

УДК 541.64:536.7

ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И ПОЛИАЛЬДЕГИДОВ ОТ ИХ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ¹

© 1998 г. В. Г. Васильев, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 02.10.97 г.
Принята в печать 03.11.97 г.

По данным калориметрических исследований термодинамических свойств альдегидов от метаналя до наоналя и полиальдегидов от полиметаналя до полигептаналя, большинство которых выполнено в лаборатории авторов, получены зависимости термодинамических функций C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$, термодинамических параметров физических превращений $T_{\text{пл}}^\circ$, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$, $\Delta S_{\text{пл}}^\circ$, T_c° , $S_{\text{конф}}^\circ$, ΔC_p° , (T_c°) и термохимических параметров реакций образования ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° от числа атомов углерода в молекулах альдегидов и повторяющихся мономерных звеньях полиальдегидов. Полученные зависимости свойство–число атомов углерода в рассматриваемых соединениях представляют собой прямые при условии, что соответствующие мономерные и полимерные соединения находятся в одинаковых физических состояниях, при одинаковых температурах и стандартном давлении. Уравнения, описывающие указанные прямые, позволяют оценить перечисленные термодинамические свойства альдегидов и полиальдегидов, экспериментальное определение которых еще не проведено.

ВВЕДЕНИЕ

Зависимости термодинамических свойств от состава и структуры в рядах гомологов мономерных и полимерных соединений выявлены для алканов [1], перфторалканов [2], лактонов и полилактонов [3], циклоалкенов и полиалкенамеров [4]. Поскольку состав и структура молекул альдегидов и повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах полиальдегидов изменяются регулярно – каждый последующий член соответствующего ряда отличается от предыдущего на группу CH_2 , можно ожидать и регулярного изменения их термодинамических свойств, так как уже в работах [1, 3, 4] было показано, что метilenовая группа вносит аддитивный вклад в большинство рассматриваемых термодинамических свойств веществ. В связи с тем, что к настоящему времени опубликованы надежные калориметрические данные о термодинамических свойствах альдегидов от метаналя до ундеканаля и полиальдегидов от полиметаналя до полигептаналя, становится возможным выявление зависимостей, основывающихся на связи физико-химических

свойств указанных веществ с их составом и структурой. Цель настоящей работы – поиск эмпирических зависимостей термодинамических свойств в гомологических рядах алифатических альдегидов и полиальдегидов от их состава и структуры и оценка на основе выявленных зависимостей соответствующих свойств гомологов, еще не изученных экспериментально.

Изученные образцы альдегидов очищали в основном методом вакуумной ректификации. Суммарное содержание примесей в них определяли по калориметрическим данным – по снижению температуры плавления [5]; оно не превышало нескольких десятых мол. %. Полиальдегиды изотактического строения получали полимеризацией соответствующих мономеров указанной чистоты под влиянием *трет*-бутиллития по методике [6]. Средние молекулярные массы полимеров составляли от нескольких десятков тысяч до нескольких сотен тысяч. Элементный анализ соответствовал формулам повторяющихся мономерных звеньев полиальдегидов в пределах 0.5%. ИК-спектры (прибор UR-20) изученных образцов полимеров идентичны опубликованным в литературе [6]. Все полиальдегиды частично кристаллические, по данным РСА (прибор ДРОН-3). По калориметрическим

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-07-89026).

данным, степень кристалличности α изученных образцов изменялась от 20% у полипентаналя до 100% у полиметаналя. Калориметрические методы определения α описаны, например, в работе [7].

Для измерений теплоемкости C_p° , температур и энталпий физических превращений в области низких и средних температур использовали адиабатические вакуумные калориметры, в области средних и повышенных температур – динамический и дифференциальные калориметры. В качестве типичных установок укажем автоматизированные адиабатический вакуумный калориметр марки ТАУ-1 [8] для изучения C_p° веществ в области 5–340 К и динамический калориметр марки АДКТМ [9] для области 260–600 К. Погрешность измерений C_p° в ТАУ-1 около 0.2%, в АДКТМ от 0.5 до 1.5%; погрешность полученных значений температур плавления $T_{\text{пл}}^{\circ}$ мономеров около 0.02 К, полимеров $\pm(0.5–1)$ К, температур стеклования T_c° полимеров около 1 К; энталпии $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и энтропии $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ плавления мономеров $\approx 0.5\%$, полимеров – около 3%; термодинамических функций $H(T)–H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T)–H^{\circ}(0)$ альдегидов 0.5%, полиальдегидов ~2%.

Энергии сгорания ΔU_c измеряли в калориметрах сжигания с изотермической оболочкой и статической бомбой. В качестве примера конструкции такого калориметра и методики измерений ΔU_c укажем на описание в работе [10]. Погрешность измерений ΔU_c около 0.02%. С указанной погрешностью получали энталпии сгорания ΔH_c° мономеров. Для большинства полиальдегидов энталпии образования ΔH_f° вычисляли по энталпиям полимеризации $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ и энталпиям образования соответствующих альдегидов. Методика соответствующих расчетов приведена, например, в работе [11]. Энталпии полимеризации альдегидов получали по данным измерений, выполненных в дифференциальном полностью автоматизированном микрокалориметре ДАК-1-1 [12]. Погрешность измерений тепловых эффектов в этом калориметре в пределах 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные данные калориметрических измерений

Типичные результаты измерений теплоемкости альдегидов и полиальдегидов представлены на

рис. 1–3. Разрыв зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ этаналя (рис. 1) связан с плавлением кристаллов; аномалия теплоемкости в жидкости, напоминающая по

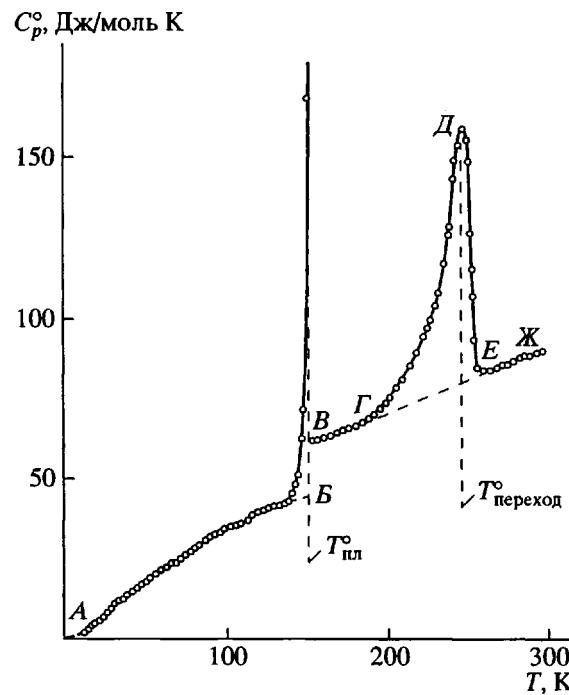


Рис. 1. Теплоемкость этаналя: АБ – кристаллический, ВГДЕЖ – жидкий [13].

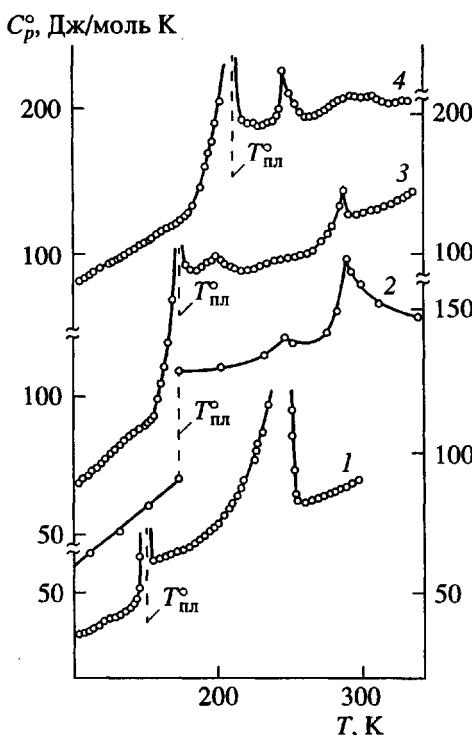


Рис. 2. Теплоемкость жидких альдегидов: 1 – этаналь, 2 – пропаналь, 3 – бутаналь, 4 – гексаналь (при $T < T_{\text{пл}}^{\circ}$ перечисленные мономеры кристаллические, значения их теплоемкости на левой оси ординат; на правой – теплоемкость жидкостей) [11].

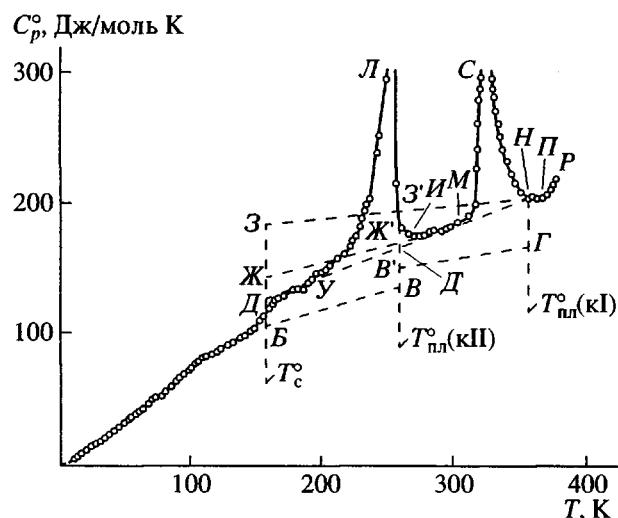


Рис. 3. Темплоемкость полигептаналя: АВВ – кристаллический (кристаллы кІІ и кІ), В'Г – кристаллы кІІ и высокоэластическая часть полимера, образовавшаяся при плавлении кристаллов кІІ, образованных боковыми заместителями; ЗН – высокоэластический, НП – жидкий, ЖЖ'ИМН – темплоемкость частично кристаллического полимера: кІ ($\alpha = 50\%$) и аморфная часть полимера в высокоэластическом состоянии; ДУД' – кристаллы кІІ ($\alpha_2 = 30\%$), кІ ($\alpha_1 = 50\%$) и 20% полимера в высокоэластическом состоянии; УЛИ и МСН – кажущаяся теплоемкость полимера в интервале плавления кристаллов кІІ и кІ соответственно; ПР – кажущаяся теплоемкость в интервале температуры начала термической деструкции полимера [27].

форме зависимости C_p° от T λ -переход, обусловлена разрушением при нагревании жидкости ассоциатов, образованных посредством слабых водородных связей [13]. Аномалии теплоемкости обнаружены и у других изученных альдегидов в жидком состоянии (рис. 2). Физическая природа их, вероятно, та же самая, но, по-видимому, более сложные молекулы альдегидов образуют ассоциаты нескольких видов, разрушение которых требует различной энергии, что приводит к их разрушению в разных интервалах температуры. При кристаллизации полиальдегидов образуются кристаллы из основных полизифирных макромолекул и отдельно из боковых алифатических заместителей. Впервые Vogl и сотрудники [14] показали, что процесс образования указанных типов кристаллов у полиальдегидов начинается с полиэтанала и заканчивается у полиундеканала. Однако, как следует из экспериментальных калориметрических данных авторов настоящей статьи, кристаллизация полипропаналя и полибутаналя также сопровождается образованием двух типов кристаллов. При нагревании полиальдегидов сна-

чала плавятся кристаллы, образованные боковыми алифатическими заместителями, а затем кристаллы, образованные поликацетальными цепями. В частности, у полигептаналя двойное плавление хорошо проявляется на кривой зависимости $C_p^\circ - T$ (рис. 3).

В качестве типичных экспериментальных результатов по измерению энергий сгорания полиальдегидов приводим данные опытов по сжиганию полиэтанала в высокоэластическом состоянии: проведено семь опытов, масса навесок полимера в опытах составляла от 0.5728 до 0.8507 г, соответственно количество энергии, выделявшейся в опытах по сжиганию, изменялось от 35280 до 44175 Дж; среднее значение мольной энергии сгорания полиэтанала в условиях калориметрической бомбы при $T = 298.15$ К $\Delta U_c = -1133.2 \pm 0.8$ кДж/моль, а при стандартном давлении и той же температуре $\Delta U_c^\circ = -1132.8 \pm 0.8$ кДж/моль; отношение масс CO_2 , найденной в продуктах сгорания и вычисленной по уравнению реакции полного окисления полиэтанала кислородом, изменилось от 99.50 до 99.75 мас. %. Некоторая нехватка CO_2 в продуктах сгорания связана с небольшой гигроскопичностью полимера. В этой связи результаты пересчитывали на 100%-ное содержание CO_2 в продуктах сгорания.

Энтальпии полимеризации $\Delta H_{\text{пол}}^\circ$ альдегидов, необходимые для расчета энтальпий образования полиальдегидов с использованием литературных данных об энтальпиях образования альдегидов, находили по экспериментальным данным об энтальпиях деполимеризации полиальдегидов $\Delta H_{\text{депол}}^\circ$ в уксусной кислоте и энтальпиям растворения исходного альдегида в этой кислоте (полиальдегиды не растворимы в уксусной кислоте). Например, у полигептаналя $\Delta H_{\text{депол}}^\circ = 38.8$ кДж/моль (полимер 50%-ной кристалличности, кристаллы образованы полизифирными цепями, остальная часть полимера в высокоэластическом состоянии), продукт деполимеризации – гептаналь получается растворенным в уксусной кислоте, энтальпия растворения гептаналя в уксусной кислоте $\Delta H_{\text{раств}}^\circ = 2.9$ кДж/моль. Используя полученные данные и мольную энтальпию плавления гептаналя $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 22.89$ кДж/моль [15], на основе первого начала термодинамики вычислили энтальпию полимеризации жидкого (ж) гептаналя в кристаллический (к) и высокоэластический (в.э) полигептаналь в массе при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа $\Delta H_{\text{пол}}^\circ (\text{ж}; \text{к}) = -39.8$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{пол}}^\circ (\text{ж}; \text{в.э}) = -32.9$ кДж/моль. Подробное описание экспериментов, обработки результатов, методики расчетов и оценки погрешностей

рассматриваемых в настоящей работе величин приведено в оригинальных публикациях, ссылки на которые даны в соответствующих таблицах настоящей работы.

Термодинамические параметры физических превращений

У всех изученных альдегидов выявлены плавление и процессы разрушения ассоциатов при нагревании; у полиальдегидов – плавление кристаллов, образованных боковыми заместителями, обозначенных нами как кII, и кристаллов, образованных основными полиэфирными цепями макромолекул, обозначенных нами как кI (у полиметаналя и полиэтаналя при кристаллизации образуются лишь кристаллы кI). Для полимеров от полипенталя до полиундеканаля наличие кристаллов кII и кI подтверждено данными ДСК по плавлению этих полиальдегидов [14]. Для них на кривой ДСК проявлялось два плавления. Для полипропаналя и полибутиналя наличие кII и кI следует, в частности, из данных по сравнению нулевых $S_c^{\circ}(0)$ и конфигурационных $S_{\text{конф}}^{\circ}$ энтропий этих полимеров, вычисленных по калориметрическим данным (подробности в работе [11]). В полиальдегидах от полипропаналя до полигексаналя не удается измерить термодинамические характеристики плавления кристаллов кI методом адиабатической вакуумной калориметрии. Это связано с тем, что верхние предельные температуры полимеризации T_b° соответствующих мономеров меньше, чем температуры плавления кI – $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кI). При $T > T_b^{\circ}$ полимеры термодинамически неустойчивы и более или менее быстро деполимеризуются до исходных мономеров. Указанные полиальдегиды как раз соответствуют этому случаю: они деполимеризуются в процессе дискретного нагревания калориметра еще до начала плавления кристаллов кI, поскольку у них $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кI) > T_b° .

Однако в процессе быстрого и непрерывного нагревания (15 град/с) методом ДСК авторам работы [14] удавалось получать термограммы, на которых от полипенталя до полиундеканаля четко проявлялись по две эндотермы, соответствующие процессам плавления кII и кI. Для полипропаналя и полибутиналя им не удавалось получить аналогичные кривые, по-видимому, из-за того, что скорость деполимеризации этих полимеров была больше скорости нагревания. У полигептаналя $T_b^{\circ} > T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кI), поэтому плавление обоих кристаллов кII и кI четко фиксировалось как на кривых ДСК, так и на зависимости $C_p^{\circ}-T$, измеренной в вакуумном адиабатическом калориметре (поли-

альдегиды с числом атомов углерода в повторяющемся мономерном звене более семи в адиабатическом вакуумном калориметре не изучали). Заметим, что температуры плавления кII и кI по данным ДСК [14] несколько завышены из-за того, что они не приведены к нулевой скорости нагревания, как это рекомендуется, например, в работе [16]. Термодинамические характеристики плавления представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Температура плавления альдегидов в ряду C_2-C_{10} регулярно увеличивается и с погрешностью $\pm 2.5\%$ воспроизводится уравнением

$$T_{\text{пл}}^{\circ} = 120.9 + 15.11n, \quad (1)$$

где n – число атомов углерода в соответствующем альдегиде.

Для полиальдегидов подобной зависимости не наблюдается ни для $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кII), ни для $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кI), причем для всех полимеров $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кII) < $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кI). Температуры плавления кристаллов кII находятся в интервале 210–347 К, при этом проявляется эффект четности: $T_{\text{пл}}^{\circ}$ (кII) четных членов ряда C_1-C_7 меньше, чем нечетных. Температуры плавления у мономеров меньше, чем у соответствующих полимеров, причем при переходе от метаналя к гептаналю различие $\Delta T_{\text{пл}}^{\circ}$ постепенно убывает от 302 до 129 К.

Энталпии и энтропии плавления альдегидов возрастают в ряду C_2-C_{10} при этом имеет место эффект четности: $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ у четного члена ряда меньше, чем у соответствующего следующего за ним нечетного члена ряда; то же справедливо и для соответствующих величин кII полиальдегидов.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния полиальдегидов

Температуры стеклования T_c° изменения (увеличения) теплоемкостей при расстекловывании аморфных полиальдегидов $\Delta C_p^{\circ}(T_c^{\circ})$, разности нулевых энталпий рассматриваемых полимеров в стеклообразном (с) и кристаллическом (к) состоянии $H_c^{\circ}(0)-H_k^{\circ}(0)$, нулевые энтропии $S_c^{\circ}(0)$ и конфигурационные энтропии $S_{\text{конф}}^{\circ}$ приведены в табл. 3. Регулярная зависимость T_c° от n отсутствует. Наименьшая $T_c^{\circ} = 123$ К у полибутиналя. Получается, что у этого полимера нижний температурный предел высокомодульности один из самых низких и сравним лишь с таковым у полидиэтилсиликсана $T_c^{\circ} = 130$ К [25]. Отношение

Таблица 1. Температуры $T_{\text{пл}}^{\circ}$, энталпии $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и энтропии $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ плавления альдегидов и увеличения их теплоемкости $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ})$ при переходе из кристаллического в жидкое состояние ($p = 101.325 \text{ кПа}$)

Альдегиды	$T_{\text{пл}}^{\circ}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}, \text{Дж/моль К}$	$C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}), \text{Дж/моль К}$	Литература
Метаналь	155.00	7.53	48.6	—	[17]
Этаналь	149.78	2.31	15.48	14.0	[13]
Пропаналь	171.31	8.59	50.2	38.5	[18]
Бутаналь	176.28	10.77	61.11	40.5	[19]
Пентаналь	151.59	15.0	78.3	53.5	[20]
Гексаналь	214.93	13.3	62.0	41.7	[21]
Гептаналь	229.20	22.9	99.9	47.4	[15]
Октаналь	247.70	25.9	104.4	49.2	[22]
Нонаналь	253.83	29.6	116.6	59.0	[22]
Деканаль	269.47	30.6	113.6	54.5	[22]

Таблица 2. Термодинамические характеристики плавления полиальдегидов

Полиаль- дегид	Кристаллы, образованные боковыми алкильными заместителями (кII)				Кристаллы, образованные основными полизифирными цепями (кI)				Литера- тура
	$T_{\text{пл}}^{\circ}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ},$ Дж/моль К	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}),$ Дж/моль К	$T_{\text{пл}}^{\circ}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ},$ Дж/моль К	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}),$ Дж/моль К	
Полиме- таналь	—	—	—	—	457	9.79	21.4	—	[23]
Полиэта- наль	—	—	—	—	329	10.9	33.1	19.0	[11]
Полипро- паналь	(347)	(4.98)	(14.4)	(29.6)	—	—	—	—	[24]
Полибу- тиналь	(210)	(3.94)	(18.8)	(16.2)	—	—	—	—	[25]
Полипен- тиналь	315	10.8	34.2	45.8	414	—	—	—	[14, 26]
Полигек- саналь	295	6.6	22.4	36.4	420	—	—	—	[14, 21]
Полигеп- тиналь	258	12.4	48	14.3	358	6.0	16.6	36.6	[14, 27]

Таблица 3. Параметры стеклования и стеклообразного состояния полиальдегидов

Полиальдегид	T_c° , К	$\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$, Дж/моль К	$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$, Дж/моль	$S_c^\circ(0)$	$S_{\text{конф}}^\circ$	Литература
				Дж/моль К		
Полиметаналь	190	12	5.7	6	3	[23, 28]
Полиэтаналь	195	23	—	—	6	[11]
Полипропаналь	240	33	1.6	3	8	[24]
Полибутаналь	123	42	1.5	3	11	[25]
Полипентаналь	166	55	3.3	2	14	[26]
Полигексаналь	210	68	1.6	3	17	[21]
Полигептанааль	157	76	7.9	19	19	[27]

$T_{\text{пл}}^\circ / T_c^\circ$ у полиальдегидов составляет ~1.5, что соответствует известному правилу Таммана [29].

Увеличение теплоемкости при расстекловывании полиальдегидов в пределах погрешностей их определений (1–2 Дж/моль К) линейно зависит от n

$$\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 11n \quad (2)$$

В расчете на одну самостоятельно колеблющуюся единицу – “бусинку” (в повторяющихся мономерных звеньях полиальдегидов это группы $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}$) увеличение теплоемкости при расстекловывании составляет 11 ± 1 Дж/(моль бусинок) К, что хорошо соответствует правилу Wunderlich [30] о равенстве этой величины у полимеров 11.5 ± 0.7 Дж/(моль бусинок) К.

Конфигурационная энтропия полиальдегидов тоже линейно возрастает с ростом n и значения $S_{\text{конф}}^\circ$ с погрешностью 1–2 Дж/моль К воспроизводятся уравнением

$$S_{\text{конф}}^\circ = 3n \quad (3)$$

Согласно работам [31, 32], $S_{\text{конф}}^\circ$ представляет собой основной вклад в нулевую энтропию полимеров в стеклообразном состоянии при 0 К. Обычно $S_{\text{конф}}^\circ$ немного меньше $S_c^\circ(0)$ или практически равна ей. Однако у полиальдегидов от полипропанала до полигексанала $S_c^\circ(0)$ в несколько раз меньше, чем их $S_{\text{конф}}^\circ$ (табл. 3). Это обусловлено, конечно, тем, что при расчете $S_c^\circ(0)$ по калориметрическим данным (методика расчета по-

дробно описана в работах [11, 33]) не могла быть учтена энтропия плавления кристаллов кI по причинам, описанным выше. При расчетах получали фактически $S_c^\circ(0)$ для полиальдегидов, представляющих собой при 0 К смесь стекла и кристаллов кI. В случае полиметанала, у которого отсутствуют кI, $S_{\text{конф}}^\circ < S_c^\circ(0)$; у полигептаналя $S_{\text{конф}}^\circ < S_c^\circ(0)$, поскольку при расчете $S_c^\circ(0)$ учтена энтропия плавления как кристаллов кII, так и кристаллов кI.

По тем же причинам у полиальдегидов C_3-C_6 занижены разности нулевых энталпий $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$, представленные в табл. 3. Для них приведенные значения величин также соответствуют смеси стекла и кI и их следовало бы обозначить как $H_{c, kI}^\circ(0) - H_{kII, kI}^\circ(0)$.

Термодинамические функции

Заметим, что теплоемкости рассматриваемых альдегидов в жидком состоянии в изученном интервале температуры не истинные, а кажущиеся, поскольку они искажены вкладами, связанными с энергетическими эффектами процессов разрушения ассоциатов, происходящими при нагревании жидкостей в ходе измерения теплоемкостей. Учитывая это, строгих зависимостей термодинамических функций от числа атомов углерода в молекулах альдегидов n можно ожидать лишь при $T < T_{\text{пл}}^\circ$. Наименьшая температура плавления из всех рассматриваемых альдегидов у этанала $T_{\text{пл}}^\circ = 149.78$ К (табл. 1). Следовательно, условие идентичности физических состояний альдегидов имеет место при $T < 150$ К (все альдегиды

Таблица 4. Энталпии сгорания и термохимические параметры образования полиальдегидов при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$ в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах полимеров

Полимер	Физическое состояние	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ, \text{Дж/моль К}$	$-\Delta G_f^\circ, \text{кДж/моль}$
		кДж/моль			
Полиметаналь	к.	508.1 ± 0.1	171.3 ± 0.1	195.5 ± 0.2	113.0 ± 0.3
Полиэтаналь	в.э	1134.0 ± 0.8	224.7 ± 0.8	278.6 ± 0.5	141.6 ± 0.9
Полипропаналь	к	1797.1 ± 0.2	240.9 ± 0.2	383.9 ± 0.9	126.4 ± 0.5
	в.э	1802.1 ± 0.2	235.9 ± 0.2	369.3 ± 0.9	125.8 ± 0.5
Полибутаналь	в.э	2457.3 ± 1.4	259.5 ± 1.4	493.9 ± 1.1	112.8 ± 1.7
Полипентаналь	к	3104.7	292	618.2 ± 1.3	107.7
	в.э	3114.7	282	574.8 ± 1.4	110.6
Полигексаналь	в.э	3761.2	314.9	742.3 ± 1.7	93.6
Полигептаналь	к	4404.9 ± 3.8	350.6 ± 3.8	831.7 ± 1.4	102.6 ± 1.8
	в.э	4410.9 ± 3.8	344.6 ± 3.8	822.1 ± 1.4	99.5 ± 1.8

в кристаллическом состоянии) и в области 0–150 К можно ожидать строгих зависимостей C_p° и термодинамических функций от n . У полиальдегидов условие идентичности физических состояний достигается при $T < 210 \text{ K}$. При этих температурах полимеры кристаллические, причем начиная с полипропаналя и до полиундеканаля включительно они представляют собой смесь кристаллов кII и кI. Температура 210 К – это $T_{\text{пл}}^\circ$ (кII) полибутиналя, она наименьшая из всех температур плавления кII изученных полиальдегидов (табл. 2). Отметим, что при $T > T_{\text{пл}}^\circ$ (кII) полиальдегиды представляют собой смесь кристаллов кI и жидкости, образовавшейся при плавлении кII. При $T > 347 \text{ K}$ все полиальдегиды, за исключением полиметаналя и полиэтаналя, представляют собой указанные смеси ($T = 347 \text{ K}$ – это температура плавления кристаллов кII у полипропаналя – наибольшая из всех $T_{\text{пл}}^\circ$ (кII) исследованных полиальдегидов). В качестве примера приведем уравнения зависимостей теплоемкости, энталпии, энтропии и функции Гиббса альдегидов и полиальдегидов от n при 100 К.

Для кристаллических альдегидов

$$C_p^\circ(100 \text{ K}) = 27.79 + 8.74n$$

$$H^\circ(100 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K}) = 0.843 + 0.485n$$

$$S^\circ(100 \text{ K}) = 19.347 + 8.165n$$

$$G^\circ(100 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K}) = -2.277 - 0.189n$$

Для полиальдегидов в том же физическом состоянии

$$C_p^\circ(100 \text{ K}) = 10.19 + 10.14n$$

$$H^\circ(100 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K}) = 0.82 + 0.45n$$

$$S^\circ(100 \text{ K}) = 15.80 + 7.29n$$

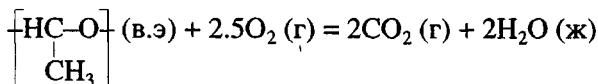
$$G^\circ(100 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K}) = -0.732 - 0.254n$$

В приведенных уравнениях для мономеров и полимеров C_p° и S° – в Дж/моль К, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ – в кДж/моль; n – число атомов углерода в молекулах мономеров и в повторяющихся мономерных звеньях полимеров; для мономеров n изменяется от 1 до 10, а для полимеров – от 1 до 7. Ясно, что подобные уравнения можно легко получить для других температур и использовать их для оценки соответствующих свойств еще не изученных альдегидов и полиальдегидов, например, для $n = 11, 12, 13$ и т.д. у мономеров и $n = 8, 9, 10$ и т.д. у полимеров с погрешностью в пределах $\pm 10\%$.

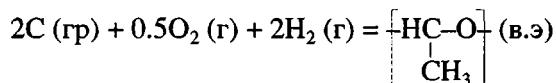
Энталпии сгорания и термохимические параметры образования полиальдегидов из простых веществ при $T = 298.15 \text{ K}$ и стандартном давлении

Зависимостей энталпий сгорания ΔH_c° , энталпий ΔH_f° , энтропий ΔS_f° и функций Гиббса ΔG_f° образования альдегидов из простых веществ от n , подобных рассмотренным выше, по-видимому, не существует из-за неидентичности физических состояний мономеров при указанных физических условиях. Термохимические параметры полиальдегидов приведены в табл. 4. Энталпии

сгорания ΔH_c° относятся к процессам полного окисления полимеров кислородом в указанных физических условиях. Например, для полиэтаналя



Для того же полимера термохимические параметры образования его из простых веществ в их стандартных состояниях относятся к процессу



В круглых скобках в уравнениях реакций указаны физические состояния реагентов: гр – графит, г – газ, в.э – высокоэластический. Методом наименьших квадратов по данным табл. 4 подобраны зависимости термохимических характеристик от числа атомов углерода в повторяющихся мономерных звеньях полиальдегидов n . Получилось, что все упомянутые зависимости описываются линейными уравнениями и это означает, что группа $-\text{CH}_2-$ вносит аддитивный вклад в соответствующие термохимические характеристики. Для энтальпий сгорания и образования полиальдегидов в высокоэластическом состоянии получено

$$\Delta H_c^\circ (\text{в.э.}) = 166.7 - 654.8n$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{в.э.}) = -166.5 - 24.5n,$$

где ΔH_c° и ΔH_f° – в кДж/моль.

Среднеквадратичное отклонение значений ΔH_c° , вычисленных по уравнению, от соответствующих значений, приведенных в табл. 4 – 0.44%, ΔH_f° – 3%.

Для энтропий образования

$$\Delta S_f^\circ (\text{в.э.}) = -43.2 - 111.9n$$

(ΔS_f° – в Дж/моль К). Среднеквадратичное отклонение вычисленных значений энтропий образования от табличных составляет 3.6%.

Для функций Гиббса образования

$$\Delta G_f^\circ (\text{в.э.}) = -152.85 + 9.089n$$

(ΔG_f° – в кДж/моль). Среднеквадратичное отклонение вычисленных значений от приведенных в табл. 4 – 8.3%.

Для тех же полиальдегидов в кристаллическом состоянии подбор соответствующих зависимостей оказался невозможным из-за неидентичности полимеров по их физическим состояниям при $T = 298.15$ К и стандартном давлении (табл. 4).

Приведенные уравнения могут быть использованы для оценки соответствующих термохимических параметров полиальдегидов еще не изученных экспериментально, причем погрешность этих оценок, по-видимому, практически будет близка к той, с которой получены соответствующие значения величин, представленных в табл. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1967.
- Jin J., Boller A., Wunderlich B., Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1994. V. 234. P. 103.
- Евстропов А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1981.
- Lebedev B., Smirnova N. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 35.
- Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 160.
- Vogl O. // J. Polym. Sci. 1964. V. 2. № 10. P. 4621.
- Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 127.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
- Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
- Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
- Васильев В.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. техн. ун-т, 1994.
- Кирьянов К.В. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1983. С. 58.
- Лебедев Б.В., Васильев В.Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3099.
- Kubisa P., Neeld K., Starr J., Vogl O. // Polymer. 1980. V. 21. P. 1433.
- Дьякова Г.Н., Васильев И.А., Петрова Г.В. М., 1979. 27с. – Деп. в ЦНИИТЭНефтехим. 27.07.79, № 11–571.
- Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2115.
- Корхов А.Д., Васильев И.А. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1977. Вып. 6. С. 34.

19. Васильев В.Г., Лебедев Б.В. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 11. С. 2415.
20. Корхов А.Д., Дьякова Г.Н., Васильев И.А. Физико-химические аспекты разработки нефтехимических процессов. М.: ЦНИИТЭНефтехим., 1983. С. 75.
21. Lebedev B.V., Vasil'ev V.G., Novosyolova N.V. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 6. S. 739.
22. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л.: Химия, 1984.
23. Suzuki H., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 1671.
24. Lebedev B.V., Vasil'ev V.G., Novosyolova N.V. // J. Thermal. Anal. 1992. V. 38. P. 1299.
25. Васильев В.Г., Стриковский А.Г., Лебедев Б.В. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1989. С. 13.
26. Васильев В.Г., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 5.
27. Васильев В.Г., Лебедев Б.В., Новоселова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 621.
28. Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 1001.
29. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
30. Wunderlich B. Table of Properties of Linear Macromolecules and Small Molecules. Knoxville: Univ. of Tennessee, 1991.
31. Adam G., Gibbs G.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
32. Bestyl A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3781.
33. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН ССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.

Thermodynamic Properties of Aliphatic Aldehydes and Polyaldehydes: Effect of Their Composition and Structure

V. G. Vasil'ev and B. V. Lebedev

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—The thermodynamic functions C_p° , $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, and $G^\circ(T)-H^\circ(0)$, the thermodynamic parameters of phase transitions T_m° , ΔH_m° , ΔS_m° , T_g° , S_{conf}° , and $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$, and the thermochemical parameters of formation ΔH_f° , ΔS_f° , and ΔG_f° as a function of the number of carbon atoms in the aldehyde molecules and repeating monomeric units of polyaldehydes were calculated on the basis of the calorimetric data on thermodynamic properties of aldehydes (from methanal to nonanal) and polyaldehydes (from polymethanal to polyheptanal). For the most part, the data were obtained by the authors. The properties of the title compounds mentioned depend linearly on the number of carbon atoms, provided that the corresponding monomers and polymers are in the same physical state, at the same temperature, and at the same standard pressure. The linear equations obtained permit one to evaluate the thermodynamic properties of aldehydes and polyaldehydes, which have not yet been determined experimentally.