

1983. – Т.57. – №1. – С.249 – 250. 9. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. *Практикум по технологии стекла и смаллов.* – М., – 1970. – 512с. 10. Mylyanuch A.O., Sheredko M.A., Melnyk S.K. *Study of glass structures and crystalline phases in the PbO-Al₂O₃-SiO₂ system // J.Anal.At.Spectrom.* – 1999. – Vol.14. – №3. – P.513 – 521.

УДК 541.11

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

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ ГЕПТАН-3-МЕТИЛ-3-ТРЕТ.ГЕКСИЛПЕРОКСИ-1- ТРИМЕТИЛСИЛІЛ-1-БУТИН

© Мельник Г.В., Сергеев В.В., Герасимчук С.І., Дібрівний В.М., 2002

На основі коефіцієнтів активності компонентів бінарної системи, яка містила кремнійвмісний ацетиленовий пероксид, розраховано надлишкові термодинамічні характеристики: ентальпії, ентропії та енергії Гіббса.

On the base of activity coefficients of binary system components with silicon containing acetylene peroxide excess thermodynamic properties (enthalpies, entropies and Gibbs energies) have been determined.

Для характеристики термодинамічних властивостей реальних розчинів використовують надлишкові термодинамічні функції, які є різницею між функціями змішування даного розчину та ідеального. Серед цих функцій найбільше значення мають надлишкова енергія Гіббса та надлишкова ентальпія, котрі безпосередньо пов'язані з коефіцієнтами активності компонентів:

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

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

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

Існуючий рівень знань про міжмолекулярні взаємодії в розчині і стан статистичної теорії розчинів не дають змоги проводити задовільні розрахунки надлишкових термодинамічних функцій лише на базі молекулярних даних. Тому основним джерелом інформації про надлишкові термодинамічні функції розчинів залишається експеримент.

Відомо, що прямими експериментальними методами можна визначити лише дві надлишкові термодинамічні функції – надлишкову ентальпію (калориметрія) та надлишковий об'єм (дилатометрія). Тому останнім часом зросла кількість робіт, де

термодинамічні функції визначають непрямыми методами, а саме на основі політермічних досліджень рівноваг рідина – пара (тобто через коефіцієнти активності). Точність прямих методів є вищою, але у випадку неполярних сумішей розрахунок за даними рівноваги рідина – пара теж дає досить надійні результати [2]. Це пояснюється тим, що для таких систем залежність $\ln\gamma_i$ від T або $1/T$ близька до лінійної, а це, в свою чергу, забезпечує достатньо точне визначення похідної в рівнянні (2).

Для розрахунку надлишкових термодинамічних функцій нами використані дані політермічних досліджень рівноваги рідина–пара в системі гептан—3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин, отримані в роботі [3]. Методика розрахунку коефіцієнтів активності компонентів системи описана в [3, 4]. Значення коефіцієнтів активності гептану (γ_1) та кремнійвмісного ацетиленового пероксиду (γ_2) залежно від вмісту гептану в розчині (x , % мольн.) при температурах 310, 330 та 350К наведені в таблиці.

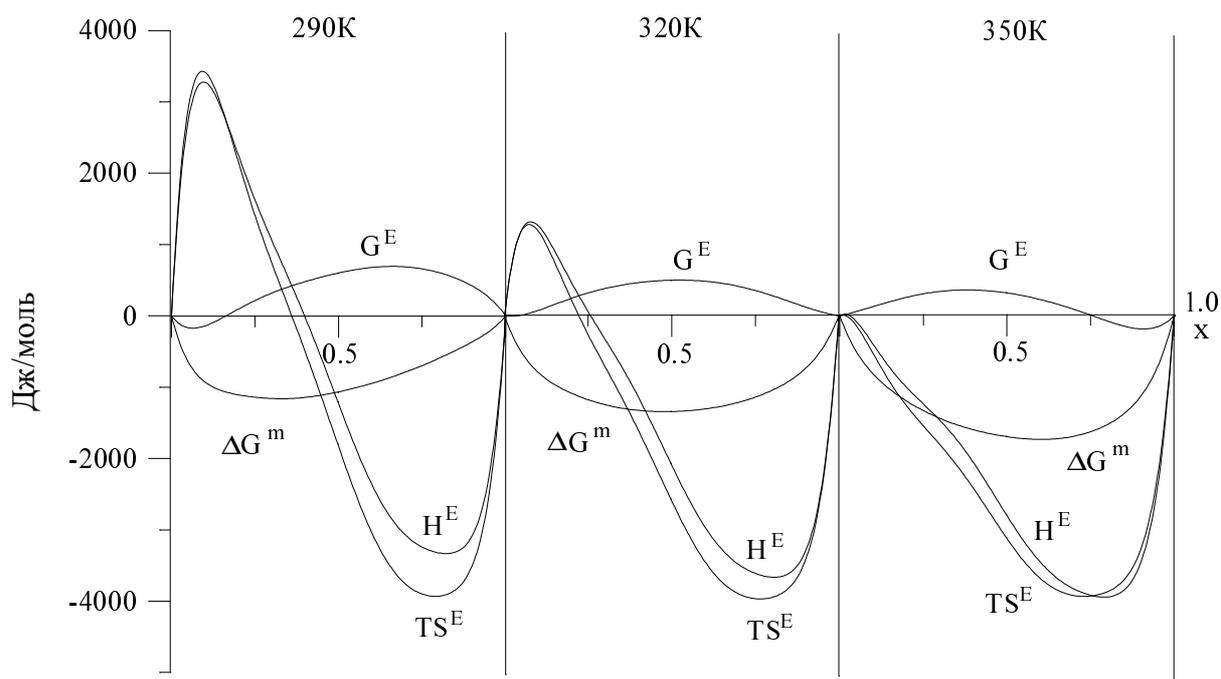
Коефіцієнти активності компонентів системи гептан—3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин

x, % мольн.	T=290K		T=320K		T=350K	
	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2
5,00	2,632	0,842	2,110	0,951	1,834	0,984
10,00	2,487	0,846	1,979	0,956	1,700	0,990
15,00	2,351	0,853	1,857	0,965	1,577	1,001
20,00	2,221	0,863	1,744	0,978	1,464	1,017
25,00	2,098	0,878	1,638	0,996	1,362	1,039
30,00	1,981	0,897	1,540	1,019	1,268	1,067
35,00	1,870	0,923	1,451	1,049	1,185	1,103
40,00	1,766	0,955	1,369	1,086	1,112	1,146
45,00	1,668	0,997	1,295	1,132	1,049	1,196
50,00	1,576	1,048	1,229	1,187	0,995	1,255
55,00	1,490	1,117	1,170	1,252	0,951	1,319
60,00	1,411	1,200	1,120	1,331	0,917	1,385
65,00	1,337	1,323	1,077	1,419	0,893	1,447
70,00	1,271	1,477	1,043	1,520	0,879	1,495
75,00	1,210	1,683	1,016	1,627	0,875	1,513
80,00	1,155	1,983	0,997	1,734	0,881	1,477
85,00	1,107	2,433	0,986	1,827	0,896	1,357
90,00	1,065	3,196	0,983	1,864	0,921	1,111
95,00	1,029	4,929	0,988	1,762	0,956	0,684

Алгоритм визначення ентальпій змішування для розчинів був наступним. На основі даних таблиці будували залежність $\ln\gamma_i=f(1/T)$; для гептану вона виявилася лінійною, а для

кремнійвмісного ацетиленового пероксиду $\ln \gamma_i = f(1/T)$ апроксимували поліномом третього степеня. Отримані коефіцієнти лінійного та кубічного рівнянь використовували для встановлення похідної $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right)_{x_i}$.

Надлишкову енергію Гіббса розраховували за рівнянням (1), а добуток TS^E – як різницю H^E та G^E . На основі надлишкової енергії Гіббса визначали функцію змішування ΔG^m . Отримані таким чином концентраційні залежності надлишкових термодинамічних функцій при різних температурах зображені на рисунку.



Надлишкові термодинамічні функції для розчинів гептан—3-метил-3-трет-гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин залежно від мольної частки гептану

Для кривих $H^E(x)$, $G^E(x)$, $TS^E(x)$ характерною є S-подібна форма. Область ендоефектів змішування прилягає до сторони чистого пероксиду, а екзоєфектів – до сторони гептану. Ентальпії змішування сильно залежать від температури. Зміна температури на 60К призводить до зміни знака H^E на від’ємний майже у всьому діапазоні концентрацій. Слід зазначити, що спостерігаються досить високі теплові ефекти змішування. Це пояснюється різними хімічними властивостями компонентів, а також різними розмірами та структурою молекул. Надлишкова енергія Гіббса порівняно невелика, а ΔG^m є від’ємним, що свідчить про гомогенність системи гептан—3-метил-3-трет-гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин в усьому інтервалі концентрацій.

1. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. *Теплоты смешения жидкостей*. – Л.:Химия, 1970. – 256с. 2. Смирнова Н.А. *Молекулярные теории растворов*. – Л.: Химия, 1987. – 336 с. 3. Мельник Г.В., Сергеев В.В., Герасимчук С.І., Дібрівний В.М. Дослідження рівноваги рідина–пара в системі гептан—кремнійвмісний ацетиленовий пероксид// Вісн. НУ “Львівська політехніка”. – 2001. – № 426. – С. 28 – 31. 4. Мельник Г.В. *Термодинамічні властивості кремнійвмісних ацетиленових пероксидів* // Автореф. дис. ... канд. хім. наук. –Львів, Львівський національний університет ім. І.Франка 2000. – 18с.