

УДК 541.11

Г.В. Мельник, В.В.Сергєєв, С.І. Герасимчук, В.М. Дібрівний
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА В СИСТЕМІ ГЕПТАН – КРЕМНІЙВМІСНИЙ АЦЕТИЛЕНОВИЙ ПЕРОКСИД

© Мельник Г.В., Сергєєв В.В., Герасимчук С.І., Дібрівний В.М., 2001

За допомогою статичного методу досліджено рівновагу рідина – пара в системі гептан – кремнійвмісний ацетиленовий пероксид. На базі отриманих результатів розраховано коефіцієнти активності компонентів розчину.

Vapor-liquid equilibrium for the system heptane – silicon containing acetylene peroxide has been investigated by means of static method. On the base of these data activity coefficients have been calculated.

Кремнійорганічні пероксида давно привертають увагу дослідників завдяки ряду цінних властивостей, серед яких: висока термостабільність, гідрофобність, стійкість до гідролізу. Поєднання цих характеристик із низькою легкістю забезпечує стійкість при зберіганні та окреслює основний напрямок застосування згаданих вище сполук – вільнорадикальні процеси: зшивання насичених (поліізобутиленових, етилен-пропіленових, силосанових) та ненасичених (поліізопренових, бутадієн-нітрильних) еластомерів, високо-температурне ініціювання полімеризації, модифікація полімерів та отвердження лакових композицій [1–3]. Оскільки абсолютна більшість всіх відомих сьогодні хімічних реакцій проводиться в рідкій фазі, то необхідною є інформація про поведінку кремнійорганічних пероксидів у розчинах.

З цією метою за допомогою статичного методу з мембранним нуль-манометром досліджено рівновагу в системі гептан – 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин. Надійність роботи тензиметричної установки перевірена в серії дослідів з випаровування гептану, первинні дані наведені в табл.1.

Таблиця 1

Температурна залежність тиску насиченої пари гептану

Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа
284,4	3,00	301,3	7,53	318,5	16,06	335,4	30,86	350,5	52,38
294,1	5,33	310,3	11,26	326,4	22,06	344,4	42,59	344,2	42,20

Температурна залежність тиску насиченої пари гептану визначена для температурного інтервалу 284,4–350,5 К та зображена у вигляді рівняння:

$$\ln P(\text{Па}) = (23,1 \pm 0,3) - (4261 \pm 99)/T.$$

Ентальпія випаровування гептану, розрахована на основі температурної залежності тиску насиченої пари, становить $(35,4 \pm 0,8)$ кДж/моль. Отримані результати узгоджуються з літературними даними [4] в межах похибки вимірювань, що свідчить про відсутність систематичних похибок при роботі на нашій експериментальній установці в дослідженому інтервалі тисків та температур.

Тиск насиченої пари виміряно над системами гептан – 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин, вміст гептану в яких становив 95,6; 84,1; 77,6; 51,4 мол. %, відповідно. Первинні дані отриманих температурних залежностей наведені у табл. 2.

Таблиця 2

**Температурні залежності тиску насиченої пари над розчинами
гептан-3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин**

Вміст гептану – 95,6 мол. %		Вміст гептану – 84,1 мол. %		Вміст гептану – 77,6 мол. %		Вміст гептану – 51,4 мол. %	
Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа
287,8	3,80	283,8	3,27	286,6	3,20	282,7	2,53
295,3	5,20	291,9	4,40	294,1	4,40	293,7	4,07
303,1	7,60	298,8	5,73	302,5	6,13	303,0	5,60
311,4	11,13	307,2	8,60	312,5	9,20	311,4	7,67
318,6	15,20	315,2	11,66	320,6	13,20	318,8	10,00
325,4	19,86	323,7	16,60	328,8	18,13	325,5	12,53
333,6	27,26	333,0	23,33	336,6	23,39	333,4	16,60
340,8	35,39	340,9	30,79	342,9	29,66	340,3	20,66
346,5	43,06	347,9	38,52	347,5	33,79	345,6	23,86
352,8	53,32	352,7	44,12	352,5	39,72	353,1	29,39

Отримані дані температурних залежностей тиску пари над розчинами добре описуються рівнянням Клапейрона – Клаузіуса (коефіцієнт кореляції ρ у всіх випадках більший від 0,99). Тому результати вимірювань були оброблені методом найменших квадратів з врахуванням 95 %-го довірчого інтервалу і також апроксимовані у вигляді рівняння:

$$\ln P(\text{Па}) = A + B/T.$$

У табл. 3 поданні результати математичної обробки експериментальних даних для розчинів різного складу. Термодинамічні характеристики випаровування пероксиду визначені ефузійним методом Кнудсена [5]. Температурна залежність тиску насиченої пари описана рівнянням вигляду:

$$\ln P(\text{Па}) = (28,5 \pm 0,8) - (7750 \pm 22)/T.$$

Таблиця 3

**Результати обробки експериментальних даних температурних залежностей тиску пари
над розчинами гептан-3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин**

Вміст гептану, мол. %	Темпер. інтервал, К	A	-B, К	ρ
100,0	284–351	23,0±0,3	4261±99	0,99964
95,6	287–353	22,7±0,2	4172±54	0,99991
84,1	283–353	21,6±0,3	3846±98	0,99935
77,6	286–353	21,5±0,2	3848±67	0,99974
51,4	282–354	20,2±0,2	3496±56	0,99978
0,0	287–298	28,5±0,8	7750±220	0,99979

На основі отриманих даних було зроблено ізотермічні перерізи на графіках залежності тиску пари від температури для чистих компонентів та розчинів різного складу при температурах 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350К. Дані залежності загального тиску пари над розчинами від їх складу наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Залежність тиску пари (кПа) над розчинами гептан-3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин від вмісту гептану при різних температурах

Вміст гептану, %	T = 290 K	T = 300 K	T = 310 K	T = 320 K	T = 330 K	T = 340 K	T = 350 K
100,0	4,25	6,93	10,95	16,83	25,20	36,84	52,71
95,6	4,14	6,69	10,48	15,95	23,68	34,35	48,77
84,1	4,18	6,48	9,75	14,30	20,50	28,77	39,59
77,6	3,73	5,80	8,78	12,93	18,62	26,24	36,26
51,4	3,42	5,11	7,44	10,58	14,73	20,12	26,99
0,0	0,01	0,02	0,03	0,07	0,15	0,29	0,56

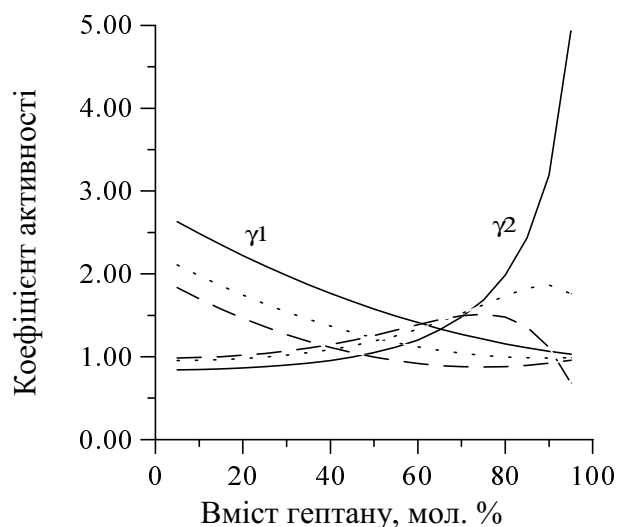
Залежності загального тиску пари над гептановими розчинами апроксимували поліномом третього степеня, котрий вибрали, враховуючи середньоквадратичне відхилення між експериментальними та розрахованими за поліномом точками. Вважали, що при значенні відхилення, співвимірному з похибкою експерименту, поліном добре описує експериментальні дані. Отримані таким чином коефіцієнти поліноміальних рівнянь використовували для розрахунку складу рівноважної пари (x,y), парціальних тисків (P_1, P_2) та коефіцієнтів активності (γ_1, γ_2) компонентів системи гептан – кремнійорганічний пероксид за модифікованим рівнянням Дюгема – Маргулеса [6]. У табл. 5 наведено характеристики ізотермічної рівноваги досліджуваної системи для максимальної температури – 350 K, індекс “1” стосується гептану.

Таблиця 5

Дані ізотермічної рівноваги рідина – пара в системі гептан-3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин при 350 K

x, мол. %	y, мол. %	P, кПа	P_1 , кПа	P_2 , кПа	γ_1	γ_2
5,00	90,18	5,360	4,834	0,526	1,834	0,984
10,00	94,70	9,472	8,970	0,502	1,700	0,990
15,00	96,30	12,967	12,488	0,479	1,577	1,001
20,00	97,12	15,921	15,463	0,458	1,464	1,017
25,00	97,62	18,412	17,973	0,439	1,362	1,039
30,00	97,95	20,521	20,101	0,420	1,268	1,067
35,00	98,19	22,318	21,914	0,404	1,185	1,103
40,00	98,38	23,883	23,496	0,387	1,112	1,146
45,00	98,54	25,295	24,925	0,370	1,049	1,196
50,00	98,67	26,632	26,278	0,354	0,995	1,255
55,00	98,81	27,969	27,635	0,334	0,951	1,319
60,00	98,94	29,385	29,073	0,312	0,917	1,385
65,00	99,08	30,958	30,672	0,286	0,893	1,447
70,00	99,23	32,759	32,507	0,252	0,879	1,495
75,00	99,39	34,875	34,662	0,213	0,875	1,513
80,00	99,55	37,378	37,212	0,166	0,881	1,477
85,00	99,72	40,347	40,232	0,115	0,896	1,357
90,00	99,86	43,859	43,796	0,063	0,921	1,111
95,00	99,96	47,990	47,971	0,019	0,956	0,684

Концентраційні залежності коефіцієнтів активності компонентів дослідженої бінарної системи наведені на рисунку.



Залежність коефіцієнтів активності компонентів від складу системи гептан – 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин:

- для температури 290 К;
- - - - - для температури 320 К;
- · - · - для температури 350 К.

Для розчинів гептан – 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин γ_i залежно від складу суміші може бути більшим або меншим за одиницю, що, враховуючи симетричний спосіб нормування коефіцієнтів активності, є ознакою знакозмінних відхилень властивостей парової фази від закону Рауля. Ще одна особливість, на яку слід звернути увагу, – це суттєва залежність коефіцієнтів активності компонентів розчину від температури.

1. Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. и др. // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – С.143. 2. Похмурская М.В., Тимофеевич Н.Т., Литковец А.К. и др. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1981. – № 149. – С. 40–42. 3. Виленская М.Р., Петровская Г.А., Мамчур А.П. и др. // Журн. общ. химии. – 1978. – Т. 48. – № 9. – С. 1735–1738. 4. Cox J.D., Pilcher G. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. – London, 1970. 5. Мельник Г.В. Термодинамічні властивості кремнійвмісних ацетиленових пероксидів: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 2000. 6. Сергеев В.В. Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина-пара в розчинах акрилових сполук: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1997.