

УДК 544.35

Г. Мельник, В. Дібрівний, С. Герасимчук, Д. Шевченко

РІВНОВАГА РІДИНА – ПАРА ТА НАДЛИШКОВІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ СИСТЕМИ БЕНЗОЛ–КРЕМНІЙВМІСНИЙ АЦЕТИЛЕНОВИЙ ПЕРОКСИД

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

В роботі за допомогою статичного методу з мембранним нуль-манометром експериментально досліджено рівновагу рідина-пара в системі бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин в діапазоні температур 290–350 К з вмістом бензолу 94,1; 90,2; 75,8; 51,4 мол.%, відповідно. Визначено загальний тиск пари над розчинами різного складу, отримані температурні залежності апроксимовані рівняннями виду $\ln P = A + B/T$, при температурах 310, 320, 330, 340 і 350 К зроблено ізотермічні перерізи та встановлено склад пари над розчинами. Залежність тиску пари від вмісту бензолу апроксимована поліномами другого ступеню $P = c_0 + c_1x + c_2x^2$, де x – мольна частка бензолу. Отримані рівняння використовували для розрахунку складу рівноважної з розчином пари, парціальних тисків і коефіцієнтів активності компонентів системи бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин за законом Рауля та модифікованим рівнянням Дюгема-Маргулеса. На базі отриманих коефіцієнтів активності розраховані надлишкові термодинамічні функції бінарної системи (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса). Проаналізовані залежності коефіцієнтів активності та надлишкових термодинамічних функцій від складу системи.

Ключові слова: 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин, кремнієорганічні пероксиди, тиск пари, коефіцієнт активності, надлишкові термодинамічні функції.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-89-94

Вступ

Кремнієорганічні пероксиди привертають увагу дослідників завдяки низці цінних властивостей, як от: висока термостабільність, гідрофобність, стійкість до гідролізу. Поєднання цих характеристик із низькою леткістю забезпечує стійкість їх при зберіганні та окреслює основний напрям застосування згаданих сполук – вільнорадикальні процеси: зшивання насичених (поліізобутиленових, етилен-пропіленових, силосанових) та ненасичених (поліізопренових, бутадієн-нітрильних) еластомерів, високотемпературне ініціювання полімеризації, модифікація полімерів та отвердження лакових композицій [1,2].

Практично всі процеси, пов'язані з отриманням, очищенням та застосуванням кремнієорганічних пероксидів, відбуваються в рідкій фазі. Але, в той же час, інформація щодо поведінки цих сполук у розчинах відсутня. Тому ми

вперше за допомогою статичного методу з мембранним нуль-манометром дослідили рівновагу в системі бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин.

Експериментальна частина

Спосіб одержання 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутину $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ полягав у взаємодії 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-бутину з бутиллітієм з утворенням пероксиацетиленіду літію та подальшій взаємодії його з триметилхлорсиланом [3]. Пероксид очищали вакуумною перегонкою. Ідентифікацію сполуки виконували за допомогою ІЧ-спектроскопії (спектрометр UR-20), ЯМР-спектроскопії (спектрометр Tesla BS-567A), УФ-спектроскопії (Specord UV-Vis), елементного аналізу на вміст вуглецю, водню, кремнію. Вміст активного кисню визначали йодидним методом.

Чистоту зразка встановили методом рідин-

ної хроматографії високого тиску за допомогою системи, що складалася з насоса, УФ- та рефрактометричного детекторів, колонки "Seragon SGX CN". Елюент: суміш гептан-ізопропанол в співвідношенні 98:2 (об.ч.). Вміст основного компонента становив 99,2 мас.%. Температура максимального розкладу пероксиду встановлена за допомогою дериватографа Паулік-Паулік-Ердей і складала 430–440 К.

Експериментальна установка для вимірювання тиску насиченої пари складалася з мембранного нуль-манометра з ложкоподібною мембраною, що відокремлювала камеру від компенсаційного об'єму, системи кранів та U-подібного ртутного манометра. Температуру в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К.

Надійність роботи тензиметричної установки перевірена в серії дослідів з випаровування бензолу, первинні дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1
Температурна залежність тиску насиченої пари бензолу

T, K	P, кПа
282,6	5,93
292,0	9,53
300,6	14,33
309,4	21,06
318,7	30,53
327,6	43,12
335,5	56,85
343,5	74,38
351,2	95,31
343,3	73,92

Температурна залежність тиску насиченої

пари бензолу визначена для інтервалу 282–352 К, оброблена за допомогою методу найменших квадратів і надана лінійною формою рівняння Клапейрона-Клазіуса:

$$\ln P(\text{Па}) = A + B/T, \quad (1)$$

а саме:

$$\ln P(\text{Па}) = (22,9 \pm 0,1) - (3995 \pm 45)/T. \quad (2)$$

Ентальпія випаровування бензолу, розрахована на базі температурної залежності тиску насиченої пари, становила $33,2 \pm 0,4$ кДж/моль, що цілком узгоджується з літературними даними $33,2 \pm 0,1$ кДж/моль [4]. Це засвідчило відсутність систематичних похибок в роботі нашої установки в окресленому діапазоні тисків і температур.

Тиск насиченої пари виміряли над системами бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин, вміст бензолу в яких складав 100,0 94,1; 90,2; 75,8; 51,4, 0,0 мол.%, відповідно. Первинні дані отриманих температурних залежностей наведені у табл. 2. Дослідження розчину бензол–пероксид в інтервалі концентрацій бензолу, менших за 51%, експериментально ускладнене, а інколи і неможливе. Тиск насиченої пари над розчинами вказаних концентрацій занадто високий для ефузійних вимірювань і досить низький для одержання достовірних даних тензиметричним методом.

Термодинамічні характеристики випаровування кремнієвмісного ацетиленового пероксиду визначили інтегральним ефузійним методом Кнудсена, оскільки тиск насиченої пари над пероксидом на три порядки менший за тиск

Таблиця 2
Температурні залежності тиску насиченої пари над розчинами бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин

Вміст бензолу, мол.%											
100,0		94,1		90,2		75,8		51,4		0,0	
T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, кПа	T, K	P, Па
282,6	5,93	290,0	8,60	289,5	7,73	290,3	6,93	289,8	4,80	287,1	4,462
292,0	9,3	297,6	12,20	297,5	11,06	298,7	10,40	298,0	6,67	289,1	5,325
300,6	14,33	305,5	17,46	305,4	15,93	306,8	14,46	305,4	9,06	291,1	6,289
309,4	21,06	314,0	24,53	313,8	22,59	313,4	18,80	313,6	12,40	293,0	7,567
318,7	30,53	321,6	33,13	321,5	30,53	321,2	25,19	322,9	17,33	295,1	9,185
327,6	43,12	329,4	43,93	329,8	41,46	329,2	33,33	329,6	21,46	297,0	10,99
335,5	56,85	337,3	57,59	335,8	49,99	337,4	43,46	337,4	27,13	297,9	11,69
343,5	74,38	343,5	70,45	341,6	60,39	343,4	52,32	343,5	32,79		
351,2	95,31	347,5	79,91	346,3	70,45	347,5	59,25	348,0	37,52		
343,3	73,92	351,3	89,18	350,6	80,91	351,5	66,98	351,7	41,72		

Таблиця 3

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

Вміст бензолу, мол.%	ΔT , К	A	-B, К	ρ
100,0	282–352	22,9±0,1	3995±44	0,9998
94,1	290–352	22,5±0,1	3889±43	0,9998
90,2	289–351	22,4±0,2	3896±59	0,9998
75,8	290–352	21,8±0,2	3746±59	0,9997
51,4	289–352	20,8±0,1	3563±38	0,9998
0,0	287–298	28,5±0,8	7750±220	0,9997

Таблиця 4

Залежність тиску пари від вмісту бензолу при різних температурах над розчинами бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин

Вміст бензолу, мол.%	Тиск пари, кПа				
	T=310 К	T=320 К	T=330 К	T=340 К	T=350 К
100,0	21,33	31,92	46,59	66,52	93,06
94,1	20,79	30,77	44,47	62,90	87,20
90,2	19,11	28,31	40,94	57,94	80,38
75,8	16,28	23,76	33,87	47,30	64,79
51,4	10,75	15,40	21,58	29,65	40,00
0,0	0,03	0,07	0,15	0,29	0,56

насиченої пари бензолу та розчинів бензол–пероксид. Конструкцію експериментальної установки, перевірку надійності її роботи та особливості методики проведення експерименту описано в роботі [5].

Для 3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутину виконали серію із 7 дослідів. Оскільки присутність адсорбованої вологи та летких домішок може істотно спотворити результати експериментів, то їх видаляли на початковій стадії. Серія попередніх дослідів здійснювалася при максимальній постійній температурі і закінчувалася тоді, коли швидкість випаровування ставала практично постійною і відтворювалася в межах 1%. Похибка визначення тиску, яку могли спричинити нелеткі домішки перебуває в межах точності експерименту. Масу речовини, що ефундувала Δm , встановлювали зважуванням ефузійної комірки з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Температуру в досліді підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Точність вимірювання температури та тривалості ефузії складала $\pm 0,05$ К та ± 1 с, відповідно.

Отримані дані добре описуються рівнянням Клапейрона-Клаузіуса (коефіцієнт кореляції ρ у всіх випадках більший 0,99). Тому результати вимірювань були оброблені методом найменших квадратів з урахуванням 95%-го довірчого інтервалу і також апроксимовані у лінійною формою

згаданого рівняння.

У табл. 3 надані результати математичної обробки експериментальних даних для розчинів різного складу.

Для того, щоб визначити склад пари над розчинами, було зроблено ізотермічні перерізи на графіках залежностей тиску пари від температури для чистих компонентів та розчинів різного складу при температурах 310, 320, 330, 340 і 350 К (табл. 4).

Ці залежності були апроксимовані поліномом другого ступеня $P(\text{Па}) = c_0 + c_1x + c_2x^2$, де x – мольна частка бензолу. Коефіцієнти поліномів для кожної з згаданих температур зібрані в табл. 5.

Таблиця 5

Коефіцієнти апроксимаційних поліномів

T, К	c_0	c_1	c_2
310	16,0	20549	1037
320	54,3	27821	4363
330	133,3	36727	10092
340	289,4	47271	19355
350	577,4	59517	33267

Отримані коефіцієнти поліноміальних рівнянь використовували для розрахунку складу рівноважної з розчином пари (x , y), парціальних тисків (P_1 , P_2) та коефіцієнтів активності (γ_1 і γ_2) компонентів системи бензол–3-метил-

3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин за законом Рауля та модифікованим рівнянням Дюгема-Маргулеса [6]. У табл. 6 наведено характеристики ізотермічної рівноваги згаданої системи для максимальної температури 350 К, індекс «1» стосується бензолу.

Значення коефіцієнтів активності бензолу та кремнієвмісного ацетиленового пероксиду залежно від вмісту бензолу у розчині та температури наведені в табл. 7.

Обговорення результатів і висновки

Як видно з табл. 6 і 7, для дослідженої системи γ_1 є меншим за одиницю у всьому діапазоні концентрацій. Враховуючи симетричний спосіб нормування коефіцієнтів активності, це свідчить про від'ємні відхилення властивостей парової фази від закону Рауля. Ще одна особливість, на яку слід звернути увагу – істотна залежність коефіцієнтів активності розчину від температури.

На базі отриманих коефіцієнтів активності з використанням рівнянь (3), (4) розраховано надлишкові термодинамічні функції бінарної системи (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса):

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i; \quad (3)$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_1, \dots, x_{k-1}}. \quad (4)$$

Залежності згаданих надлишкових термодинамічних функцій (H^E , G^E , TS^E) від мольної частки бензолу при різних температурах показані на рисунку. На цьому ж рисунку наведена енергія Гіббса змішування даного розчину ΔG^m , яку розраховували, враховуючи відомі співвідношення:

$$G^E = \Delta G^m - \Delta G_{id}^m,$$

$$\text{де } \Delta G_{id}^m = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i.$$

Форма кривих $H^E(x)$, $G^E(x)$, $TS^E(x)$ для дос-

Таблиця 6

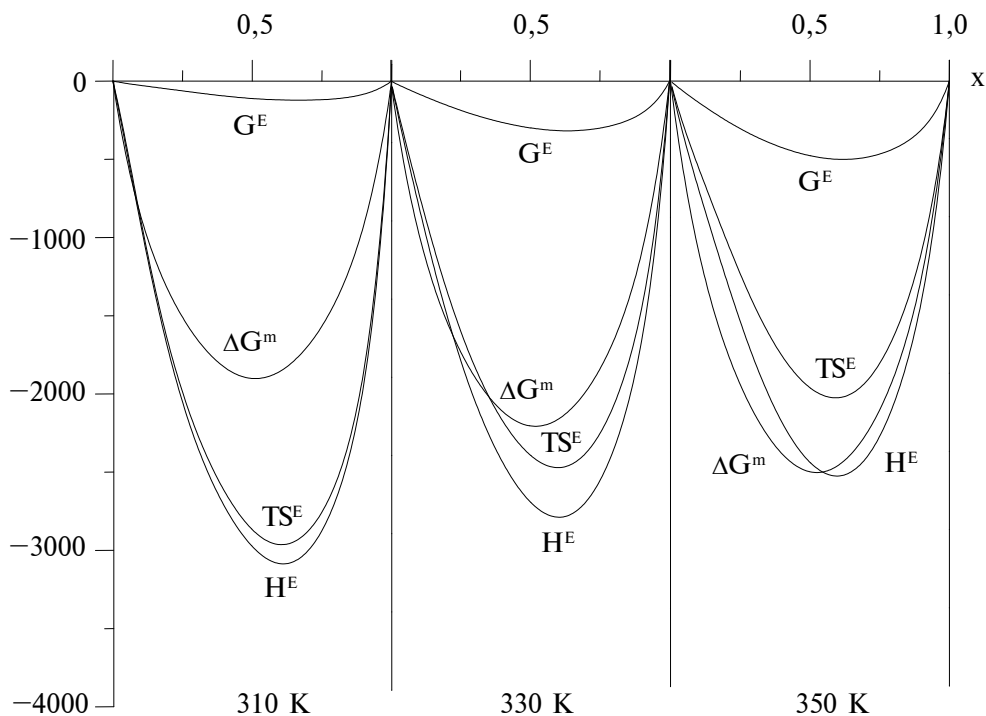
Дані ізотермічної рівноваги рідина-пара в системі
бензол–3-метил-3-трет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин

x, мол. %	y, мол. %	P, кПа	P ₁ , кПа	P ₂ , кПа	γ_1	γ_2
10,00	92,41	6,796	6,280	0,516	0,679	0,991
20,00	96,72	13,739	13,288	0,451	0,715	0,976
30,00	98,20	21,427	21,042	0,385	0,751	0,952
40,00	98,93	29,707	29,389	0,318	0,787	0,919
50,00	99,35	38,653	38,400	0,253	0,823	0,876
60,00	99,61	48,264	48,075	0,189	0,858	0,819
70,00	99,78	58,540	58,412	0,128	0,894	0,742
80,00	99,89	69,482	69,408	0,074	0,929	0,636
90,00	99,97	81,089	81,062	0,027	0,965	0,473

Таблиця 7

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

x, мол. %	T=310 К		T=330 К		T=350 К	
	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2
10,00	0,957	0,993	0,807	0,991	0,679	0,991
20,00	0,962	0,985	0,828	0,977	0,715	0,976
30,00	0,966	0,974	0,850	0,959	0,751	0,952
40,00	0,971	0,959	0,871	0,934	0,787	0,919
50,00	0,976	0,940	0,893	0,901	0,823	0,876
60,00	0,916	0,916	0,914	0,857	0,858	0,819
70,00	0,986	0,884	0,936	0,798	0,894	0,742
80,00	0,990	0,837	0,957	0,713	0,929	0,636
90,00	0,995	0,755	0,979	0,574	0,965	0,473



Залежності надлишкових термодинамічних функцій розчинів
бензол–3-метил-3-перет.гексилперокси-1-триметилсиліл-1-бутин від складу (в мольних частках)

ліджуваної системи є наближеною до симетричної, максимуми екзоэффектів змішування зсунуті в бік чистого бензолу. Залежність ентальпії змішування від температури не є сильно вираженою ($H^E < 0$ у всьому діапазоні концентрацій та температур). Слід зауважити, що спостерігаються досить високі теплові ефекти змішування. Надлишкова енергія Гіббса є відносно невеликою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Магорівська Г., Дзіняк Б.* Синтез нафтополімерних смол з використанням ненасиченого кремнійорганічного пероксиду // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2002. – № 414. – С.119-122.
2. *Ashton Acton Q.* Organosilicon compounds – advances in research and application: 2013 Edition: ScholarlyBrief. – ScholarlyEditions, 2013. – 825 p.
3. *Ювченко А., Дикусар Е., Жуковская Н.* Синтез ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов через пероксиацетилениды лития // *Журнал общей химии*. – 1993. – Т.63. – № 1. – С.143-148.
4. *Lubomska M., Banas A., Malanowski S.* Vapor-liquid equilibrium in binary systems formed by allyl alcohol with benzene and with cyclohexane // *J. Chem. Eng. Data*. – 2002. – Vol.47. – No. 6. – P.1466-1471.
5. *Dibrivny V., Van-Chin-Syan Yu., Melnyk G.* Thermodynamic properties of silicon containing acetylene peroxides // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2008. – Vol.2. – No. 1. – P.1-6.
6. *Сергеев В.В.* Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина–пара в розчинах акрилових сполук. Автореф дис ... канд. хім. наук. – Львів, 1997.

Надійшла до редакції 10.05.2018

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM AND EXCESSIVE THERMODYNAMIC FUNCTIONS IN THE SYSTEM «BENZENE–SILICON-CONTAINING ACETYLENE PEROXIDE»

G. Melnyk *, V. Dibrivny, S. Gerasimchuk, D. Shevchenko

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: melnykgalyna1@gmail.com

This work reports vapor-liquid equilibrium in the system «benzene–3-methyl-3-tert.hexylperoxy-1-trimethylsilyl-1-butin» investigated using the statistical tensimetric method with membranous null-manometer in the temperature range from 290 to 350 K and at the content of benzene equal to 94.1, 90.2, 75.8 and 51.4 mol.%. The total vapor pressures over the solutions of different composition were determined. The obtained temperature dependences were approximated by equations in the following form: $\ln P = A + B/T$. Isothermal sections were made at the temperatures of 310, 320, 330, 340 and 350 K and the compositions of vapor over solutions were determined. The dependence of the vapor pressure on the content of benzene was approximated by the following quadratic polynomial: $P = c_0 + c_1x + c_2x^2$, where x is the molar fraction of benzene. The obtained equations were used to calculate the composition of equilibrium vapor, partial pressures and activity coefficients of the components in the system «benzene–3-methyl-3-tert.hexylperoxy-1-trimethylsilyl-1-butin» by the Raoult's law and modified Duhem-Margules equation. The excessive thermodynamic functions (enthalpy, entropy and Gibbs energy) were calculated on the basis of the activity coefficients. The concentration dependences of the activity coefficients and excessive thermodynamic functions were analyzed.

Keywords: 3-methyl-3-tert.hexylperoxy-1-trimethylsilyl-1-butin; organosilicon peroxides; vapor pressure; activity coefficient; excessive thermodynamic function.

REFERENCES

1. Magorivska G., Dzinyak B. Synthesis of petroleum polymer resin using the siliconorganic peroxide *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2002, no. 4, pp. 119-122. (in Ukrainian).
2. Ashton Acton Q., *Organosilicon compounds – advances in research and application: 2013 Edition: ScholarlyBrief*. ScholarlyEditions, 2013.
3. Yuvchenko A., Dikusar E., Zhukovskaya N. Synthesis of acetylene siliconcontaining peroxides through lithium peroxyacetylenides. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1993, vol. 63, no. 1, pp. 143-148. (in Russian).
4. Lubomska M., Banas A., Malanowski S. Vapor-liquid equilibrium in binary systems formed by allyl alcohol with benzene and with cyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, vol. 47, pp. 1466-1471.
5. Dibrivny V., Van-Chin-Syan Yu., Melnyk G. Thermodynamic properties of silicon containing acetylene peroxides. *Chemistry & Chemical Technology* 2008, vol. 2, pp. 1-6.
6. Sergeev V.V., *Thermodynamic properties of alkylacroleins and vapor-liquid equilibrium in acrylic compound solutions*: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Lviv State University named after I. Franko, Lviv, 1997. (in Ukrainian).