

УДК 541.11

ХИМИЯ

В. П. КОЛЕСОВ, В. Н. ВОРОБЬЕВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ В ИНТЕРВАЛЕ 12—300° К И ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ НЕКОТОРЫХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ
1,1,1-ТРИФТОРПРОПАНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 IV 1971)

Теплоемкость индивидуальных веществ при низких температурах чаще всего измеряют с целью вычисления термодинамических функций (особенно абсолютных энтропий).

Но методы низкотемпературной калориметрии могут быть применены и для исследования твердого состояния веществ, в частности различных видов молекулярного и внутримолекулярного движения в органических кристаллах. Появление при определенной температуре такого движения или же изменение характера легко обнаружить по резкому изменению теплоемкости и фазовому превращению. Очевидно, что для определения тер-

модинамических параметров этих превращений калориметрический метод один из наиболее удобных.

Фазовые превращения в молекулярных кристаллах и их природа (в частности, появление ротационных степеней свободы в пластических кристаллах) были исследованы методом низкотемпературной калориметрии на примере ряда органических соединений в работах Вэструма с сотрудниками (¹). В лаборатории термохи-

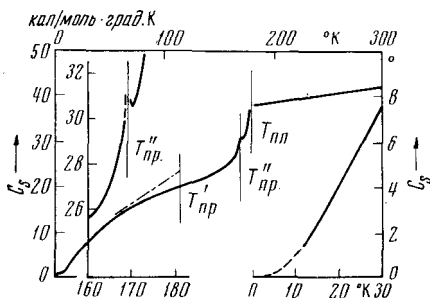


Рис. 1. Истинная теплоемкость 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана

мический метод одним из нас ранее были изучены в адиабатическом вакуумном калориметре малого объема фазовые превращения производных бициклопентана, связанные с возникновением вращательного движения молекул в узлах решетки, а также их зависимость от природы заместителя и его стерической направленности (^{2, 3}). В настоящей работе измерены теплоемкости при низких температурах 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана (I) и 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана (II) с целью определения термодинамических функций и изучения внутримолекулярного движения в этих соединениях. Энтальпии образования I и II определены ранее (^{4, 5}) и совместно с результатами настоящей работы могут быть использованы для вычисления термодинамических параметров реакции хлорирования 1,1,1-трифторпропана.

Теплоемкости I и II в интервале 12—300° К были измерены в вакуумном адиабатическом калориметре объемом ~9 мл (⁶). Усовершенствования, внесенные в устройство калориметра и в измерительную схему, и методика работы описаны в (⁷). Среднее квадратичное отклонение экспериментальных значений C_p от сглаженной кривой $C_p - T$ не превышает 0,1% выше 30° К и 0,4% ниже 30° К. Содержание примесей в образцах установлено нами по депрессии точки плавления и составляет 0,84 мол. % для I и 0,20% для II.

При измерении теплоемкости этих соединений было обнаружено, что в твердой фазе I и II могут находиться в метастабильных состояниях, ко-

которые получаются при быстром охлаждении образцов от комнатной температуры до температуры жидкого азота (в течение 2—3 час.). Установлено, что метастабильные фазы устойчивы до 156,4° К для I и 116° К для II. Выше этих температур метастабильные фазы самопроизвольно переходят в стабильные с выделением теплоты. Значения энтальпий перехода метастабильных фаз в стабильные хорошо воспроизводились в отдельных опытах и равны для I —215,2 и для II —605,4 кал/моль.

Процесс перехода метастабильной фазы в стабильную для I продолжался ~8—10 час.; по истечении этого времени процессы, связанные с выделением теплоты в калориметре, заканчивались. Однако после этого при

Т а б л и ц а 1

Свойство	1,1,1-трифтор- 3,3-дихлорпропан	1,1,1-трифтор- 3-хлорпропан
$T'_{пр}$, °К	156,4 ± 0,1	116,0 ± 0,1
$\Delta H'_{пр}$, кал/моль	—215,2 ± 0,5	—605,4 ± 0,6
$T''_{пр}$, °К	167,7 ± 0,1	169,8 ± 0,1
$\Delta H''_{пр}$, кал/моль	48,05 ± 3	1073 ± 3
$\Delta S''_{пр}$, э. е.	0,29	6,32
$T_{пл}$, °К *	182,16 ± 0,02	179,40 ± 0,02
$\Delta H_{пл}$, кал/моль	2422 ± 4	1270 ± 1
$\Delta S_{пл}$, э. е.	13,31	7,08
$\Sigma (\Delta_{пл} + \Delta S''_{пр})$, э. е.	13,60	13,40

* Приведены температуры плавления абсолютно чистых веществ.

охлаждении образца до 80° К и последующем нагревании наблюдалось небольшое тепловыделение в области 130—140° К. Этот тепловой эффект составил около —7 кал/моль и, по-видимому, был связан с завершением перехода в стабильную фазу. При последующих циклах нагрев — охлаждение аномалии на кривой $C_s - T$ в интервале 80—165° К не были обнаружены. При этом значение C_s теплоемкости метастабильной и стабильной фаз в интервале 80—156° К практически совпадали. Выше 160° К на кривой $C_s - T$ стабильной фазы I имеется резкий пик, максимум которого приходится на температуру 167,7° К.

Для II процесс перехода в стабильную фазу продолжался 5—6 час. и, по-видимому, был полным, так как теплоемкость стабильной фазы в последующих циклах нагрев — охлаждение хорошо воспроизводилась. Значения C_s стабильной фазы II в интервале 60—110° К лежали на ~10% ниже теплоемкости метастабильной фазы (рис. 1). При 169,8° К на кривой $C_s - T$ стабильной фазы II имеется резкий пик, которому соответствует изотермический фазовый переход. Теплота перехода, наблюдаемого в стабильной фазе II, существенно больше, чем для перехода в стабильной фазе I.

Основные термодинамические функции 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана и 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана для фазовых переходов приведены в табл. 1, в которой $T'_{пр}$ и $\Delta H'_{пр}$ — температура начала перехода метастабильной фазы в стабильную и энтальпия этого перехода соответственно; $T''_{пр}$, $\Delta H''_{пр}$, $\Delta S_{пр}$ — относятся к стабильным фазам.

Термодинамические функции ($S_T - S_0$) и ($H_T - H_0$) были получены численным интегрированием кривых $C_s - \ln T$ и $C_s - T$. Экстраполяция кривых теплоемкости к 0° осуществлялась графически, так как теплоемкость II и I до самых низких из достигнутых в опытах температур не подчиняется закону куба Дэбая. Результаты вычисления термодинамических

функций $(S_T - S_0)$ и $(H_T - H_0)/T$ в интервале $12 \div 300^\circ \text{K}$ приведены в сокращенном виде в табл. 2; там же даны сглаженные значения теплоемкости C_s .

При рассмотрении калориметрических данных прежде всего обращает на себя внимание образование обоими исследованными веществами при

Таблица 2

T, °K	1,1,1-Трифтор-3,3-дихлорпропан			1,1,1-Трифтор-3-хлорпропан		
	C_s , кал/г-моль	$S_T - S_0$, э. е.	$(H_T - H_0)/T$, кал/г-моль	C_s , кал/г-моль	$S_T - S_0$, э. е.	$(H_T - H_0)/T$, кал/г-моль
12	1,67 ₇	0,52	0,40	1,34 ₉	0,47	0,35
16	3,35 ₁	1,23	0,93	2,75 ₀	1,05	0,77
20	5,04 ₅	2,16	1,58	4,20 ₀	1,82	1,31
24	6,45 ₇	3,21	2,28	5,61 ₅	2,71	1,91
28	7,77 ₂	4,31	2,97	6,92 ₁	3,68	2,54
32	8,97 ₃	5,42	3,64	8,09 ₃	4,68	3,16
36	10,06	6,55	4,30	9,13	5,70	3,76
40	11,00	7,66	4,92	10,05	6,71	4,35
44	11,86	8,75	5,52	10,88	7,71	4,90
48	12,64	9,81	6,08	11,64	8,68	5,44
52	13,38	10,86	6,61	12,33	9,67	5,94
56	14,05	11,87	7,12	12,96	10,52	6,42
60	14,69	12,86	7,60	13,56	11,50	6,87
70	16,08	15,23	8,71	14,77	13,68	7,92
80	17,38	17,47	9,72	15,89	15,73	8,86
90	18,60	19,58	10,64	16,93	17,66	9,70
100	19,78	21,61	11,49	17,92	19,50	10,47
110	20,90	23,55	12,30	18,87	21,25	11,19
120	22,00	25,41	13,06	19,80	22,93	11,87
130	23,07	27,21	13,79	20,77	24,55	12,52
140	23,83	28,95	14,48	21,74	26,12	13,14

Области превращения и плавления

180	—	—	—	37,00	45,54	28,58
190	42,03	50,97	31,01	37,15	47,54	29,03
200	42,19	53,12	31,56	37,34	49,45	29,44
210	42,42	55,19	32,08	37,60	51,28	29,82
220	42,69	57,16	32,55	37,88	53,03	30,18
230	43,00	59,06	33,00	38,22	54,72	30,53
240	43,33	60,90	33,42	38,60	56,35	30,85
250	43,68	62,68	33,83	38,97	57,94	31,17
260	44,04	64,41	34,21	39,32	59,48	31,48
270	44,42	66,07	34,58	39,63	60,96	31,77
280	44,81	67,69	34,94	40,00	62,41	32,06
290	45,25	69,26	35,29	40,48	63,81	32,34
298,15	45,72	70,52	35,57	40,89	64,93	32,57
300	45,84	70,80	35,63	40,98	65,19	32,62

быстром охлаждении от комнатных температур до азотных метастабильных фаз, которые переходят при определенных температурах в стабильные со значительным выделением теплоты. В процессе измерений метастабильные фазы были получены неоднократно, причем теплоты превращений и теплоемкости соответствующих фаз всегда хорошо воспроизводились. Поэтому можно предположить, что обе метастабильные фазы являются кристаллическими. Это предположение подтверждается измерениями частот я.к.р. по Cl^{35} , проведенными в ИНЭОС АН СССР.

Важно отметить, что в случае 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана теплоемкости метастабильной и стабильной фаз практически не различимы в интервале $77-156^\circ \text{K}$, т. е. превращение I в стабильную фазу не связано с изменением решеточной теплоемкости и, по-видимому, кристаллической структуры. Поскольку оба изученных соединения могут образовывать конформационные изомеры, естественно предположить, что переход из метастабильной фазы в стабильную в случае I и II связан с конформерными

превращениями. Это предположение тем более правомерно, что в случае 1,1,1-трифтор-3,3,3-трихлорпропана, для которого «шахматные» конфигурации неразличимы, предпринятое нами измерение теплоемкости в интервале 12—300° К не обнаружило ни метастабильной фазы, ни вообще каких-либо аномалий на кривой $C_p - T$ (⁷).

Вероятно, при резком охлаждении I и II происходит замораживание соотношения конформеров в жидкой фазе, которое является нестабильным для твердого состояния. Из этого вытекает, что метастабильные фазы I и II представляют собой смеси транс- и гаус-изомеров, а монокристаллические переходы, наблюдаемые при 156,4° К и 116° К соответственно, следует интерпретировать как превращение конформера, неустойчивого при низких температурах, в устойчивый. Результаты калориметрических измерений (табл. 1) позволяют вычислить теплоты превращения конформеров при установлении соотношения между ними в твердых фазах. Для II недавно (⁸) была попытка определить соотношение транс- и гаус-изомеров в жидкой фазе; однако результаты, полученные методом я.м.р. и из измерения дипольных моментов (80% и 50% транс-изомера соответственно), существенно различаются.

В случае 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана теплота перехода метастабильной фазы в стабильную в ~3 раза больше, чем в случае 1,1,1-трифтор-3,3,3-дихлорпропана (табл. 1). Кроме того, теплоемкость стабильной фазы в интервале 60—116° К на ~10% ниже, чем для метастабильной (рис. 1). Вероятно, переход метастабильной фазы II в стабильную связан не только с превращениями конформеров, но еще и с образованием упорядоченной кристаллической структуры с более плотной упаковкой молекул.

Энантиотропные превращения, обнаруженные в обоих веществах за 10—15° до температуры плавления, весьма существенно различаются по термодинамическим параметрам (табл. 1). Фазовое превращение в II сопровождалось значительным изменением энтропии ($\Delta S_{пр}' = 6,32$ э.е.), которое почти равно энтропии плавления ($\Delta S_{пл} = 7,08$ э.е.). Последняя приближается по величине к $\Delta S_{пл}$ пластических кристаллов (⁹). Возможно, переход в стабильной фазе, связанный со значительным изменением степени неупорядоченности, может быть объяснен заторможенным вращением молекул в кристаллической решетке.

В случае I величина $\Delta S_{пр}''$ много меньше ($\Delta S_{пр} = 0,29$ э.е.), тогда как $\Delta S_{пл} = 13,31$ э.е. Вероятно, этот переход связан с незначительными изменениями в кристаллической решетке.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Вострум, Дж. Мак-Каллаф, Термодинамика кристаллов. В кн. Физика и химия твердого состояния органических веществ, М., 1967, стр. 9. ² В. П. Колесов, Э. А. Серегин и др., Сборн. Термодинамические и термохимические константы, «Наука», 1970, стр. 163. ³ В. П. Колесов, Э. А. Серегин и др., Сборн. Термодинамические и термохимические константы, «Наука», 1970, стр. 173. ⁴ В. П. Колесов, Э. М. Томарева, С. М. Скуратов, Вестн. Московск. ун-в., Химия, № 6, 30 (1968). ⁵ Г. М. Славущкая, Т. Ё. Папина, В. П. Колесов, Сборн. V Всесоюз. конф. по калориметрии, 1971. ⁶ В. П. Колесов, Э. А. Серегин, С. М. Скуратов, ЖФХ, 36, 647 (1962). ⁷ В. П. Колесов, В. Н. Воробьев, ЖФХ, 45, № 5, 1296 (1971). ⁸ H. Bodot, M. A. Jekay, J. Pujol, Bull. Soc. chim. France, 1968, 251. ⁹ J. Timmermans, J. Phys. Chem. Solids, 18, 1 (1961).