q_{ис}$ ) и по изостерическим удерживаемым объемам ( $Q_V$ ), совпадают только для малых заполнений, соответствующих линейной области изотерм (табл. 1, 2). С увеличением  $a$  наблюдается превышение значений  $Q_{ис}$  над  $Q_V$ . В области температур, соответствующих высокоэластическому состоянию полиамида, в котором форма изотерм близка к линейной [1], эти величины очень близки. Изостерические величины дифференциальной работы рассчитывали по формуле  $A_{ис} = R \ln(p_s/p)$  [2], где  $p_s$  – давление насыщенного пара бутанола-1 при температуре опыта  $T$ . Как видно из рис. 2, с увеличением заполнения полиамида бутанолом-1 при всех температурах  $A_{ис}$  монотонно уменьшается.

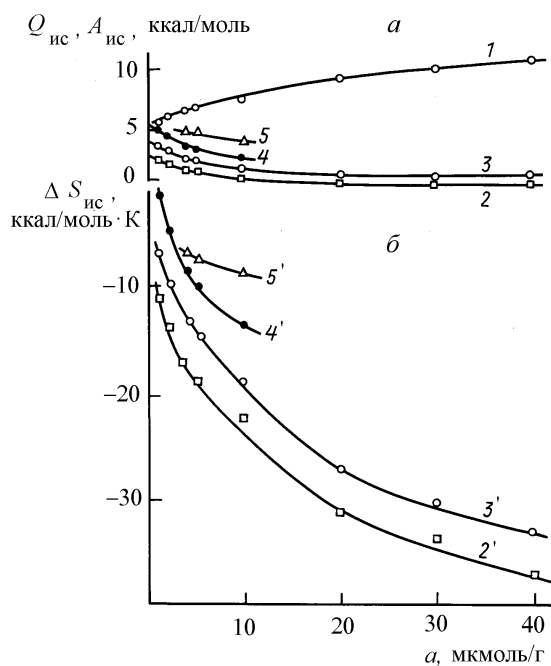


Рис. 2. Зависимость теплоты адсорбции  $Q_{ис}$  ( $I$ ) в интервале температур 38 – 143°, дифференциальной работы  $A_{ис}$  (2, 3, 4, 5) и дифференциальной энтропии  $\Delta S$  (2', 3', 4', 5') при температуре 38.7, 58.5, 111.2, 166.5° для бутанола-1 на ПАМ

Т а б л и ц а 2

Значения теплоты сорбции бутанола-1 на ПАМ ( $Q_V$ ) коэффициентов корреляции ( $r$ ) для различных заполнений поверхности ( $a$ ), определенные в температурном интервале  $T$

$a$ , мкмоль/г	$T$ , °С	$Q_V$ , ккал/моль	$r$
1	38–196	5.3±0.4	0.989303
2	38–196	5.9±0.6	0.992548
4	38–128	6.6±0.4	0.996450
5	38–128	6.7±0.6	0.995430
10	38–128	6.9±1.1	0.982458
20	38–74	10.0±2.1	0.988541
30	38–68	11.2±1.7	0.996383
40	38–68	14.8±4.8	0.994355
4	166–196	7.4±4.8	0.997472
5	166–196	7.7±1.8	0.999674

По формуле  $\Delta S = -1/T(Q_{ис} - A_{ис})$  [2] определены значения дифференциальной энтропии сорбции для различных значений  $a$ . На рис. 2 показано, что с увеличением количества сорбированного вещества  $\Delta S$  падает как при адсорбции, так и при растворении. Из всех рассчитанных нами термодинамических характеристик энтропия наиболее заметно реагирует на изменение заполнения полимера сорбатом.

Работа поддержана грантом РФФИ. Код проекта 97–03–32060.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2, Хмия. 1996. 39. С.
2. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева. М., 1973. С. 90.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1970. С. 420.

Поступила в редакцию 19.12.96