

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

С. І. Герасимчук, І. П. Полюжин, Г. В. Мельник, Ю. П. Павловський, В. В. Сергєєв
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
Sergii.I.Gerasymchuk@lpnu.ua

ФАЗОВА РІВНОВАГА ПАРА–РІДИНА РОЗЧИНІВ ДИМЕТИЛТЕЛУРУ ТА ДИМЕТИЛКАДМІЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.001>

Для опису рівноваги пара–рідина в системі диметилтелур-диметилкадмій запропоновано напівемпіричну модель Вільсона. Параметри моделі Вільсона розраховано за допомогою методу ітерацій математичного пакету програм Mathcad 14 на основі даних, отриманих із вимірювання температурної залежності тиску насиченої пари високочистих зразків диметилтелуру, диметилкадмію та їхнього еквімолекулярного розчину. За параметрами моделі Вільсона розраховано коефіцієнти активності компонентів розчину, коефіцієнт розділення, надлишкові функції розчину (H^E , G^E , TS^E) та побудовано ізотермічні P-X діаграми стану системи диметилтелур-диметилкадмій. За результатами розрахунків зроблено висновки: про існування асоціації молекул у системі диметилтелур-диметилкадмій в еквімолекулярному співвідношенні; про від’ємне відхилення цієї системи від закону Рауля; про гомогенність розчину диметилтелур-диметилкадмій в усьому інтервалі концентрацій та температур (280–340 K).

Ключові слова: диметилтелур, диметилкадмій, модель Вільсона, азеотроп, тиск насиченої пари, діаграма стану, коефіцієнти активності, надлишкові функції змішування.

Вступ

Напівпровідникові плівки на основі високочистих телуру та кадмію є одними з основних матеріалів у виробництві сонячних елементів, детекторів рентгенівського та γ -випромінювання, широко застосовуються в науці, техніці, медицині та інших галузях. Одним із методів отримання високочистих телуру та кадмію є розклад метильних та етильних сполук цих елементів у паровій фазі під дією різних форм енергії, наприклад, під дією тепла. Термодинаміка метильних та етильних сполук телуру та кадмію є малодослідженою. Існує невелика кількість робіт, які стосуються визначення температурної залежності тиску насиченої пари вказаних сполук [1–5], але в них відсутня характеристика речовин за їх чистотою. Робіт із виміру тиску насиченої пари розчинів диметилтелур-диметилкадмій в літера-

турі немає. Тому важливим є наявність надійних термодинамічних характеристик, що описують парорідинну рівновагу цих систем.

Ця робота є продовженням серії робіт із дослідження термодинамічних властивостей елементарно-органічних сполук цинку, селену, телуру та кадмію в рідкій та газовій фазі [6–9]. У роботі [8] встановлено температурну залежність тиску насиченої пари, розраховані ентальпії та ентропії випаровування високочистих диметилтелуру, диметилкадмію та їх еквімолекулярного розчину. Також зазначено, що еквімолекулярний розчин диметилкадмію та диметилтелуру утворюється з пониженням ентальпії й деяким упорядкуванням структури та під час випаровування поводить себе, як моноваріантна система (тиск насиченої пари не залежить від маси наважки, що випаровується). Це дало змогу припустити існування в

еквімолекулярному розчині диметилкадмію та диметилтелуру (за умов проведення тензіметричного експерименту) асоціації молекул.

Мета роботи – на основі даних із виміру температурної залежності тиску насиченої пари індивідуальних диметилтелуру, диметилкадмію та їх еквімолекулярного розчину розрахувати коефіцієнти активності компонентів, надлишкові функції розчину та побудувати ізотермічні *P-X* діаграми системи диметилтелур-диметилкадмій, які необхідні для кількісних розрахунків процесу розділення компонентів розчину.

Матеріали та методи досліджень

Характеристика високочистих експериментальних проб речовин та методика тензіметричного експерименту, за якою було отримано температурні залежності тиску насиченої пари диметилтелуру, диметилкадмію та їх еквімолекулярного розчину детально описано в роботах [7, 8].

Таблиця 1

Статистична опрацювання первинних даних для температурної залежності тиску насиченої пари диметилтелуру, диметилкадмію та їх еквімолекулярного розчину

Система	Коефіцієнти рівняння $\ln p = A/T + B$		S_A	$S_B \cdot 10^2$	R^2
	-A	B			
Te (CH ₃) ₂	3620	21,372	25	8.2	0,999
Cd (CH ₃) ₂	3870	21,770	191	61	0,981
Te (CH ₃) ₂ Cd (CH ₃) ₂	5021	24,838	110	36	0,993

У табл. 1 використано такі позначення: S_A , S_B – вибіркове, середньоквадратичне відхилення коефіцієнтів A і B, R^2 – коефіцієнт детермінації. Детальніше обґрунтування вибору моделі Вільсона, за таких умов, подано в роботі [9], де описано парорідинну рівновагу системи диметилцинк-диметилселен.

Методика тензіметричного експерименту не дає змоги разом із загальним тиском насиченої пари диметилтелуру, диметилкадмію та їх еквімолекулярного розчину визначити склад рівноважних фаз, оскільки ці речовини є токсичними, високоактивними та мають високу леткість.

Внаслідок цього доволі складною є побудова ізотермічних *P-X* діаграм стану за тензіметричними даними. Напівемпірична модель Вільсона (Wilson) [10, 11] дає можливість вирішити цю проблему, використовуючи дані для температурної залежності тиску насиченої пари індивідуальних компонентів та розчину азеотропного складу, мольна частка якого становить $x_1 = 0,5$ для системи диметилтелур-диметилкадмій [8]. Ці температурні залежності отримані нами за температури в межах 273–348 К (табл. 1) в роботі [8].

Результати та обговорення

Як було сказано вище, для розрахунку коефіцієнтів Λ_{ij} у рівняннях Вільсона для бінарної системи використано такі дані: тиск насиченої пари азеотропу (p^{as}), тиски насиченої пари індивідуальних диметилтелуру та диметилкадмію (p_1^0 , p_2^0) та дані про склад азеотропу ($x_1 = x_2 = 0,5$). Прийнято такі індекси для позначення речовин: “1” – диметилтелур; “2” – диметилселен. Значення тисків індивідуальних компонентів та еквімолекулярного розчину розраховано з відповідних температурних залежностей тиску насиченої пари, що дано в табл. 1.

Усі подальші термодинамічні розрахунки проведено для температур 280, 300, 320 та 340 К, які входять у діапазон первинних експериментальних даних. Якщо вважати газову фазу ідеальною, то для азеотропної суміші вмісту $x_1 = 0,5$ отримаємо вираз (1) для коефіцієнтів активності в азеотропі:

$$\gamma_i^{as} = \frac{p^{as}}{p_i^0}. \quad (1)$$

У табл. 2 наведено результати розрахунків тиску пари індивідуальних диметилтелуру, диметилкадмію (p_1^0 , p_2^0), тиску насиченої пари азеотропу (p^{as}) та коефіцієнтів активності компонентів в азеотропі (γ_1^{as} , γ_2^{as}) за різної температури.

Рівняння Вільсона для двокомпонентної системи з врахуванням, що в точці азеотропу $x_1 = x_2 = 0,5$ і $\gamma_i = \gamma_i^{as}$, матимуть вигляд (2) та (3).

$$\ln(0.5\gamma_1^{as}) = -\ln(I + \Lambda_{12}) + \left[\frac{\Lambda_{12}}{I + \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} + I} \right]; \quad (2)$$

$$\ln(0.5\gamma_2^{as}) = -\ln(I + \Lambda_{21}) - \left[\frac{\Lambda_{12}}{I + \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} + I} \right]. \quad (3)$$

Таблиця 2

Тиск насиченої пари диметилтелуру (p_1^0), диметилкадмію (p_2^0), еквімолекулярного азеотропу ($p^{аз}$) та коефіцієнти активності компонентів в азеотропі ($\gamma^{аз}_1, \gamma^{аз}_2$)

T, К	p_1^0 , кПа	p_2^0 , кПа	$p^{аз}$, кПа	$\gamma^{аз}_1$	$\gamma^{аз}_2$
280	4,644	2,832	0,998	0,2149	0,3524
300	10,996	7,115	3,298	0,2999	0,4635
320	23,389	15,935	9,390	0,4015	0,5893
340	45,479	32,468	23,624	0,5195	0,7276

Параметри Λ_{12} і Λ_{21} у рівняннях (2) і (3) знайдено за допомогою математичного пакету Mathcad 14 методом ітерацій, використовуючи блок Given-Find [12, 13]. Результати розрахунку коефіцієнтів Λ_{12} і Λ_{21} за різної температури подано в табл. 3.

Таблиця 3

Коефіцієнти моделі Вільсона для розчинів диметилтелур-диметилкадмій за різної температури

Λ_{ij}	T = 280 K	T = 300 K	T = 320 K	T = 340 K
Λ_{12}	9,249	6,623	5,027	4,175
Λ_{21}	4,153	2,775	1,805	1,045

Параметри рівняння Вільсона (Λ_{12} і Λ_{21}) дають можливість визначити залежності коефіцієнтів активності (γ_1, γ_2) – рис. 1, парціальних тисків компонентів (p_1, p_2) – рис. 2, складу парової фази (Y_1) – рис. 3.

Також побудовано ізотермічні P - X діаграми стану (рис. 4) та розраховано за рівнянням (4) коефіцієнт розділення (α) – табл. 4 від складу розчину (x_1), складу пари (Y_1) та температури.

$$\alpha = \frac{x_2 Y_1}{x_1 Y_2} \quad (4)$$

Крім того, у цій роботі розраховано такі надлишкові функції розчину, як ентальпія (H^E), енергія Гіббса (G^E) та “зв’язана енергія” (TS^E). Аналізуючи літературні джерела та досвід нашої лабораторії [7, 8, 10, 14–19], встановлено, що надлишкові функції розчину, розраховані за температурною залежністю тиску насиченої пари компонентів, дещо відрізняються від значень, отриманих калориметричним методом.

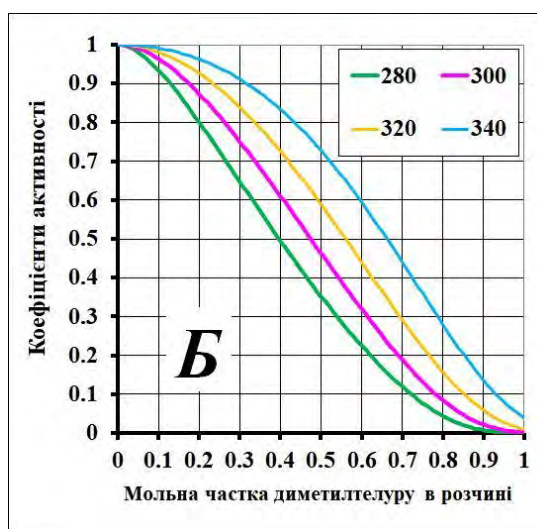
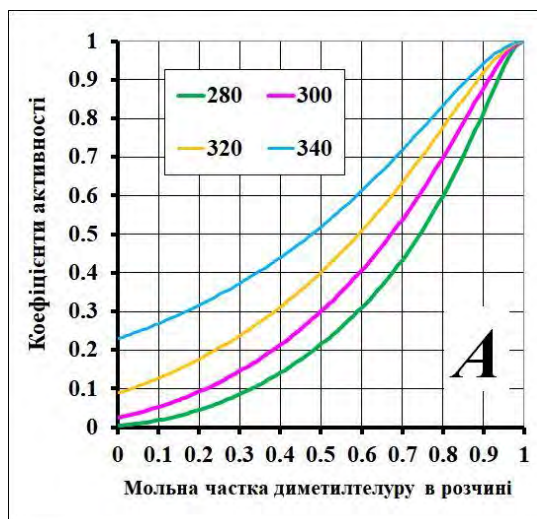


Рис. 1. Залежності коефіцієнтів активності від вмісту диметилтелуру (x_1) в бінарному розчині диметилтелуру і диметилкадмію за різної температури: А – γ_1 ; Б – γ_2

Таблиця 4

Коефіцієнти розділення диметилтелуру та диметилкадмію в бінарному розчині за різної температури

x_1	$\ln(\alpha)$			
	280 K	300 K	320 K	340 K
0,1	-3,422	-2,467	-1,654	-0,967
0,2	-2,374	-1,809	-1,271	-0,774
0,3	-1,522	-1,203	-0,877	-0,555
0,4	-0,755	-0,612	-0,459	-0,301
0,5	0	0	0	0
0,6	0,813	0,677	0,526	0,366
0,7	1,781	1,482	1,161	0,824
0,8	3,091	2,536	1,977	1,426
0,9	5,224	4,115	3,127	2,266

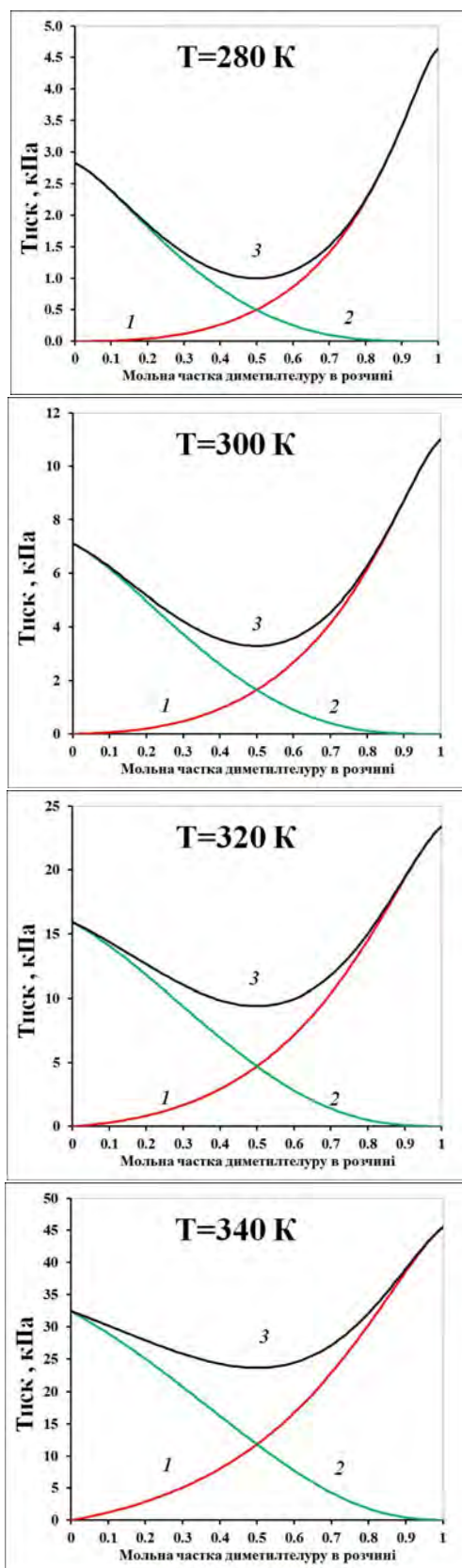


Рис. 2. Залежності парціальних тисків компонентів (p_1 , p_2) від вмісту диметилтелуру (x_1) в бінарному розчині $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ і $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ за різної температури: 1 – $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$; 2 – $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$; 3 – загальний тиск

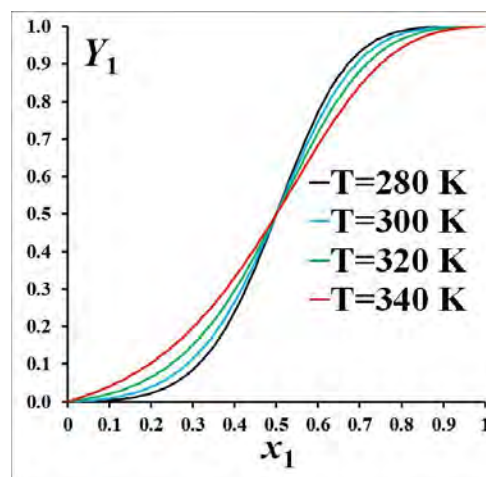


Рис. 3. Залежності складу парової фази (Y_1) від вмісту диметилтелуру (x_1) в бінарному розчині диметилтелуру і диметилкадмію за різної температури

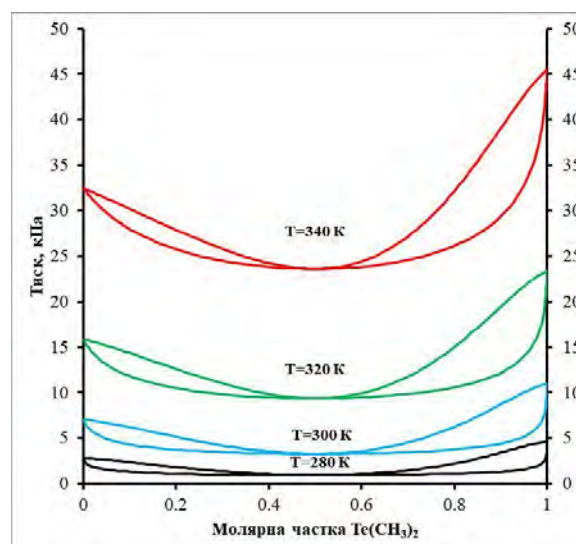


Рис. 4. Ізотермічні діаграми стану паро-рідинної рівноваги системи диметилтелуру-диметилкадмію

Незважаючи на цю різницю між результатами тензиметрії та калориметрії [8], важливість таких даних, які отримано тензиметрично, полягає в тому, що можна оцінити величини параметрів, визначити знак та тенденції їх зміни. Математична модель Вільсона дає змогу доволі просто зробити ці розрахунки за експериментальними даними тензиметрії. Надлишкову теплоту змішування для бінарного розчину розраховували за рівнянням (5):

$$H^E = x_1 \frac{x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2 \frac{x_1 \Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} (\lambda_{12} - \lambda_{22}) \quad (5)$$

Величини $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ та $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ в рівнянні (5), які характеризують різницю енергій взаємодії

молекул між парою ij та парою ii , за незначної зміни температури можна вважати сталими [10] і розрахувати, використовуючи температурну залежність (6) для коефіцієнтів (Λ_{12} і Λ_{21}) з моделі Вільсона (табл. 3):

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right] \quad (6)$$

де V_j^L ; V_i^L – мольні об’єми компонентів у рідкому стані.

У табл. 5 наведено результати статистичної обробки даних для температурної залежності коефіцієнтів Λ_{12} і Λ_{21} , апроксимованих рівняннями прямих ліній, та розрахунки $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ і $(\lambda_{12} - \lambda_{22})$ для температурного діапазону 280–340 К.

Таблиця 5

Температурна залежність параметрів Λ_{12} і Λ_{21} моделі Вільсона для системи диметилтелур-диметилкадмій

$\ln\Lambda_{12} = A/T + B$				
A	B	S_A	S_B	R^2
1273	-2.338	61,0	0,198	0,995
$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = -10583 \pm 2182$ Дж/моль				
$\ln\Lambda_{21} = A/T + B$				
A	B	S_A	S_B	ρ
2161	-6.238	198,1	0,644	0,983
$(\lambda_{12} - \lambda_{22}) = -17966 \pm 7081$ Дж/моль				

Позначення: S_A , S_B – вибіркове середньоквадратичне відхилення коефіцієнтів A, B; R^2 – квадрат коефіцієнта кореляції.

За рівняннями (7) і (8) розрахували надлишкову енергію Гіббса (G^E) та надлишкову “зв’язану енергію” розчину (TS^E):

$$G^E = RT(x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)). \quad (7)$$

$$TS^E = H^E - G^E. \quad (8)$$

Результати розрахунків надлишкових функцій H^E , G^E та TS^E наведено на рис. 5 та рис. 6.

Встановлено, що система диметилтелур-диметилкадмій підпорядковується емпіричному правилу Барклея – Батлера (*Barclay, Butler*) [20], за яким для переходу речовини з рідкої фази в газову між величинами зміни ентальпії та ентропії існує лінійна залежність [21] у разі відсутності в системі сильних взаємодій, зокрема типу

“диполь-диполь”, утворення водневих зв’язків чи комплексів із перенесенням заряду.

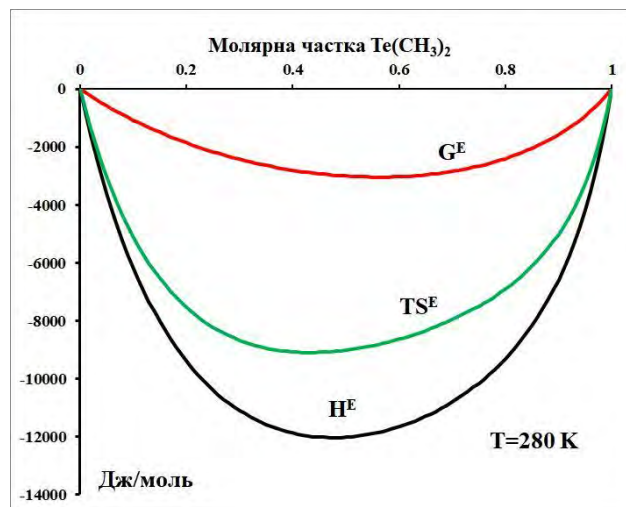


Рис. 5. Співставлення залежностей надлишкових функцій від вмісту диметилтелуру (x_1) за температури 280 К у бінарному розчині $Te(CH_3)_2$ і $Cd(CH_3)_2$

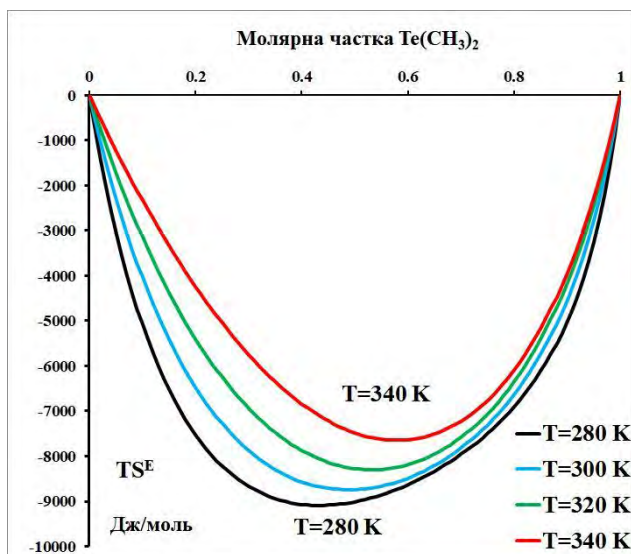
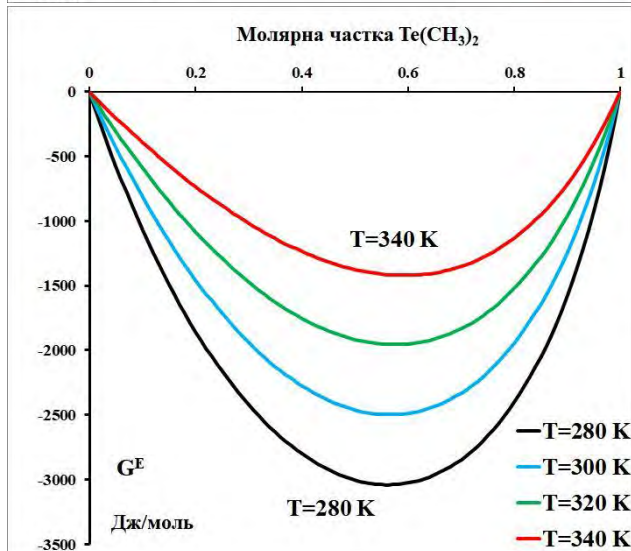
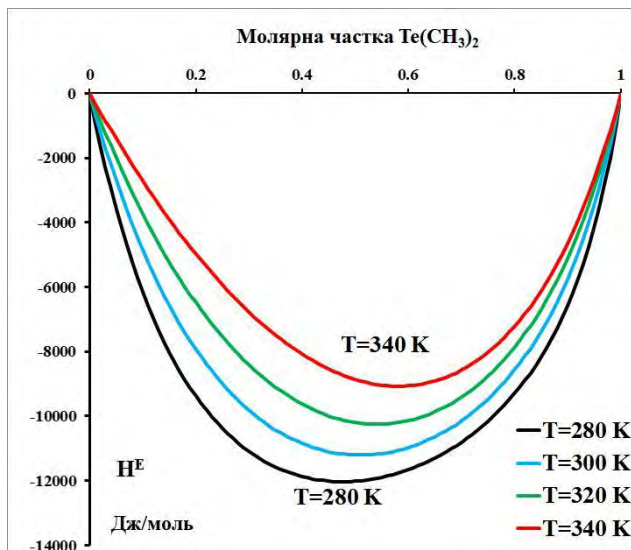
Загалом, “ентальпійно-ентропійна компенсація” лінійної залежності між H^E і S^E виражається [22] рівнянням (9):

$$H^E = a S^E + b, \quad (9)$$

де a – ізокінетична температура; b – коефіцієнт, який відповідає вільній енергії Гіббса за цієї температури.

На рис. 7 наведено залежності $H^E = f(S^E)$ для розчину диметилтелур-диметилкадмій за різної температури. Оскільки в точці $x = 0,5$ розчинена речовина і розчинник “міняються місцями”, то масиви значень H^E і S^E було статистично оброблено окремо ($x_1 = 0-0,5$; $x_1 = 0,5-1$), а також разом ($x_1 = 0-1$) для порівняння.

З розрахунків, наведених у табл. 6, видно, що з підвищенням температури вплив ентальпійного фактору під час утворення розчину зростає, тобто збільшується ізокінетична температура – величина нахилу (a). Леффлер (*Leffler*) у монографії [23] зауважує, що для багатьох систем параметр a міститься у межах 300–400. Як бачимо, наші розрахунки цілком задовільняють цей діапазон. У разі підвищення температури статистична різниця між масивами даних H^E і S^E для $x_1 = 0-0,5$ та $x_1 = 0,5-1$ зникає, що показує рис. 7.



Результати статистичної обробки залежності $H^E = a S^E + b$ (Дж/моль) за різної температури

T, K	x_1	a , K	b	S_a	S_b	R^2
280	0–0.5	376	464	3.51	93.7	0.99574
	0.5–1	384	201	1.30	32.9	0.99944
	0–1	377	275	3.40	88.1	0.99204
300	0–0.5	386	257	2.01	45.6	0.99867
	0.5–1	391	89	0.77	17.6	0.99981
	0–1	389	177	2.04	46.2	0.99729
320	0–0.5	395	115	0.99	18.7	0.99969
	0.5–1	398	34	0.44	8.97	0.99994
	0–1	397	92	1.05	20.6	0.99931
340	0–0.5	403	30	0.30	4.52	0.99997
	0.5–1	404	19	0.17	3.01	0.99999
	0–1	404	33	0.30	4.93	0.99995

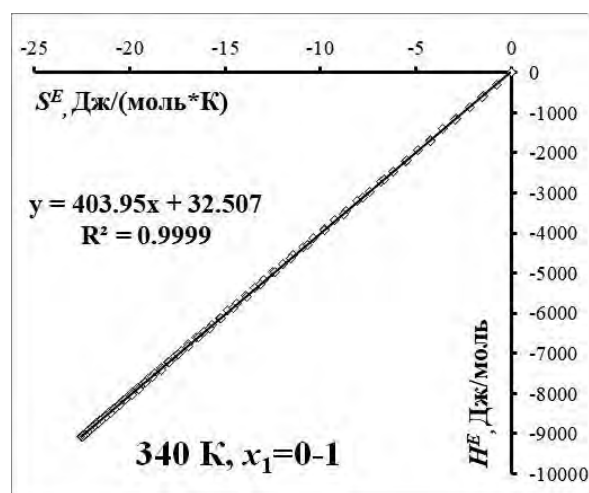
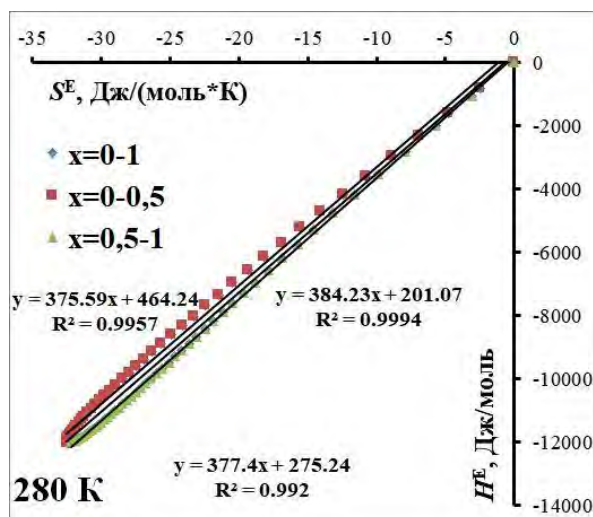


Рис. 6. Залежності надлишкових функцій від вмісту диметилтелуру (x_1) за різної температури в бінарному розчині $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ і $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$

Рис. 7. Залежності $H^E = aS^E + b$ за різної температури від вмісту диметилтелуру (x_1) в бінарному розчині $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ і $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$

Висновки

На основі експериментальних даних для температурної залежності тиску насиченої пари високочистих диметилтелуру, диметилкадмію та їхнього еквімолекулярного розчину, розраховано термодинамічні параметри парорідинної рівноваги цієї системи: коефіцієнти активності компонентів, коефіцієнт розділення, надлишкові функції розчину та побудовані ізотермічні P - X діаграми. Коефіцієнти активності компонентів ($\gamma_i < 1$), від’ємні значення надлишкових ентальпій під час утворення розчину та вигляд P - X діаграм вказують на від’ємне відхилення від закону Рауля та на існування асоціації молекул за еквімолекулярного співвідношення у системі диметилтелур-диметилкадмій.

Значення надлишкових енергій Гіббса цього розчину (G^E) в усьому діапазоні концентрацій та температур є від’ємним і це підтверджує утворення гомогенних розчинів.

Встановлено, що система диметилтелур-диметилкадмій підпорядковується ізокінетичній залежності між H^E і S^E , для якої розраховано коефіцієнти за різних температур.

References

1. Thompson, H. W., & Linnett, J. W. (1936). The vapour pressures and association of some metallic and non-metallic alkyls. *Transactions of the Faraday Society*, 32, 681–685. doi:10.1039/tf9363200681.
2. Long, L., & Cattanach, J. (1961). Antoine vapour-pressure equations and heats of vaporization for the dimethyls of zinc, cadmium and mercury. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 20(3–4), 340–342. doi:10.1016/0022-1902(61)80285-6.
3. Efremov, E. A., & Fedorov, V. A. (1975). Temperaturna zalezhnist davlennya nasyshchenoho para dymetylselena i dymetyltellura. *Zhurnal fizychnoy khimiyi*, 49 (5), 1336–1337.
4. Baev, A. K., & Hubar, YU. A. (1975). Termodynamichni kharakterystyky paroobrazovaniya dymetylselena i dymetyltellura. *Trudy khimichnykh ta khimichnykh tekhnolohiy Hor’kivs’koho derzhavnoho universytetu*, (4), 86–84.
5. Baev, A. K. (1987). *Khimiya hazoheterohennykh systemnykh elementoorhanichnykh z’yednan’*. Mins’k: Nauka ta tekhnika.
6. Gerasimchuk, S. I., Pavlovskii, Y. P., & Van-Chin-Syan, Y. Y. (2012). Thermodynamics of the evaporation of dimethylzinc, dimethylselenium, and their equimolecular solutions. *Russian Journal of*

Physical Chemistry A, 86(10),1500–1506. doi:10.1134/s003602441210010x

7. Gerasimchuk, S. I., Pavlovskii, Y. P., Sobechko, I. B., & Van-Chin-Syan, Y. Y. (2014). Thermodynamics of the vaporization of alkyl compounds of zinc, selenium, cadmium, tellurium, and their equimolecular solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(3), 365–371. doi:10.1134/s0036024414030054.

8. Herasymchuk, S. I., Mel’nyk, H. V., Sobechko, I. B., Tymnyak, Z. S., & Pavlovskyy, YU. P. (2018). Termodynamika vyprominyuye dymetylkadmiyu, dymetylteluru ta yikh ekvimolekulyarne rozchynennya. *Visnyk Natsional’noho universytetu “L’vivs’ka*.

9. Gerasymchuk, S. I., Poliuzhyn, I. P., Melnyk, H. V., Pavlovskiy, Y. P., & Sergeev, V. V. (2019). Phase Vapor–Liquid Equilibrium for the Solutions of Dimethylzinc and Dimethyl Selenide. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2(2), 1–6. doi: 10.23939/ctas2019.02.001.

10. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O’Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill Кулагина, Т. Г. (1988).

11. Wilson, G. M. (1964). Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), 127–130. doi:10.1021/ja01056a002.

12. Porshnev, S. V., & Belenkova, I. V. (2005). *Chislennyye metody na baze Mathcad*. Sankt-Peterburg: BKHV-Peterburg.

13. Naryshkin, D. G. (2016). *Khimicheskaya termodinamika s Mathcad*. Moskva: RIOR: INFRA-M.

14. Serheyev, V. (2013). *Khimichna termodinamika spoluk akrylovoho ryadu*. (Dys. dokt. khim. nauk). *Natsional’nyy Universytet Ukrayiny “L’vivs’ka Politekhnikha”*, L’viv.

15. Sergeev, V. V., Gerasimchuk, S. I., & Pavlovskiy, YU. P. (2019). Termodinamicheskiye funktsii smesheniya metilmetakrilata s organicheskimi rastvoritelyami. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 93 (2), A, 188–194. doi:10.1134/S0044453719020274.

16. Serheyev, V., & Thanh, T. V. (2018). Thermodynamic Properties of Butyl Methacrylate Solutions in Organic Solvents. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(1), 7–12. doi:10.23939/chcht12.01.007.

17. Sergeev, V. V., & Kos, Y. V. (2017). Thermodynamic functions of the mixing of methacrylic acid in organic solvents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91(11), 2131–2136. doi:10.1134/s003602441711022x.

18. Serheyev, V., Kos, Y., & Van-Chin-Syan, Y. (2015). Thermodynamic Properties of Solutions of Ethacrylic Acid in Acetonitrile and Acetic Acid. *Chemistry & Chemical Technology*, 9(2), 131–135. doi:10.23939/chcht09.02.131.

19. Belousov, V. P. (1970). *Teploty smesheniya zhidkostey*. Leningrad: Khimiya.

20. Barclay, I. M., & Butler, J. A. V. (1938). The entropy of solution. *Transactions of the Faraday Society*, 34, 1445–1454. doi:10.1039/tf9383401445.

21. Hammett, L. P. (1970). *Physical organic chemistry: reaction rates equilibria and mechanisms*. New York: McGraw-Hill.

22. Starikov, E., & Nordén, B. (2012). Entropy–enthalpy compensation as a fundamental concept and analysis tool for systematical experimental data. *Chemical Physics Letters*, 538, 118–120. doi: 10.1016/j.cplett.2012.04.028.

23. Leffler, J. E., & Grunwald, E. (1989). *Rates and equilibria of organic reactions: as treated by statistical, thermodynamic, and extrathermodynamic methods*. Mineola (N.Y.): Dover.

S. Gerasymchuk, I. Poliuzhyn, H. Melnyk, Yu. Pavlovskiy, V. Serheyev

Lviv Polytechnic National University,
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

PHASE VAPOR–LIQUID EQUILIBRIUM FOR THE SOLUTIONS OF DIMETHYLTELLURIDE AND DIMETHYLCADMIUM

To describe the vapor-liquid equilibrium in the dimethyltelluride-dimethylcadmium system, we proposed a semi-empirical Wilson model. The parameters of the Wilson model were calculated using the method of iterations by means of the Mathsad 14 software package based on the data obtained by us to measure the temperature dependence of the saturation vapor pressure for high-purity samples of dimethyltelluride, dimethyl cadmium and their equimolecular solution. For the parameters of the Wilson model, the activity coefficients of the solution components, the partition coefficient, the excess solution functions (H^E , G^E , TS^E) were calculated, and isothermal P-X state diagrams for the dimethyltelluride-dimethyl cadmium system were plotted. Based on the results of the calculations, the following conclusions were reached: the existence of molecules association in equimolecular ratio for the dimethyltelluride-dimethylcadmium system; the negative deviation of this system from Raoul's law; on the homogeneity of the dimethyltelluride-dimethylcadmium solution over the entire concentration and temperature range (280–340 K).

Key words: dimethyltelluride, dimethylcadmium, the Wilson model, azeotrope, saturated vapor pressure, status chart, activity coefficients, redundant blending functions.