

УДК 541.11

І.З. Галатин, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Ю.А. Раєвський
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

ВИЗНАЧЕННЯ НАДЛИШКОВИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ В РОЗЧИНАХ ЕСТЕРУ β -МЕТИЛКРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ В БЕНЗОЛІ

© Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., 2002

На основі коефіцієнтів активності компонентів бінарної системи бензол – естер розраховано надлишкові термодинамічні характеристики: ентальпії, ентропії та енергії Гіббса.

On the base of activity coefficients of binary system bensen – ester thermodynamic properties (enthalpies, entropies and Gibbs energies) have been determined.

Надійні термодинамічні дані про надлишкові термохімічні функції H^E , G^E , TS^E , ΔG^m можуть служити потрібним матеріалом для проектування технологічної апаратури і оптимізації процесів синтезу, розділення і очистки речовин, а також обґрунтовувати існування розчинів з різним вмістом компонентів. Двокомпонентні системи бензол – естер утворюють неідеальні розчини, тому виникає потреба в термодинамічному обґрунтуванні ймовірності їх існування.

Термодинамічні властивості неідеальних розчинів характеризують надлишковими термодинамічними функціями Y^E , які є різницею між функціями змішування даного розчину ΔY^m та ідеального ΔY^m_{id} , тобто:

$$Y^E = \Delta Y^m - \Delta Y^m_{id} \quad (H, G, A, S, V \text{ і т.д.}).$$

Серед цих функцій найважливішими є надлишкова ентальпія H^E та надлишкова енергія Гіббса G^E , котрі безпосередньо залежать від коефіцієнтів активності:

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_1, \dots, x_{k-1}}; \quad (1)$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i. \quad (2)$$

Значення і знак G^E визначають ступінь і характер відхилення властивостей розчину від ідеальності, а H^E безпосередньо пов'язана з енергіями міжмолекулярних взаємодій у рідкій фазі [1].

Сучасні знання про міжмолекулярні взаємодії в розчині та досягнення статистичної теорії розчинів не дозволяють проводити задовільні розрахунки Y^E тільки з використанням молекулярних даних. У кожній теорії розчинів існують рівняння, що описують залежність функцій змішування від складу розчину. Проте в ці рівняння входять деякі параметри, значення яких отримують експериментальними методами [2]. Отже, експеримент – це основне джерело інформації про надлишкові термодинамічні функції реальних розчинів.

Потрібно відмітити, що прямими експериментальними методами можна визначити лише дві надлишкові термодинамічні функції – H^E (калориметрія) та V^E (дилатометрія). Тому

для визначення вищезгаданих термодинамічних функцій все більше користуються непрямими методами, досліджуючи рівновагу рідина–пара при різних температурах, а саме через коефіцієнти активності γ . Хоча прямі методи дають надійніші результати, але у випадку неполярних сумішей розрахунки за рівноважними даними виявляються досить точними [1]. Це зумовлено тим, що для двокомпонентних неполярних систем залежність $\ln\gamma_i$ від T близька до лінійної, тому похідна $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{X_i}$ визначається достатньо точно.

В роботі були визначені такі надлишкові термодинамічні функції як ентальпія змішування H^E , надлишкова енергія Гіббса G^E , добуток TS^E та функція змішування ΔG^m .

Залежність $\ln\gamma_i$ від T для бінарної системи бензол – бутиловий естер β -метилкратонової кислоти виявилася лінійною. Коефіцієнти лінійної залежності $y = bx + a$ використовували для розрахунку похідної $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{X_i}$, яка застосовується для визначення ентальпій змішування розчинів (рівняння 1).

Надлишкову енергію Гіббса визначали за рівнянням (2), а добуток TS^E – як різницю H^E і G^E . Використовуючи надлишкову енергію Гіббса, розраховували функцію змішування ΔG^m для розчинів різного складу.

Таким чином, були отримані концентраційні залежності надлишкових термодинамічних функцій при різних температурах, що зображені на рис. 1–3.

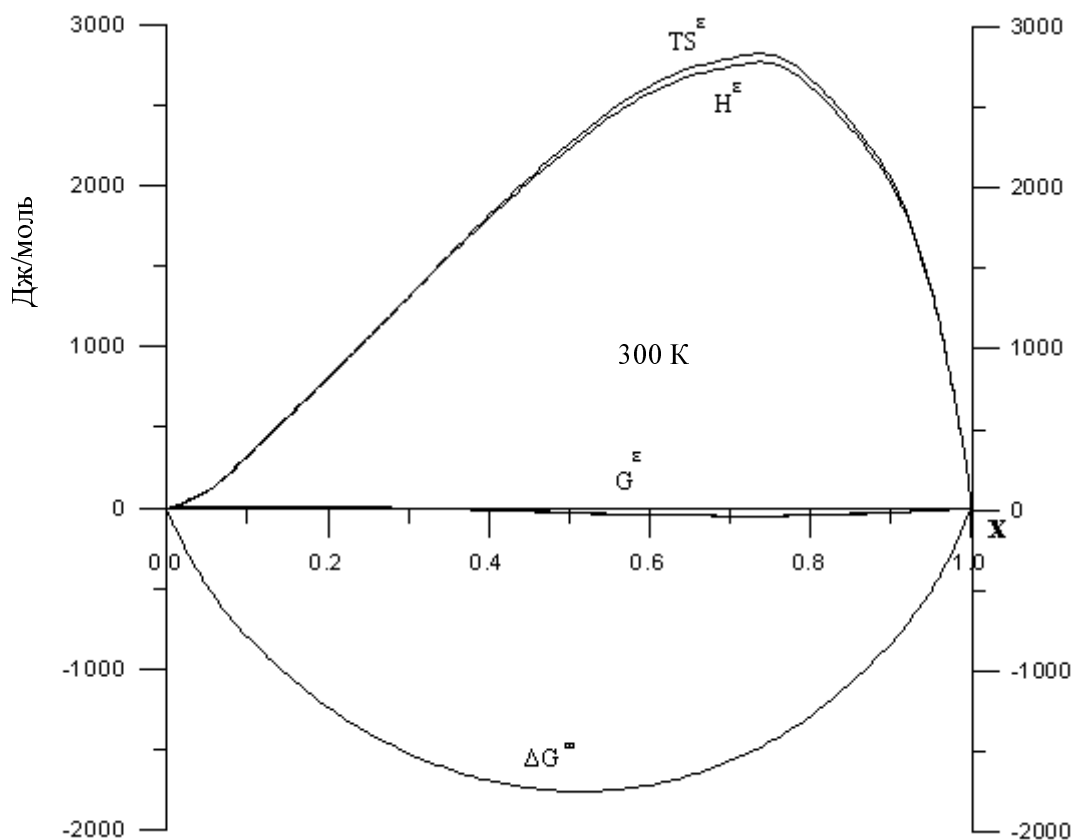


Рис. 1. Надлишкові термодинамічні функції для розчинів бензол – бутиловий естер β -метилкратонової кислоти залежно від мольної частки бензолу при $T = 300\text{ K}$

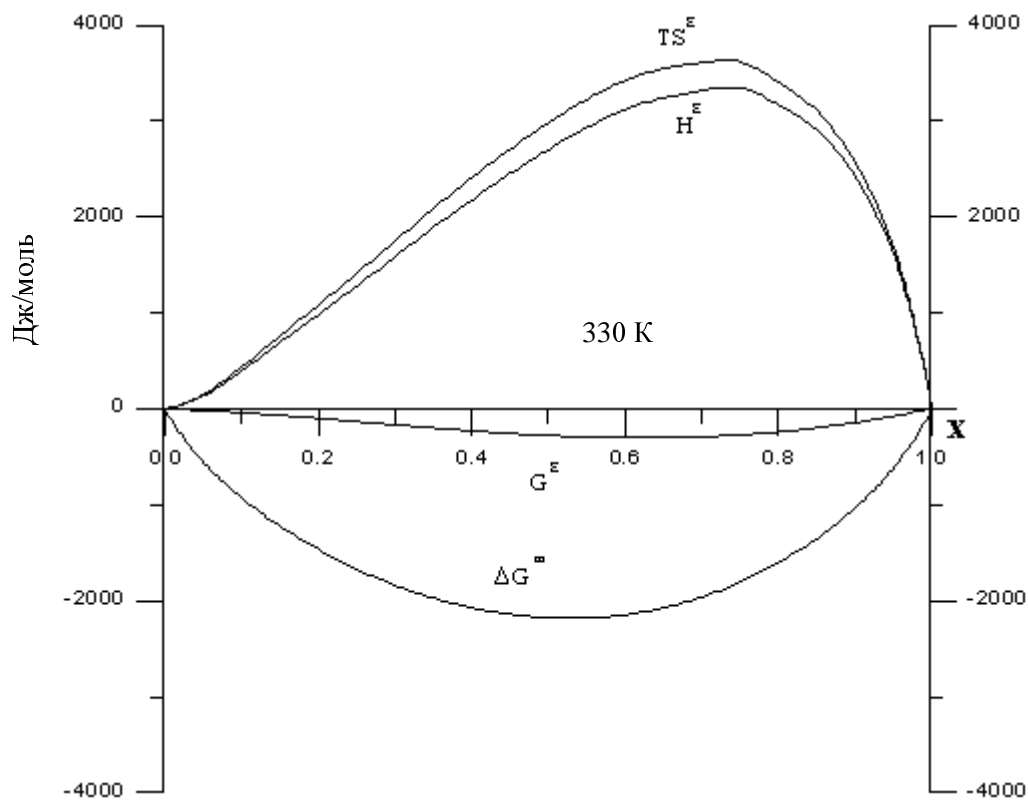


Рис. 2. Надлишкові термодинамічні функції для розчинів бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти залежно від мольної частки бензолу при $T = 330\text{ K}$

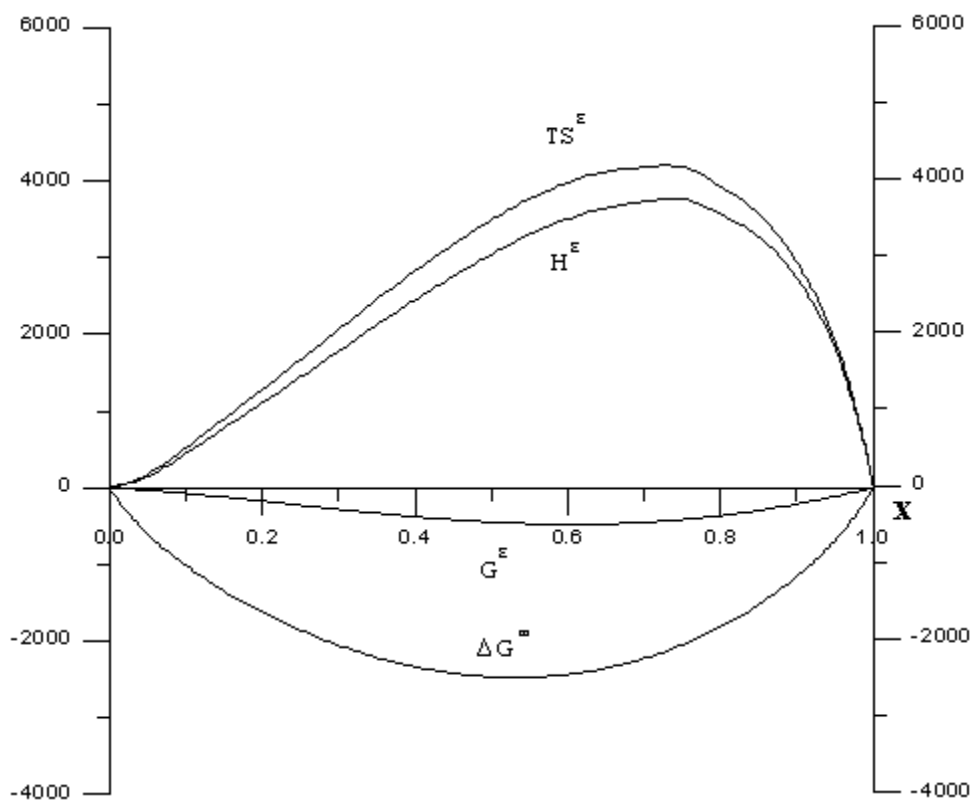


Рис. 3. Надлишкові термодинамічні функції для розчинів бензол – бутиловий естер β -метилкротонової кислоти залежно від мольної частки бензолу при $T = 350\text{ K}$

Аналіз отриманих залежностей показує, що форма кривих $H^E(x)$, $G^E(x)$, $TS^E(x)$ для бензольних розчинів бутилового естеру β -метилкротонової кислоти близька до симетричної, при чому максимуми ендоефектів змішування зсунуті у бік чистого розчинника. Залежність ентальпії змішування від температури проявляється незначною мірою ($H^E > 0$ в усьому діапазоні концентрацій та температур). При наростанні ендоефектів абсолютні значення G^E і TS^E збільшуються.

У випадку бензольних розчинів ізобутилового естеру β -метилкротонової кислоти форма кривих $H^E(x)$ також близька до симетричної, а максимуми ендоефектів змішування зміщені в бік чистого бензолу. При зростанні температури ентальпія змішування збільшується незначно, при чому $H^E > 0$ в усьому діапазоні концентрацій та температур. Для кривих $G^E(x)$ і $TS^E(x)$ характерною є S-подібна форма. Функція G^E в температурному інтервалі від 300 до 350 К проявляє знакозмінні властивості, що свідчить про додатні та від'ємні відхилення розчинів від ідеальності. Як і ентальпія змішування, ентропійний фактор TS^E при зростанні температури збільшується.

Необхідно відмітити, що для обидвох систем простежуються досить високі теплові ефекти змішування. Це зумовлено різними хімічними властивостями компонентів та значною відмінністю в розмірах і структурі молекул. Надлишкова енергія Гіббса для досліджених двокомпонентних систем порівняно незначна. Функція ΔG^m в обидвох випадках є від'ємною, що підтверджує гомогенність досліджених систем в усьому інтервалі концентрацій.

1. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. *Теплоты смешения жидкостей.* – Л., 1970. – 256 с.
2. Смирнова Н.А. *Молекулярные теории растворов.* – Л., 1987. – 336 с.