

УДК 536.1:678.744

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ СТЕАРИНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ ПРИ $T = 298.15$ К**© 2011 г. *А.П. Рахматуллина*¹, *Т.Г. Кулагина*², *Н.Н. Смирнова*², *А.Г. Ликумович*¹¹ Казанский государственный технологический университет² НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.12.2010

В изотермическом калориметре со статической бомбой измерена энергия сгорания двух композиций на основе стеариновой и олеиновой кислот, взятых в соотношениях (мол.%) 20:80 и 40:60 соответственно, в конденсированном состоянии при $T = 298.15$ К. Выявлены и обсуждены зависимости термодинамических характеристик от состава композиций. Полученные данные позволили оценить термодинамическую стабильность изученных композиций.

Ключевые слова: энтальпия сгорания, энтальпия образования.

Введение

В композициях стеариновой и олеиновой кислот составов (мол.%) 40:60 и 50:50 соответственно установлено образование однородных и наиболее плотноупакованных на супрамолекулярном уровне монослоев, которые, действуя на поверхности раздела фаз и в процессах мицеллообразования, приводят к сверхаддитивным изменениям и улучшениям ряда свойств и технологических характеристик синтеза и переработки эластомеров [1].

При выборе состава композиций желательно опираться на зависимость термодинамических характеристик получения этих композиций от соотношения исходных кислот. Наши исследования направлены на решение задачи по определению термодинамической устойчивости двух композиций, используемых в промышленности.

Цель настоящей работы – определение методом изотермической высокоточной калориметрии энергии сгорания композиций стеариновой и олеиновой кислот составов (мол.%) 40:60 и 20:80 соответственно; вычисление стандартных энтальпий сгорания и образования при $T = 298.15$ К в конденсированном состоянии; оценка по полученным данным (в сравнении с литературными знаниями) термодинамической стабильности исследуемых композиций.

Экспериментальная часть*Изученные образцы*

Композиции с соотношением стеариновой и олеиновой кислот (мол.%) 40:60 (I) и 20:80 (II)

были приготовлены в термостате при температуре 333 К, время термостатирования 20 мин.

Аппаратура и методика

Энергию сгорания композиций I и II измерили в калориметре марки В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой, усовершенствованном в НИИ химии Нижегородского государственного университета. Существо усовершенствований, приведшее к значительному повышению точности измерений, описано в работах [2, 3]. Отметим лишь, что подъем температуры измеряли платиновым термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с высокочувствительным гальванометром в качестве нуля-инструмента; погрешность измерения сопротивления платинового термометра $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ Ом, что обеспечивает измерение подъема температуры в калориметрическом опыте с погрешностью 0.01%. Количество электроэнергии строго дозировалось во всех опытах за счет разряда батарей конденсаторов на платиновую проволоку, которая накалялась, но не плавилась, поджигая хлопчатобумажную нить, связанную непосредственно со сжигаемым веществом, находящимся в тигле. Все эти дополнения позволяют получать воспроизводимость результатов измерений с погрешностью около 0.02%.

Методика проведения опытов по измерению энергий сгорания принципиально не отличается от описанной в работе [4]. Во всех опытах начальное давление кислорода в калориметрической бомбе составляло ~ 3 МПа и начальная температура 298.15 ± 0.03 К. Массу сгоревшего вещества определяли по навеске исследуемого

образца. Газообразные продукты сгорания каждого опыта анализировали на содержание СО. Отсутствие СО контролировали с помощью индикаторных трубок. Оксид углерода не обнаружен ни в одном из опытов (чувствительность анализа на СО составляла $6 \cdot 10^{-3}$ г). Энергетический эквивалент калориметра $W = 75922 \pm 12$ Дж/моль (средний результат 10 определений) рассчитывали по данным опытов по сжиганию бензойной кислоты марки К-1, полученной из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева ($\Delta_c U = -26454.4 \pm 2.2$ Дж/г). Значение W указано с удвоенной среднеквадратичной ошибкой измерения δ , вычисленной по формуле:

$$\delta = 2[\sum x^2/n(n-1)]^{1/2}, \quad (1)$$

где x – отклонение каждого значения от среднего, n – число опытов. Отметим, что при проверке калориметра по сжиганию янтарной кислоты, приготовленной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, нами получено значение стандартной энтальпии сгорания кислоты, совпадающее с паспортным значением с погрешностью $\pm 0.017\%$.

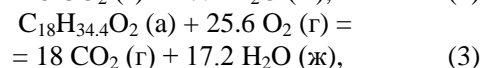
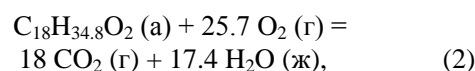
В опытах по сжиганию композиций I и II использовали полиэтилен (ПЭ) в качестве вспомогательного вещества. Энергию сгорания полиэтилена измерили в 10 предварительных опытах, получив среднее значение ее в условиях калориметрической бомбы $\Delta_c U$ (ПЭ) = -46421 ± 10 Дж/г.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по определению энергии сгорания композиций стеариновой и олеиновой кислот. Принятые обозначения: m (обр.), m (ПЭ), m (х.н.) – массы навесок исследуемых образцов, вспомогательных веществ – полиэтилена и хлопчатобумажной нити соответственно; W – энергетический эквивалент калориметра; $\Delta R + \Delta(\Delta R)$ – изменение сопротивления платинового термометра сопротивления с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U^*$ – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте в условиях калориметрической бомбы; $\Delta_c U$ (ПЭ), $\Delta_c U$ (х.н.), $\Delta_f U$ (HNO_3) – количество энергии, выделившейся в опыте при тех же физических условиях при сгорании полиэтилена и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, а также энергия образования раствора азотной кислоты; $(m^a \text{CO}_2 / m^b \text{CO}_2) \times 100\%$ – отношение масс CO_2 , экспериментально найденной в продуктах сгорания полимера (m^a) и вычисленной по его химической формуле (m^b); $\Delta_c U$ – энергия сгорания композиций I и II

в условиях калориметрической бомбы. Во всех опытах сгорание было полным. При расчете $\Delta_c U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание вспомогательного вещества и хлопчатобумажной нити, образование раствора HNO_3 .

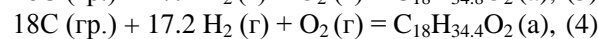
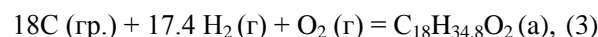
По среднему значению $\Delta_c U$ (табл. 1) для композиций I и II вычислили стандартную энергию сгорания $\Delta_c U^\circ$ (I) = -11113.5 ± 9.6 и $\Delta_c U^\circ$ (II) = -11103.9 ± 10.9 кДж/моль и энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$ изученных композиций в аморфном состоянии при $T = 298.15$ К (табл. 2). Методики расчета $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ по $\Delta_c U$ аналогичны опубликованным в работе [4]. Сгорание композиций I и II соответствовало уравнениям (2) и (3):



где в круглых скобках приведены физические состояния реагентов: а – аморфное, г – газообразное, ж – жидкое.

В табл. 2 приведены стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$, энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) композиций стеариновой и олеиновой кислот I и II и, для сравнения, рассчитанные теоретически по литературным данным о $\Delta_f H^\circ$ компонентов [5, 6] энтальпии образования композиций указанных составов при $T = 298.15$ К (для олеиновой кислоты взяты данные *цис*-формы).

Стандартные энтальпии образования изученных композиций кислот вычисляли по значениям их $\Delta_c H^\circ$ (табл. 2), энтальпий образования жидкой воды, газообразного диоксида углерода [7]. Все расчеты термохимических характеристик образования композиций при $T = 298.15$ К и $p = 0.1$ МПа относятся к реакциям, приведенным ниже:



где гр. – графит.

На основании полученных нами данных представлялось интересным оценить относительную термодинамическую устойчивость изученных композиций при стандартном давлении и температуре $T = 298.15$ К. Конечно, эти выводы, строго говоря, нужно делать на основе значений функции Гиббса. Однако, принимая во внимание, что вклад энтропийного фактора в

Таблица 1

**Экспериментальные значения энергии
сгорания композиций стеариновой и олеиновой кислот составов (мол.%)
40:60 (I) и 20:80 (II) соответственно, $T = 298.15 \text{ K}$**

Значения	Композиция I (40:60), $M = 283.25 \text{ г/моль}$			Композиция II (20:80), $M = 282.85 \text{ г/моль}$		
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$m(\text{обр.}), \text{ г}$	0.3549	0.3943	0.2042	0.3886	0.5696	0.3655
$m(\text{ПЭ}), \text{ г}$	0.1507	0.2303	0.1966	0.1360	0.1729	0.2466
$m(\text{х.н.}), \text{ г}$	0.0024	0.0031	0.0028	0.0023	0.0026	0.0022
$W, \text{ Дж/К}$	75922	75922	75922	75922	75922	75922
$\Delta R + \Delta(\Delta R), \text{ Ом}$	0.276736	0.345656	0.226491	0.284992	0.401227	0.340541
$-\Delta_c U^*, \text{ Дж}$	210110.8	26242.9	17195.8	21637.5	30462.5	25867.2
$-\Delta_c U(\text{ПЭ}), \text{ Дж}$	6995.6	10691.0	9126.6	6313.2	8026.2	11447.4
$-\Delta_c U(\text{х.н.}), \text{ Дж}$	40.17	53.97	46.86	38.49	43.51	36.82
$-\Delta_f U(\text{HNO}_3), \text{ Дж}$	23.68	28.87	24.27	36.40	28.87	27.20
$(m^a \text{CO}_2 / m^b \text{CO}_2) \times 100\%$	99.01	99.50	99.32	99.54	99.65	99.60
$-\Delta_c U, \text{ Дж/г}$	39309.3	39231.7	39167.1	39241.9	39262.5	39277.1
$-\Delta_c U, \text{ Дж/г}$	Среднее значение: 39236.0 ± 9.6			Среднее значение: 39260.2 ± 10.9		

Таблица 2

**Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) композиций стеариновой
и олеиновой кислот; $p = 0.1 \text{ МПа}$ и $T = 298.15 \text{ K}$**

Соотношение стеариновой и олеиновой кислот, мол.%	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$ (расчет)
40:60	11132.4 ± 27.2	924.2 ± 27.2	861.1 [4]
20:80	11122.7 ± 22.6	876.5 ± 22.6	831.8 [5]

изменение функции Гиббса при образовании композиции из составляющих компонентов, как правило, гораздо меньше энтальпийного [8], можно по разнице значений энтальпий образования композиций, полученных экспериментально и теоретически рассчитанных из энтальпий образования индивидуальных стеариновой [5] и олеиновой [6] кислот, сделать заключение о стабильности композиций по сравнению с исходными составляющими.

Получили, что для композиций I и II значения их энтальпий образования при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 0.1 \text{ МПа}$ отличаются от соответствующих энтальпий образования аддитивных смесей на -63.1 и -44.7 кДж/моль. С учетом вышеизложенного следует заключить, что изученные композиции I и II термодинамически более устойчивы, чем соответствующие механические смеси кислот. Этот результат доказывает, что энергия взаимодействия между молекулами стеариновой и олеиновой кислот больше, чем между одноименными молекулами, что было подтверждено и в работе [1]. Более того, полученные значения указывают, что композиция I

сравнительно термодинамически устойчивее композиции II.

Список литературы

1. Рахматуллина А.П. Дисс. ... д-ра техн. наук. Казань: КГТИ, 2009. 309 с.
2. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351–1358.
3. Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975. Вып. 4. С. 109–111.
4. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Т. 2. М.: МГУ, 1966. 433 с.
5. Adriaanse N., Dekker H., Coops J. // Rec. Trav. Chem. Pays/Bas. 1965.V. 84. P. 393–407.
6. Suito E., Aida H. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1951. V. 54. P. 765–768.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
8. Смирнова Н.Н., Кулагина Т.Г., Быкова Т.А., Файнлейб А.М. // Известия АН. Серия химическая. 2006. № 4. С. 648–654.

STANDARD ENTHALPIES OF COMBUSTION AND FORMATION OF COMPOUNDS BASED ON STEARIC AND OLEIC ACIDS AT $T = 298.15$ K*A.P. Rakhmatullina, T.G. Kulagina, N.N. Smirnova, A.G. Liakumovich*

In an isothermal jacketed static bomb calorimeter, we have measured the energies of combustion of two compounds based on stearic and oleic acids combined with a mole percent ratio of 20:80 and 40:60, respectively, in the condensed state at $T = 298.15$ K. The dependence of thermochemical characteristics on the composition of the compounds has been found and discussed. The data obtained allowed us to estimate the thermodynamic stability of the compounds under study.

Keywords: enthalpy of combustion, enthalpy of formation.