

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 541.11

Н.О. Бутиліна, В.М. Дібрівний
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

ОСОБЛИВОСТІ СПАЛЮВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДІВ

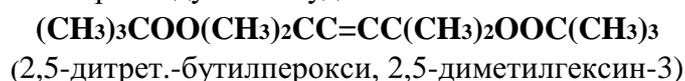
© Бутиліна Н.О., Дібрівний В.М., 2001

Наведено результати модернізації калориметричної системи та оптимізації методів спалювання органічних пероксидів. Визначено енергетичний еквівалент калориметричної системи, ентальпії згорання та утворення в рідкому стані 2,5-дитрет.-бутилперокси, 2,5-диметилгексину-3.

The modernization calorimetric system results and the combustion methods optimization of organic peroxides are presented. The energetic equivalent of calorimetric system, enthalpy of combustion and formation 2,5 – dit.-butylperoxy-2,5-dimethylhexine – 3 in liquid state were determined.

Спалювання органічних пероксидів висуває ряд підвищених вимог як до конструкції калориметричної установки, так і до проведення самого експерименту, через неспокійний, часто вибуховий характер горіння пероксидів. Для проведення дослідів вдосконалювався калориметр з ізотермічною оболонкою марки В-08 МА, підбиралися допоміжні матеріали, оптимізувалась методика для отримання надійних величин ентальпій утворення органічних пероксидів. Кількість пероксиду, що згорів, може сильно відрізнятись в окремих дослідах і визначається за масою вуглекислого газу, який утворився в результаті спалювання. Для надійної герметизації системи під час газового аналізу на вміст вуглекислого газу нами була проведена модернізація вентильної системи. Малонадійні вертикальні знімні вентиля були замінені на незнімні горизонтальні. Як затвір використовується голка, яка в закрученому стані надійно герметизує бомбу, а при повільному її відкручуванні дає змогу легко і головне без втрат проводити газовий аналіз і регулювати інтенсивність газового потоку. Для проведення дослідів обрані калориметричні бомби в яких вентильна система і електроди з ебонітовою ізоляцією знаходяться у днищі бомби під чашечкою для спалювання. Це запобігає дії відкритого полум'я на вентиля та електроди під час дослідів. Точність термостатування калориметра підвищили використанням контактного термометра марки до $\pm 0,0025$ К.

Перевірку надійності роботи калориметра та оптимізацію методики спалювання проводили за допомогою пероксиду такої будови:



Це складна для спалювання безбарвна летка рідина з двома пероксидними групами, ентальпії спалювання та утворення якої були невідомими. Сполуку ідентифікували за ІЧ- та ЯМР-спектрами, за результатами елементного аналізу на вміст вуглецю і водню,

йодометричним титруванням на вміст активного кисню та визначенням молекулярної маси криоскопічним методом. Чистоту досліджуваної речовини визначали методом рідинної хроматографії високого тиску за допомогою системи, яка складалась з насоса, УФ та рефрактометричного детекторів, колонки “Separon S6X CN”. Елюент – суміш гептан-ізопропанол у співвідношенні 98:2 (об. ч.). Вміст основного компонента становив 99,7 мас. %. Природу домішок встановити не вдалося.

Енергетичний еквівалент системи визначали спалюванням зразка еталонної бензойної кислоти марки К-1 (з точністю $\pm 0,052$ %). Паспортні дані зразка: вміст основного компонента (99,995 \pm 0,01)% мол.; енергія згорання в стандартизованих умовах ($-26434,4\pm 0,6$) Дж/г. У табл. 1 наведено результати визначення енергетичного еквівалента. Прийняті позначення: $m_{б-к}$ – маса зразка бензойної кислоти; $Q_{б-к}$, Q_H , Q_{HNO_3} , Q_C – кількість енергії в Дж, що виділяється при згоранні бензойної кислоти, нитки і іде на утворення азотної кислоти та сажі, відповідно; T , V – підвищення температури під час досліду; W , Дж/В – енергетичний еквівалент системи; $m_{CO_2}^{(експ)} / m_{CO_2}^{(розр)}$ – відношення маси вуглекислого газу, отриманої експериментально до розрахункової.

Таблиця 1

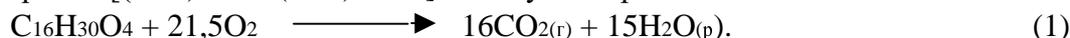
Визначення енергетичного еквівалента калориметричної системи

№ з/п	$m_{б-к}$, г	ΔT , В	$Q_{б-к}$, Дж	Q_H , Дж	Q_{HNO_3} , Дж	Q_C , Дж	W , Дж·В ⁻¹	$\frac{m_{CO_2}^{(експ)}}{m_{CO_2}^{(розр)}}$
1	0,18380	0,3370	4854,85	37,58	1,77	11,48	14488,8	0,9995
2	0,17720	0,3259	4682,39	39,26	4,72	8,2	14477,4	0,9999
3	0,16750	0,3083	4425,60	40,93	5,31	9,84	14473,0	0,9998
4	0,22365	0,4110	5911,60	48,44	1,77	9,84	14481,6	1,0002
5	0,15155	0,2790	4005,40	53,45	1,77	19,68	14483,7	1,0001

$$W_{cp} = 14480,91 \pm 7,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

Для досягнення максимальної повноти згорання пероксиду відпрацьовувалися методики спалювання зразків масою від 0,05 до 0,2 г в териленових та скляних ампулах, в кварцевій або платиновій чашці і на платиновій сітці. Найкращі результати отримані із зразками масою 0,1 г, герметизованими в подвійних териленових ампулах (товщина плівки – 0,02 мм; енергія згорання в умовах бомби (22944,2 \pm 0,5) Дж/г), в платиновому тиглі. Імовірно, при згоранні більших мас зразка, пероксид досягає холодних стінок бомби і не догорає. Терилен сприяє одночасному займанню зразка по всій поверхні і підвищенню температури в зоні горіння. Подвійна териленова ампула виключає втрату речовини при запаюванні. Платиновий тигель зменшує сажоутворення. Початковий тиск в бомбі становив $3 \cdot 10^6$ Па, початкова температура головного періоду – 298,15 К.

Реакція згорання $[(CH_3)_3COO(CH_3)_2CC=]_2$ описується рівнянням:



Після кожного спалювання проводили кількісний аналіз продуктів горіння на наявність в них вуглекислого газу і азотної кислоти. Кількість вуглекислого газу при спалюванні 1г терилену і нитки визначали експериментально і отримали 2,2862 і 1,6284 г, відповідно. Відсутність монооксиду вуглецю в газовій фазі контролювали в окремих дослідах за допомогою індикаторних трубок з чутливістю $6 \cdot 10^{-6}$ г. Вміст азотної кислоти

визначали титруванням 0,1 н. розчином NaOH. Визначення вуглекислого газу проводили за методом Россіні [1] з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. З метою врахування кількості енергії, яка виділяється в калориметрі за рахунок побічних процесів, вводили поправки на згорання териленової ампули $Q_{\text{амп}}$ і бавовняної нитки $Q_{\text{н}}$, утворення сажі $Q_{\text{с}}$ і розчину азотної кислоти Q_{HNO_3} . Розрахунок поправкових величин проводили з використанням таких даних по ентальпіях спалювання ($\Delta_c H^\circ_{298,15}$ К, Дж/г): нитки – 16704,2; сажі – 32800 [3], азотної кислоти – 59 [2].

Енергію згорання 1 г $[(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}=\text{C}]_2$ при постійному об'ємі і 298,15 К вираховували за формулою:

$$\Delta_c U = [Q_{\text{заг}} - Q_{\text{амп}} - Q_{\text{н}} + Q_{\text{с}}] / m_{\text{експ}} \quad \text{Дж/г.} \quad (2)$$

Результати визначення енергії згорання досліджуваної речовини подані в табл. 2, в якій, крім вказаних, введені позначення: m – маса зразка, ΔT – підйом температури в досліді, Q_{Σ} – загальна кількість енергії, що виділилася, ΔU_p – енергія згорання речовини в умовах бомби.

Таблиця 2

**Результати калориметричного визначення енергії згорання 2,5-дитрет.-
бутилперокси, 2,5-диметилгексину-3**

№ з/п	m, г	Q _Σ , Дж	Q _н , Дж	Q _{амп} , Дж	Q _{HNO₃} , Дж	Q _с , Дж	ΔT, В	-ΔU _p , Дж·г ⁻¹	m _{CO₂} (експ)
									m _{CO₂} (розр)
1	0,14920	5223,69	44,27	1248,16	5,31	19,68	0,449	35247,50	0,9933
2	0,11370	3988,40	52,62	1183,92	2,95	14,76	0,360	35159,10	0,9977
3	0,11690	4108,80	50,11	1266,52	3,54	13,12	0,374	35229,05	0,9977
4	0,11900	4182,15	47,61	1185,07	2,95	16,40	0,373	35218,06	0,9979
5	0,14125	4947,61	59,30	1190,80	5,31	19,68	0,427	35228,16	0,9943
6	0,11765	4120,60	62,64	1117,38	2,95	18,04	0,365	35193,14	0,9952

$$-\Delta U_{p\text{cp}} = 35212,5 \pm 33,18 \text{ Дж/г}$$

Стандартне відхилення середнього значення енергії згорання обчислене із врахуванням критерію Стьюдента для 5 % рівня значимості. Стандартна ентальпія згорання ?CH? , 298,15 К $[(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}=\text{C}]_2 = -10094,59 \pm 9,5$ Дж/моль обчислена з енергії згорання з врахуванням поправки Уошберна та поправки на роботу розширення ΔnRT . Стандартна ентальпія утворення в рідкому стані $\Delta_f H^\circ_{298,15} [(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}=\text{C}]_2 = -489,04 \pm 9,54$ Дж/моль розрахована з використанням величин: $\Delta_f H^\circ_{298,15} \text{CO}_2(\text{г}) = -393,512 \pm 0,04$ КДж/моль і $\Delta_f H^\circ_{298,15} \text{H}_2\text{O}(\text{рід}) = -285,830 \pm 0,04$ КДж/моль [2].

Вперше отримана ентальпія спалювання $[(\text{CH}_3)_3\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}=\text{C}]_2$ з точністю $\pm 0,094$ % дозволяє стверджувати, що проведене вдосконалення калориметричної системи і відпрацьована методика дозволять отримати прецизійні ентальпії спалювання органічних пероксидів.

1. Rossini Ed.F.D. *Experimental Thermochemistry*. – N.Y., London, 1956. – Vol. 2. – 326 p.
2. *Термохимические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко*. – М., 1965–1974. – Вып. 1–7.
3. Герасимов А.И., Акишина П.А. *Химическая термодинамика (экспериментальные исследования)*. – М., 1984. – 320 с.