

УДК 541.11

Г.В. Мельник, В.В. Сергеев, С.І. Герасимчук, В.М. Дібрівний, В.В. Тахістов\*

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра фізичної і колоїдної хімії,

НДІ “Центр екологічної безпеки” РАН, м. Санкт-Петербург

## ТЕРМОДИНАМІКА БІНАРНОЇ СИСТЕМИ БЕНЗОЛ — 3-МЕТИЛ-3-ТРЕТ.ГЕКСИЛПЕРОКСИ-1-ТРИМЕТИЛСИЛІЛ-1-БУТИН

© Мельник Г.В., Сергеев В.В., Герасимчук С.І., Дібрівний В.М., Тахістов В.В., 2000

**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.

Термодинамічні властивості реальних розчинів прийнято характеризувати надлишковими термодинамічними функціями  $Y^E$ , які являють собою різницю між функціями змішування розчину  $\Delta Y^m$  та ідеального  $\Delta Y_{id}^m$ , тобто

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

Серед цих функцій найбільше значення мають надлишкова енергія Гіббса та надлишкова ентальпія, які прямо пов'язані з коефіцієнтами активності:

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

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

Значення і знак  $G^E$  визначають характер і 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 у розчині і стан статистичної теорії розчинів не дають змоги проводити задовільні розрахунки  $Y^E$  тільки на базі молекулярних даних. Будь-яка з теорій розчинів приводить до рівнянь, котрі виражають залежність функцій змішування від складу розчину. Однак у ці рівняння завжди входять якінебудь параметри, значення яких визначають на основі експериментально виміряних термодинамічних властивостей системи [2]. Тому основним джерелом інформації про надлишкові термодинамічні функції розчинів залишається експеримент.

Відомо, що прямими експериментальними методами можна визначити тільки дві надлишкові термодинамічні функції – надлишкову ентальпію (калориметрія) та надлишковий об'єм (дилатометрія). Тому останнім часом зростає 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  $1/T$  наближена до лінійної, а це своєю чергою забезпечує досить точне визначення похідної у рівнянні (2).

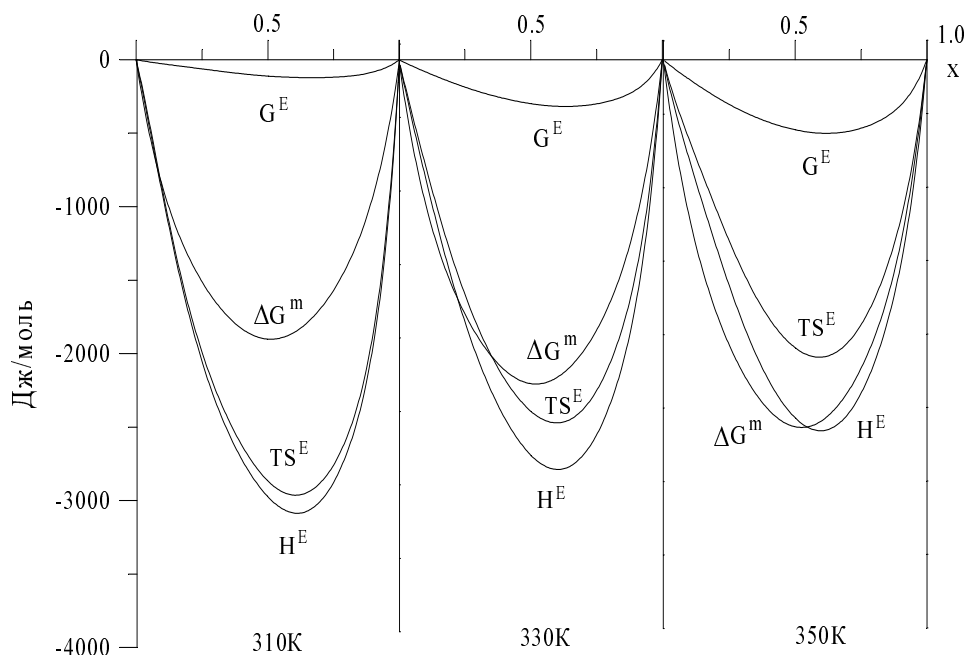
Для розрахунку надлишкових термодинамічних функцій нами використані дані політермічних досліджень рівноваги рідина – пара в системі бензол—3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин, отримані в роботі [3]. Методика розрахунку коефіцієнтів активності компонентів системи описана в [3,4]. Значення коефіцієнтів активності бензолу ( $\gamma_1$ ) та кремнійвмісного ацетиленового пероксиду ( $\gamma_2$ ) залежно від вмісту бензолу у розчині ( $x_i$ , мольн. %) при температурах 310, 330 та 350 К подані у таблиці.

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

x, мольн. %	T=310K		T=330K		T=350K	
	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
5,00	0,954	0,997	0,796	0,996	0,662	0,996
10,00	0,957	0,993	0,807	0,991	0,679	0,991
15,00	0,959	0,989	0,817	0,985	0,697	0,984
20,00	0,962	0,985	0,828	0,977	0,715	0,976
25,00	0,964	0,980	0,839	0,969	0,733	0,965
30,00	0,966	0,974	0,850	0,959	0,751	0,952
35,00	0,969	0,967	0,861	0,947	0,769	0,937
40,00	0,971	0,959	0,871	0,934	0,787	0,919
45,00	0,974	0,950	0,882	0,918	0,805	0,899
50,00	0,976	0,940	0,893	0,901	0,823	0,876
55,00	0,978	0,929	0,904	0,880	0,840	0,849
60,00	0,981	0,916	0,914	0,857	0,858	0,819
65,00	0,983	0,901	0,925	0,830	0,876	0,783
70,00	0,986	0,884	0,936	0,798	0,894	0,742
75,00	0,988	0,863	0,947	0,760	0,912	0,694
80,00	0,990	0,837	0,957	0,713	0,929	0,636
85,00	0,993	0,803	0,968	0,654	0,947	0,566
90,00	0,995	0,755	0,979	0,574	0,965	0,473
95,00	0,998	0,678	0,989	0,448	0,982	0,339

Алгоритм визначення ентальпій змішування для розчинів був таким. На основі даних таблиці будували залежність  $\ln \gamma_i = f(1/T)$ ; для бензолу вона виявилася лінійною, а для кремнійвмісного ацетиленового пероксиду  $\ln \gamma_i = f(1/T)$  апроксимували поліномом другого ступеня. Отримані коефіцієнти лінійного та квадратного 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  $\Delta G^m$ . Отримані таким чином концентраційні залежності надлишкових термодинамічних функцій при різних температурах показані на рисунку.



*Надлишкові термодинамічні функції для розчинів  
бензол—3-метил-3-трет-гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин  
залежно від мольної частки бензолу*

Форма кривих  $H^E(x)$ ,  $G^E(x)$ ,  $TS^E(x)$  для досліджуваної системи є наближеною до симетричної, максимуми екзоэффектів змішування зсунуті в бік чистого бензолу. Залежність ентальпії змішування від температури не є сильно вираженою ( $H^E < 0$  в усьому діапазоні концентрацій та температур). Необхідно зауважити, що спостерігаються досить високі теплові ефекти змішування. Це пояснюється різними хімічними властивостями компонентів, а також різними розмірами та структурою молекул. Надлишкова енергія Гіббса відносно невелика, а  $\Delta G^m$  є від'ємним, що свідчить про гомогенність системи бензол-3-метил-3-трет-гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин в усьому інтервалі концентрацій.

1. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. *Теплоты смешения жидкостей*. Л., 1970.
2. Смирнова Н.А. *Молекулярные теории растворов*. Л., 1987.
3. Мельник Г.В., Сергеев В.В., Герасимчук С.І., Дібрівний В.М. Рівновага рідина-пара в системі бензол—3-метил-3-трет-гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин // *Вісн. ДУ "Львівська політехніка"*. 1999. № 374. С.58–60.
4. Мельник Г.В. *Термодинамічні властивості кремнійвмісних ацетиленових пероксидів: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. Львів, 2000. 18 с.*