

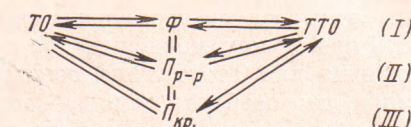
УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. БОГДАНОВА, М. А. МАРКЕВИЧ, Ал. Ал. БЕРЛИН,
Г. В. РАКОВА, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАВНОВЕСИЯ ТРИОКСАН — ТЕТРАОКСАН — ФОРМАЛЬДЕГИД — ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН В ГОМОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Ранее нами было показано (^{1, 2}), что полимеризация триоксана является сложным равновесным процессом, включающим в себя кроме равновесий с полимером (II и III) равновесия между мономерными формами (I):



где Φ — формальдегид, ТО — триоксан, ТТО — тетраоксан, $\text{П}_{\text{р-р}}$ и $\text{П}_{\text{кр}}$ — полимер растворенный и кристаллический соответственно. Определение констант равновесия и измерение энтальпий переходов в твердый полимер было выполнено в работах (^{2, 3}).

Целью настоящего исследования было определение равновесных концентраций и термодинамических констант гомогенных переходов мономер — полимер и взаимных переходов между мономерами. Для решения этих задач наиболее пригодным оказался метод я.м.р., поскольку он позволяет без обрыва процесса фиксировать концентрации реагентов при достаточно высоких температурах, которые необходимы для сохранения гомогенности в данной системе. Исследование проводили в растворе нитробензола (НБ), в качестве инициатора использовали эфират BF_3 . Исходные продукты подвергались очистке (²). Заполнение рабочих ампул для я.м.р. производили в вакууме и в атмосфере аргона. Спектры я.м.р. были получены на спектрометре НА — 100 (100 мгц) с внешним стандартом (октаметилциклотетрасилоксан, $\delta = 0$). Сигналы протонов были идентифицированы по калибровочным спектрам.

Для осуществления системы равновесий (I) необходимо, чтобы исходная концентрация ТО была ниже его равновесной концентрации по отношению к растворенному полимеру в исследуемом температурном интервале (80—160°С). В таком случае высокомолекулярный полимер не образуется, а происходит равновесное перераспределение ТО в ТТО и Φ . Этим требованиям отвечает $C_{\text{ТО}} = 0,97$ мол/л. Типичный спектр я.м.р. системы I приведен на рис. 1, I. Сигналы в области 9,388 соответствуют протонам Φ , 4,778 — ТО, 4,698 — ТТО. Как видно, сигнал, соответствующий протонам II (4,656), отсутствует.

Равновесие I достаточно подвижно — уже через 3—5 мин. при соответствующей температуре устанавливаются равновесные концентрации продуктов и интенсивности соответствующих сигналов не меняются. В табл. 1 приведены рассчитанные из спектров усредненные равновесные концентрации Φ , ТО и ТТО при различных температурах. С ростом температуры концентрации ТО и ТТО несколько падают, а концентрация Φ существен-

но возрастает. Из данных табл. 1 определены константы отдельных равновесий:

$$3\Phi \rightleftharpoons \text{ТО}; \quad K_{p_1} = \frac{C_{\text{ТО}}}{C_{\Phi}^3}, \quad (\text{IV})$$

$$4\Phi \rightleftharpoons \text{ТТО}; \quad K_{p_2} = \frac{C_{\text{ТТО}}}{C_{\Phi}^4}. \quad (\text{V})$$

На основании температурной зависимости констант равновесия реакций IV и V (рис. 2) вычислены стандартные энтальпии и энтропии этих переходов (табл. 2).

Сравним полученные результаты с имеющимися в литературе (все термодинамические константы рассчитаны на 1 моль Φ). Для равновесия

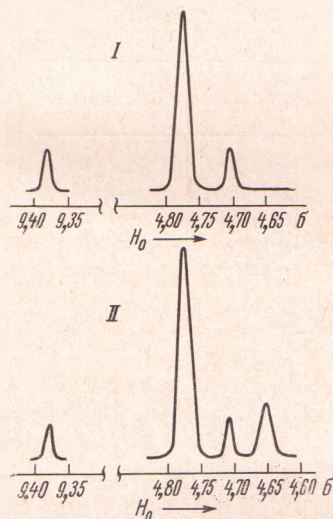


Рис. 1. Общий вид я.м.р. спектров в системах: I — Φ — ТО — ТТО; II — Φ — ТО — ТТО — П

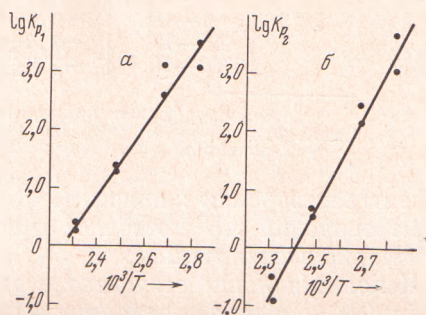


Рис. 2. Температурная зависимость констант равновесия реакций: $3\Phi \rightleftharpoons \text{ТО}$ (а), $4\Phi \rightleftharpoons \text{ТТО}$ (б)

$3\Phi_{\text{г}} \rightleftharpoons \text{ТО}_{\text{г}}$ ΔH и ΔS равны $-11,1$ ккал/моль и $-29,2$ кал/мол·град соответственно ⁽⁴⁾, а оцененные из равновесного давления Φ и ТО над твердым полимером $\Delta H_{\Phi_{\text{г}} \rightarrow \text{ТО}_{\text{г}}} = -11,6$ ккал/моль и $\Delta S_{\Phi_{\text{г}} \rightarrow \text{ТО}_{\text{г}}} = -30,3$ кал/мол·град ⁽⁵⁾.

Таблица 1

Равновесные концентрации продуктов в системах:

I Φ — ТО — ТТО; $C_{\text{ТО}_{\text{исх}}} = 0,97$ мол/л; $C_{\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л;

II Φ — ТО — ТТО — П; $C_{\text{ТО}_{\text{исх}}} = 4,86$ мол/л; $C_{\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

Растворитель нитробензол

Т-ра, °C	Равновесные концентрации продуктов, мол/л			Т-ра, °C	Равновесные концентрации продуктов, мол/л		
	C_{Φ}	$C_{\text{ТО}}$	$C_{\text{ТТО}}$		C_{Φ}	$C_{\text{ТО}}$	$C_{\text{ТТО}}$
Система I				Система II			
80	0,07	0,84	0,08	180	1,43	3,30	0,35
100	0,11	0,83	0,07	170	1,14	3,26	0,36
130	0,33	0,80	0,05	160	0,93	3,31	0,33
160	0,68	0,68	0,04	150	0,77	3,18	0,36
				70 *	—	2,0	—
				25 **	—	1,5	0,1

* Данные ⁽⁹⁾; ** данные ⁽¹⁾.

Кроме того, из теплот образования газообразных Ф ($\Delta H = -25,8$ ккал/моль ⁽⁶⁾) и ТО ($\Delta H = -111,32$ ккал/моль ТО) ⁽⁷⁾ $\Delta H_{\text{Ф}_r \rightarrow \text{ТО}_r} = -11,3$ ккал/моль.

Энтальпия этого же перехода была рассчитана на основании наших данных о ΔH реакции $\text{Ф} \rightarrow \frac{1}{3}\text{ТО}$ в НБ (табл. 2) с учетом теплоты растворения кристаллического ТО в НБ ($\Delta H = 3,7$ ккал/моль) ⁽³⁾, теплот сублимации ТО ($\Delta H = 13,5$ ккал/моль) ⁽⁷⁾ и испарения Ф ($\Delta H = 5,6$ ккал/моль) ⁽⁸⁾. Значение полученной энтальпии равно $\Delta H_{\text{Ф}_r \rightarrow \text{ТО}_r} = -11,3$ ккал/моль Ф и хорошо согласуется с приведенными литературными данными. При расчете $\Delta H_{\text{Ф}_r \rightarrow \text{ТО}_r}$ нами не учитывался тепловой

Таблица 2

Термодинамические константы частных равновесий в системах:
I Ф — ТО — ТТО; II Ф — ТО — ТТО — П в растворе нитробензола

Система	Процесс	ΔH° , ккал/моль	ΔS° , кал/мол·град	ΔG° ккал/моль
I*	3Ф—ТО	$-9,0 \pm 0,85$	$-20,1 \pm 2,2$	$-1,1$
	4Ф—ТТО	$-8,9 \pm 0,55$	$-21,4 \pm 1,4$	$-0,5$
II**	Ф—П	$-8,0 \pm 0,25$	$-18,3 \pm 0,6$	$-1,1$
	ТО—П	$-1,4 \pm 0,1$	$-5,6 \pm 0,2$	$+0,7$
	ТТО—П	$-2,3 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,5$	$-1,1$

* Термодинамические константы относятся к $\sim 390^\circ\text{K}$ и рассчитаны на 1 моль Ф.

** Термодинамические константы относятся к 375°K .

эффект растворения жидкого Ф в НБ, однако удовлетворительное совпадение значений ΔH позволяет считать, что теплота этого перехода действительно незначительна.

Используя наши результаты для энтропии реакции $\text{Ф} \rightarrow \text{ТО}$ в НБ (табл. 2), а также энтропии испарения Ф ($\Delta S = 21,9$ кал/мол·град) и ТО ($\Delta S = 25,3$ кал/мол·град) ⁽⁵⁾ и идеальные энтропии смешения жидких Ф 65 кал/мол·град и ТО 2,9 кал/мол·град можно оценить $\Delta S_{\text{Ф}_r \rightarrow \text{ТО}_r} = -30,0$ кал/мол·град, что удовлетворительно согласуется с данными работ ⁽⁴⁾ и ⁽⁵⁾.

В литературе отсутствуют термодинамические характеристики равновесия $4\text{Ф} \rightleftharpoons \text{ТТО}$. Однако из теплот образования газообразных Ф ⁽⁶⁾ и тетраоксана ($\Delta H = 148,24$ ккал/моль ТТО) ⁽⁷⁾ можно вычислить $\Delta H_{\text{Ф}_r \rightarrow \text{нтто}_r} = -11,3$ ккал/моль Ф. Мы получили близкую величину для энтальпии этого перехода $\Delta H_{\text{Ф}_r \rightarrow \text{нтто}_r} = -11,2$ ккал/моль Ф используя наши данные для реакции $\text{Ф} \rightarrow \text{ТТО}$ в НБ (табл. 2) и теплоты испарения Ф ⁽⁸⁾, растворения ($\Delta H = 5,3$ ккал/моль) ⁽³⁾ и сублимации ($\Delta H = 19,03$ ккал/моль) ⁽⁷⁾ ТТО.

Для реализации системы равновесий с растворенным полимером II необходимо было выбрать условия таким образом, чтобы происходило как образование полимера, так и накопление до равновесных концентраций Ф и ТТО. Исследование данной системы в ограниченном температурном интервале ($150-180^\circ\text{C}$) вызвано, с одной стороны, возможностями прибора и температурой кипения внешнего стандарта, а с другой — температурой выпадения полимера.

На рис. 1, II приведен спектр я.м.р. системы II для исходной концентрации ТО равной 4,86 мол/л. Наряду с сигналами протонов Ф, ТО и ТТО наблюдается сигнал, соответствующий протонам полимера $-4,65$ δ . Система равновесий II очень подвижна — равновесие устанавливается практически сразу же после достижения заданной температуры. В табл. 1 приведены рассчитанные из спектров я.м.р. усредненные равновесные концентрации Ф, ТО и ТТО по отношению к растворенному полимеру. Как

видно, равновесная концентрация Φ меняется в данном температурном интервале значительно: от 0,77 до 1,43 мол/л, тогда как равновесные концентрации ТО и ТТО практически не изменяются (в пределах точности), что обусловлено слишком узким интервалом температур и малыми тепловыми эффектами полимеризации ТО и ТТО в растворе НБ . В табл. 1 представлены также оцененные косвенным путем равновесные концентрации ТО и ТТО по отношению к растворенному полимеру для 25 и 70°С.

Из температурной зависимости равновесных концентраций, приведенных в табл. 1, рассчитаны стандартные энтальпии и энтропии отдельных переходов системы II: $\Phi \rightarrow \text{П}$, $\text{ТО} \rightarrow \text{П}$, $\text{ТТО} \rightarrow \text{П}$ (табл. 2). Измеренные величины ΔH и ΔS следует отнести к $\sim 100^\circ$, так как расчет проведен в интервале температур 25–180°С. В табл. 2 представлены также стандартные термодинамические потенциалы ΔG_{375}^0 этих реакций.

Таким образом, подобрав соответствующие условия, мы смогли разложить исходную сложную систему равновесий на составляющие, а в последних выделить отдельные равновесия и оценить константы этих переходов.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о гомогенной полимеризации Φ , ТО и ТТО , то термодинамические характеристики, приведенные в настоящем исследовании, являются первыми.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова и др., ДАН, 184, 1128 (1969). ² К. А. Богданова, Г. В. Ракова и др., Высокомолек. соед., A14, 1976 (1972). ³ К. А. Богданова, А. К. Бонепкая и др., ДАН, 197, 618 (1971). ⁴ W. K. Busfield, D. Merigold, J. Chem. Soc. A, 1969, 2975. ⁵ Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон и др., Высокомолек. соед., A12, 443 (1970). ⁶ R. A. Fletcher, G. Pilcher, Trans. Farad. Soc., 66, 794 (1970). ⁷ M. Mansson, E. Morawetz et al., Acta chem. scand., 23, 56 (1969). ⁸ W. Spence, N. Wild, J. Chem. Soc., 1935, 506. ⁹ И. П. Кравчук, Ал. Ал. Берлин и др., Высокомолек. соед., A15, № 3 (1973). ¹⁰ В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, ДАН, 183, 1335 (1968).