

С. І. Герасимчук, Г. В. Мельник, І. Б. Собечко, З. С. Тимняк, Ю. П. Павловський
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

ТЕРМОДИНАМІКА ВИПАРОВУВАННЯ ДИМЕТИЛКАДМІЮ, ДИМЕТИЛТЕЛУРУ ТА ЇХ ЕКВІМОЛЕКУЛЯРНОГО РОЗЧИНУ

© Герасимчук С. І., Мельник Г. В., Собечко І. Б., Тимняк З. С., Павловський Ю. П., 2018

Встановлено температурну залежність тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину. За температурною залежністю тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину розраховано ентальпію та ентропію випаровування. Одержані ентальпії випаровування узгоджуються з отриманими калориметричним методом. З температурної залежності тиску пари зроблено висновок про існування комплексної сполуки у рідкій фазі еквімолекулярного розчину.

Ключові слова: диметилкадмій; диметилтелур; розчин; тиск насиченої пари; ентальпія випаровування.

S. I. Gerasimchuk., H. V. Mel'nyk, I. B. Sobechko, Z. S. Tymnyak, Yu. P. Pavlovskiy

THERMODYNAMIC OF EVAPORATION OF DIMETHYLCADMIUM, DIMETHYLTELLURIUM AND THEIR EQUIMOLECULAR SOLUTION

© Gerasimchuk S. I., Mel'nyk H. V., Sobechko I. B., Tymnyak Z. S., Pavlovskiy Yu. P., 2018

The temperature dependence of the pressure of a saturated vapor of dimethylcadmium, dimethyltellurium and their equimolecular solution was established. The enthalpy and entropy of evaporation were calculated for the temperature dependence of the pressure of the saturated vapor of dimethylcadmium, dimethyltellurium and their equimolecular solution. The obtained data correlates with the data obtained by calorimetric method. Using the temperature dependences of the vapor pressure, we conclude that there is a complex compound in the liquid phase of the equimolecular solution.

Key words: dimethylcadmium; dimethyltellurium; solution; saturated vapor pressure; enthalpy of evaporation.

Постановка проблеми та аналіз публікацій. Елементоорганічні сполуки (ЕОС) широко використовуються як проміжні леткі сполуки для отримання високочистих речовин, а також під час легування напівпровідникових матеріалів, що є пріоритетним напрямом у сучасній науці, визначає рівень і темп науково-технічного прогресу. Отримання високочистих речовин з ЕОС ґрунтується на їх властивості виділяти чисті метали або їх сполуки під дією різних форм енергії, переважно це є розклад ЕОС у паровій фазі під дією тепла. Практичне використання ЕОС, що супроводжується випаровуванням як індивідуальних речовин, так і їх розчинів, потребує знання надійних термодинамічних параметрів, що характеризують фазовий перехід рідина-пара. Особливе місце серед цих параметрів займає температурна залежність тиску насиченої пари та ентальпія

випаровування. Температурну залежність тиску насиченої пари диметилкадмію та диметилтелуру визначали й інші лабораторії [1–5], але характеристика речовин за чистотою у цих роботах відсутня. Робіт з вимірювання тиску насиченої пари розчинів диметилкадмію та диметилтелуру немає. Тому визначення термодинамічних параметрів диметилкадмію, диметилтелуру та їх розчинів з використанням високочистих зразків має принципово важливе значення.

Мета роботи – отримати надійні термодинамічні характеристики фазового переходу рідина – пара для високочистих диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину. Дослідити характер поведінки компонентів еквімолекулярного розчину диметилкадмію та диметилтелуру у рідкій фазі.

Експериментальна частина та обговорення результатів. Зразки диметилкадмію та диметилтелуру синтезовані за методикою [6] і очищені методом ректифікації за зниженого тиску. Сумарний вміст домішок визначали методом кривих плавлення [7], що становив 0.03 ± 0.02 мол.%. За даними газо-рідинної хроматографії домішки органічних речовин не виявлені. Враховуючи специфіку цих речовин – високу реакційну здатність з компонентами повітря, високу леткість та токсичність, вони зберігались у герметично закритих вакуумованих ампулах. Під вакуумом також проводили усі операції, пов'язані з відбором наважки індивідуальних ЕОС, які потім методом вакуумної перегонки заповнювали тонкостінні мікроампули, запаювали їх і зважували. Еквімолекулярний розчин готували змішуванням попередньо підібраних наважок (точність $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г) вихідних компонентів.

Температурну залежність тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину вимірювали статичним методом за допомогою мембранного нуля-манометра [8]. Тензиметрична установка була модернізована з врахуванням специфіки об'єктів дослідження (рис. 1). Об'єкт дослідження знаходився у замкненому просторі, обмеженому чутливою мембраною (5) з сигнальним штоком, за відхиленням якого спостерігали за допомогою вимірювального мікроскопа МИР-2. Увесь прилад, включаючи сам чутливий елемент (пружну мембрану), виконаний з хімічно інертного матеріалу – скла. У товстостінну пробірку з плоским шліфом (4) поміщали тонкостінну сферичну ампулу (1) з наважкою речовини і приєднували до плоского шліфа серподібного нуля-манометра (6). Ущільненням між шліфами була тефлонова прокладка. Систему вакуумували (за відкритих кранів 7, 8, 10, 11), двічі заповнювали аргоном (кран 11 у закритому положенні, 12 – у відкритому), і остаточно вакуумували до 1 Па. За закритих кранів (7, 8, 10, 11, 12) пробірку поміщали у рідкий азот і за допомогою скляного буйка зі сталевим сердечником (3), який приводився в рух електромагнітом, розбивали ампулу з речовиною. Потім усю ємність, що містила речовину, та парову фазу над нею (пробірку та серподібний чутливий елемент) поміщали у водяний термостат, температуру якого підтримували і вимірювали з точністю до ± 0.1 К. Зміну тиску пари у системі компенсували аргоном за допомогою кранів (10), (12) і вимірювали ртутним U-подібним манометром (9) з ціною поділки шкали 1 мм (133 Па).

Для перевірки надійності використаної методики проведені серії дослідів з вимірювання температурної залежності тиску насиченої пари пентану, гексану і гептану, а результати порівняні з надійними літературними даними [9]. Аналіз отриманих і взятих з літератури температурних залежностей тиску насиченої пари пентану, гексану і гептану, проведений з використанням критерію Стьдента [10], показав, що порівнювані залежності тиску насиченої пари для кожного з досліджених вуглеводнів однакові у межах похибки вимірювання.

Дані температурної залежності тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину показані на рис. 2.

У табл. 1 наведені результати обробки експериментальних даних температурної залежності тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину методом найменших квадратів та апроксимованих рівнянням:

$$\ln p = A/T + B. \quad (1)$$

Варто відзначити, що для еквімолекулярного розчину диметилкадмію та диметилтелуру було проведено дві серії дослідів з вимірювання температурної залежності тиску насиченої пари з різними наважками. Встановлено, що величина наважки не впливає на тиск насиченої пари еквімолекулярного розчину, тобто система моноваріантна і може бути зарахована до однокомпонентних систем.

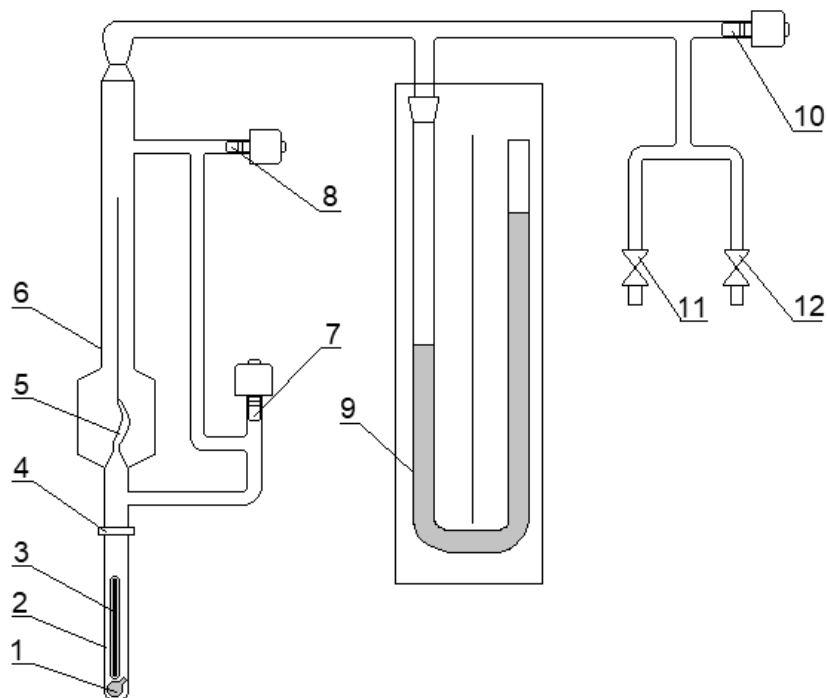


Рис. 1. Тензиметрична установка для вимірювання тиску насиченої пари

Таблиця 1

Результати статистичної обробки первинних даних з вимірювання тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину

Система	n	-A, К	B	S_A	$S_B \cdot 10^2$	ρ
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	10	3870	21,770	191	61.0	0,981
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$	16	3620	21,372	25	8,2	0,999
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2:\text{Te}(\text{CH}_3)_2$	17	5021	24,838	110	36	0,993

Позначення: n – число експериментальних точок; A, B – коефіцієнти рівняння (1); S_A , S_B – вибіркове середньоквадратичне відхилення коефіцієнтів A і B; ρ – коефіцієнт лінійної кореляції

Розраховані за рівнянням Клапейрона-Клаузіуса середні, у вказаному температурному інтервалі, значення ентальпій ($\Delta_{\text{vap}}H$) та ентропій ($\Delta_{\text{vap}}S$), випаровування диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину наведені у табл. 2. Похибку середніх величин визначали з врахуванням коефіцієнта Стюдента для рівня значущості 0,05.

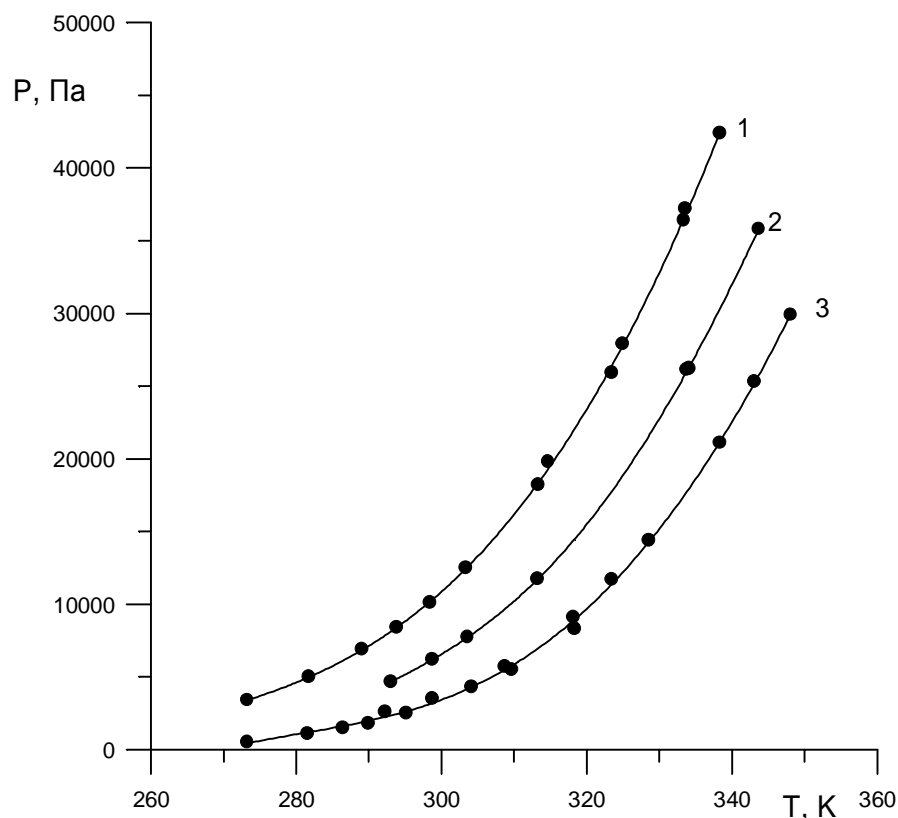


Рис. 2. Температурні залежності тиску насиченої пари диметилтелуру (1), диметилкадмію (2) та їх еквімолекулярного розчину (3)

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики випаровування диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину

Система	Тензиметрія			Калориметрія
	$T_1 - T_2$	$\Delta_{\text{vap}}H$, кДж/моль	$\Delta_{\text{vap}}S$, Дж/моль К	$\Delta_{\text{vap}}H^0_{298}$, кДж/моль
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	293 - 344	$32,2 \pm 3,6$	$101,0 \pm 11,3$	$37,9 \pm 1,2$ [11]
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$	273 - 339	$30,10 \pm 0,44$	$98,37 \pm 1,44$	$36,13 \pm 0,60$ [11]
$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 : \text{Te}(\text{CH}_3)_2$	273 - 348	$83,5 \pm 3,9$	$268,9 \pm 12,5$	$80,5 \pm 2,4$ [11]

Ентропію випаровування за середньої температури діапазону ($\Delta_{\text{vap}}S$) розраховували за рівнянням

$$\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H / T_c, \quad (2)$$

де T_c – середня температура діапазону.

Отримані тензиметричним методом ентальпії випаровування вказаних систем узгоджуються з даними, які були отримані раніше калориметричним методом [11], що підтверджує надійність результатів. Деяка розбіжність, на наш погляд, пояснюється тим, що ентальпії випаровування речовин розраховані за тензиметричними даними є середніми для температурного діапазону, а ентальпії випаровування, отримані калориметрично, – за температури 298 К.

Аналіз отриманих температурних залежностей тиску насиченої пари диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину (тиск насиченої пари еквімолекулярного розчину менший від тиску менш леткого компонента (рис. 2)), а також від'ємне розраховане значення ентальпії змішування під час утворення еквімолекулярного розчину з диметилкадмію та диметилтелуру ($\Delta_{\text{mix}}H_{298}^0 = -6,5 \pm 2,7$ кДж/моль [11]) дає змогу припустити, що у рідкій фазі еквімолекулярний розчин диметилкадмію та диметилтелуру існує у вигляді комплексної сполуки.

Висновки. Встановлено температурну залежність тиску насиченої пари та визначено термодинамічні характеристики фазового переходу рідина – пара індивідуальних диметилкадмію, диметилтелуру та їх еквімолекулярного розчину. Дані з температурної залежності тиску пари в діапазоні 273–348 К дають змогу зробити висновок про існування комплексної сполуки у рідкій фазі еквімолекулярного розчину. Отримані результати можуть бути використані у термодинамічних розрахунках під час розроблення технологій очищення ЕОС і отримання високочистих покриттів та плівок методом проведення газотранспортних реакцій.

1. Thomson H. M. , Linnet J. W. // *Trans. Faraday Soc.* – 1936. – V. 32. – 681 s. 2. Long H. L., Cattanch I. A. *Vapour – pressure equations and heats of vaporization for the dimethyls of zinc, cadmium and mercu* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1961. – V. 20. – P. 340–342. 3. Ефремов Е. А. , Федоров В. А. и др. *Температурная зависимость давления насыщенного пара диметилселена и диметилтеллура* // *Физ. химия.* – 1975. – Т. 49, № 5. – С. 1336–1337. 4. Баев А. К., Губарь Ю. А. и др. *Термодинамические характеристики парообразования диметилселена и диметилтеллура* // *Тр. по химии и хим. технологии.* – Горький, 1975. – Вып. 4. – С. 83–84. 5. Баев А. К. *Химия газогетерогенных систем элементоорганических соединений.* – Минск: Наука и техника, 1987. – 175 с. 6. Грибов Б. Г. *Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты.* – М.: Наука, 1976. – 97 с. 7. Александров Ю. И. *Точная криометрия органических веществ.* – Л.: Химия, 1975. – 75 с. 8. Суворов А. В. *Термодинамическая химия парообразного состояния.* – Л.: Химия, 1970. – 208 с. 9. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. *Равновесие между жидкостью и паром.* – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 438 с. 10. Чарыков А. К. *Математическая обработка результатов химического анализа.* – Л.: Химия, 1984. – 168 с. 11. Gerasimchuk S. I., Pavlovskii Yu. P., Sobechko I. B. and Van-Chin-Syan Yu. Ya. // *Russian Journal of Physical Chemistry.* – 2014. – Vol. 88, No. 3. – P. 365–371.