

УДК 661.217.074.37

Э.И. Перов, Н.В. Мощенская, Е.П.Ирхина

Изучение термораспада сложных молекул в органических растворителях эбуллиоскопическим методом

Известно, что экспериментальное измерение давления насыщенного пара над раствором позволяет определить ряд важных термодинамических характеристик: изменение энергии Гиббса (химического потенциала), активность и коэффициент активности растворителя и растворенного вещества; а также изучать процессы сольватации, ассоциации и диссоциации молекул растворенного вещества, комплексообразование в растворе и т.п. [1–3].

В лабораторной практике широкое применение нашли также эбуллиоскопические и криоскопические методы определения молекулярной массы растворенного вещества. Известные эбуллиоскопы Сиволобова, Свентославского и других [4, 5] в конструктивном отношении сложны и мало пригодны для многократных определений молекулярных масс веществ при различной концентрации растворенного вещества.

В настоящей работе предлагается простой и эффективный эбуллиоскоп для серийных определений молекулярных масс продуктов термораспада макромолекул растворенного вещества в органических растворителях.

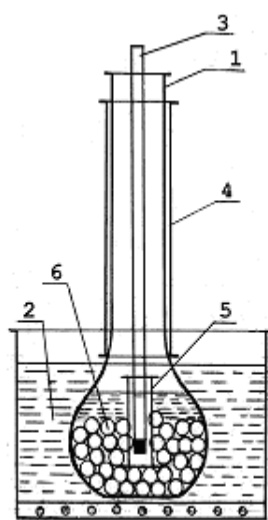


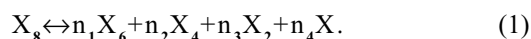
Рис. 1. Эбуллиоскоп

Эбуллиоскоп оригинальной конструкции (рис. 1) представляет собой круглодонную колбу (1) грушевидной формы с удлиненным горлом, выполняющим роль воздушного холодильника. Колба помещается в жидкостный термостат (2) с глицириновой баней и терморегулятором. Изменение температур кипения регистрируется с помощью полупроводникового датчика (3) с точностью измерения $\pm 0,01^\circ$. Особенностью конструкции является наличие двух тепловых экранов: внешнего (4), закрывающего горловину колбы, и внутреннего (5), отделяющего стенки сосуда от измерительного датчика температур. Помимо этого для снижения колебаний температуры

используется термодемпфер (6) – фарфоровые шары, суммарный объем которых составляет 2/3 от объема исследуемого раствора. Благодаря большой удельной поверхности шаров и повышенной теплоемкости демпфера устраняется перегрев кипящей жидкости. При проведении серийных испытаний порции исследуемого вещества вводятся через верхнее отверстие колбы Кьельдаля. К недостаткам конструкции следует отнести необходимость введения поправки на объем стекающего конденсата (-1%).

Ранее при изучении растворимости серы в индивидуальных n-алканах [6] нами было показано, что в растворах углеводородов при температурах 150–200 °С могут в заметных количествах присутствовать низкомолекулярные продукты термораспада колец S_8 , вплоть до S_2 . Эбуллиоскоп новой конструкции позволил экспериментально изучить гомолитический обратимый распад молекул S_8 и Se_8 в растворах углеводородов ряда C_7-C_{12} в широком интервале концентраций.

Очевидно, что в растворах углеводородов, как и в газовой фазе, термораспад октациклов S_8 и Se_8 может протекать по схеме



Возрастание числа частиц (молекулярных форм) серы и селена приводит к увеличению $\Delta t_{\text{кип}}$ растворов и уменьшению значений молекулярных масс растворенных веществ.

Результаты эбуллиоскопических определений температур кипения растворов серы и селена в n-гептане, n-октане, n-нонане, n-декане, n-ундекане, n-додекане, приведенные к одной и той же концентрации 1 моль/кг растворителя, представлены в таблице 1. Концентрация серы пересчитана на моноатомное состояние, т.е. соответствует содержанию 32 г серы (78,96 г селена) в 1 кг жидкого углеводорода.

По экспериментальным значениям $\Delta t_{\text{кип}}$ растворов рассчитаны средние молекулярные массы продуктов распада молекул серы и селена.

Низкие значения молекулярных масс, определенные эбуллиоскопическим методом (табл. 1), являются экспериментальным доказательством термораспада циклов S_8 и Se_8

в жидких n-алканах в интервале температур от 371,58 К (температура кипения гептана) до 489,43 К (температура кипения додекана). Таким образом, в поле молекул растворителя термораспад циклов S₈ и Se₈ наступает при более низких температурах, чем в газовой фазе. Средний состав молекул, рассчитанный по молекулярным массам (табл. 1), изменяется в пределах от S_{1,52} до S_{3,14} и от Se_{2,85} до Se_{3,28}.

Другой важный факт, установленный нами, состоит в том, что средний состав молекул и среднее число частиц зависят от общей концентрации серы и селена, т.е. от степени разбавления раствора.

$$i = Kc * 1/C, \quad (2)$$

где 1 ≤ i ≤ 8.

Из этого выражения следует, что приращение числа частиц (молекулярных форм) серы и селена пропорционально степени разбавления раствора (1/C).

Эмпирические уравнения зависимости среднего числа частиц (молекулярных форм) серы и селена в жидких углеводородах от концентрации раствора в логарифмической форме имеют следующий вид:

n-C₇H₁₆ (сера) y=0,452-0,635x, r=0,961; (3)
 n-C₈H₁₈ (сера) y=0,644-0,278x, r=0,987; (4)
 n-C₉H₂₀ (сера) y=0,671-0,434x, r=0,995; (5)
 n-C₁₀H₂₂ (сера) y=0,405-0,607x, r=0,992; (6)

n-C₁₁H₂₄ (сера) y=0,808-0,655x, r=0,995; (7)
 n-C₁₂H₂₆ (сера) y=0,638-0,886x, r=0,999; (8)
 n-C₇H₁₆ (селен) y=0,510-0,703x, r=0,994; (9)
 n-C₈H₁₈ (селен) y=0,513-0,586x, r=0,993; (10)
 n-C₉H₂₀ (селен) y=0,694-0,582x, r=0,986, (11);

где y=lg i, x=lg C.

Графическая форма этих уравнений представлена на рисунке 2.

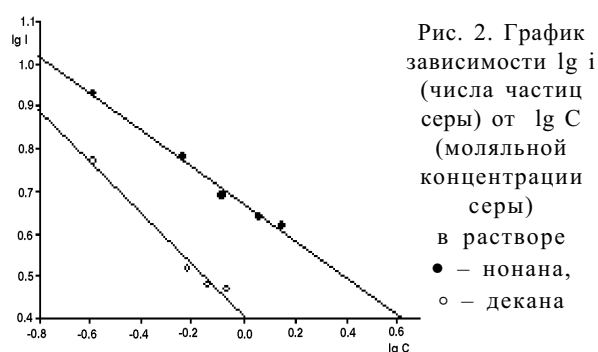


Рис. 2. График зависимости lg i (числа частиц серы) от lg C (молярной концентрации серы) в растворе
 ● – нонана,
 ○ – додекана

Молекулярные массы и состав продуктов термораспада октациклов серы и селена, среднее число частиц при максимальной растворимости серы и селена в соответствующем алкане и константы равновесия приведены в таблице 2.

Исследование молекулярных масс серы и селена эбуллиоскопическим методом в широком интервале концентраций позволило впервые установить обратимый термораспад октациклов серы и селена в индивидуальных n-алканах в интервале температур от 371,58 до 489,43 К.

Таблица 1

Молекулярные массы серы и селена в жидких углеводородах (концентрация серы и селена – 1 моль/кг растворителя)

Растворенное вещество	Углеводород	Эбуллиоскопическая константа [1], K _б (выч)	Δt _{кип} _{0C}	Средняя молекулярная масса, M _x
сера	n-C ₇ H ₁₆	3,15	1,10	91,4
сера	n-C ₈ H ₁₈	3,64	2,40	48,6
сера	n-C ₉ H ₂₀	4,80	2,75	55,5
сера	n-C ₁₀ H ₂₂	6,03	1,90	100
сера	n-C ₁₁ H ₂₄	6,90	5,40	40,7
сера	n-C ₁₂ H ₂₆	7,77	4,40	56,5
селен	n-C ₇ H ₁₆	3,15	14,3	259
селен	n-C ₈ H ₁₈	3,64	18,2	226
селен	n-C ₉ H ₂₀	4,80	23,4	225

Таблица 2

Термораспад молекулярных октациклов серы и селена

Растворенное вещество	Число углеродных атомов в цепи n-алкана	M _{ср} при максимальной растворимости серы и селена	Состав продуктов термораспада	Среднее число частиц в растворе (i)	Константа равновесия термораспада
сера	7	78,1	S _{2,44}	3,28	2,83
сера	8	50,8	S _{1,59}	5,04	4,41
сера	9	57,7	S _{1,80}	4,44	4,68
сера	10	95,2	S _{2,97}	2,69	2,54
сера	11	49,1	S _{1,54}	5,21	6,42
сера	12	59,8	S _{1,87}	4,28	4,35
селен	7	259	Se _{3,28}	2,44	3,24
селен	8	225	Se _{2,85}	2,81	3,26
селен	9	226	Se _{2,86}	2,80	4,94