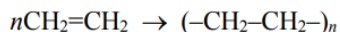


### Задача 9-5

#### Термохимия полиэтилена

Полимеры – органические и неорганические молекулы с большой молекулярной массой, состоящие из большого числа повторяющихся структурных фрагментов – мономеров. Например, при полимеризации этилена  $C_2H_4$  образуется длинная цепь, состоящая из  $CH_2$ -групп:

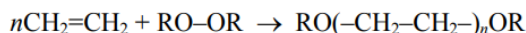


Число  $n$  называется степенью полимеризации.

Тепловой эффект данной реакции можно оценить, например, по табличным значениям энергий связи:  $E(C-C) = 332$  кДж/моль;  $E(C=C) = 588$  кДж/моль.

1. Оцените энтальпию данной реакции, используя значения энергий связи (здесь и далее – в расчёте на 1 моль  $C_2H_4$ ).

Приведённая выше запись уравнения реакции не учитывает группы, находящиеся на концах полимера. Для длинных цепей их вклад в свойства продукта достаточно мал. Обычно на концах цепи находятся остатки инициатора – вещества, запускающего реакцию полимеризации. Уравнение реакции с участием инициатора можно записать следующим образом:



2. Определите значение  $n$ , при котором тепловые эффекты реакции с учётом и без учёта концевых групп будут отличаться не более, чем на 0.1 %. Энергии связи:  $E(O-O) = 188$  кДж/моль,  $E(O-C) = 333$  кДж/моль.

Можно воспользоваться и другим подходом: сравнить полиэтилен с низкомолекулярными аналогами – алканами, также состоящими из последовательно соединённых  $CH_2$ -групп. Стандартные энтальпии образования газообразных алканов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  и  $C_4H_{10}$  составляют  $-84.0$ ,  $-105.0$  и  $-126.0$  кДж/моль соответственно, энтальпия образования этилена равна  $52.4$  кДж/моль.

3. Оцените энтальпию реакции полимеризации, используя стандартные энтальпии образования алканов и этилена. Указание: многие свойства алканов линейно зависят от числа атомов углерода в молекуле.

Оба использованных выше подхода описывают реакцию образования гипотетического «газообразного» полиэтилена и не учитывают, что в данной реакции образуется твёрдый полимер. Чтобы это учесть, нужно оценить энтальпию перехода полиэтилена из твёрдой фазы в газовую. Поскольку экспериментальное определение данной величины затруднительно, для этого можно использовать следующие данные:

Вещество	$C_5H_{12}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	Вещество	$C_{18}H_{38}$	$C_{19}H_{40}$	$C_{20}H_{42}$
$\Delta_{\text{исп.}}H^\circ$ , кДж/моль	26.5	31.2	36	$\Delta_{\text{плав.}}H^\circ$ , кДж/моль	61	65	69

4. Рассчитайте энтальпию реакции полимеризации с образованием твёрдого полиэтилена. Для реакции в газовой фазе возьмите значение, полученное в пункте 3.

*Если не смогли выполнить п. 3, возьмите значение, полученное в п. 1.*

Энтальпию реакции полимеризации можно также определить на основании экспериментальных данных. При сгорании 1 г полиэтилена в калориметрической бомбе выделилось  $46.50$  кДж теплоты (в пересчете на  $T = 298$  К). Стандартные энтальпии образования углекислого газа и жидкой воды равны соответственно  $-393.5$  и  $-285.8$  кДж/моль.

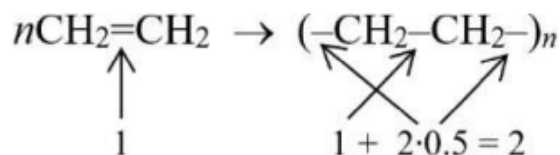
5. Исходя из этих данных, определите энтальпию образования полиэтилена и энтальпию реакции полимеризации.

Расхождения между данными, полученными в пунктах 4 и 5, можно отчасти объяснить тем, что полиэтилен представляет собой структуру с чередованием кристаллических (твёрдых) и аморфных (похожих на жидкость) участков. Долю кристаллических участков называют степенью кристалличности.

6. Оцените степень кристалличности (в %) полиэтилена, исходя из полученных Вами значений энтальпии реакции полимеризации. Аморфные участки рассматривайте как жидкий полиэтилен.

## Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. В ходе реакции полимеризации формально разрывается  $n$  связей  $C=C$  и образуется  $2n$  связей  $C-C$ :



Из этого следует, что энтальпия реакции полимеризации составит  $(588 \cdot n - 332 \cdot 2 \cdot n)/n = -76$  кДж/моль.

2. Выразим энтальпию реакции полимеризации с учётом инициатора через энергии связи:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= n \cdot E(C=C) + E(O-O) - 2 \cdot E(C-O) - (2 \cdot n - 1) \cdot E(C-C) = \\ &= 588n + 188 - 666 - 664n + 332 = -146 - 76n \end{aligned}$$

В расчёте на 1 моль этилена энтальпия составит  $(-146 - 76n)/n$ . По условию, данное значение не должно отличаться от рассчитанного в пункте 1 более чем на 0.1 %, то есть:

$$\frac{\frac{-146 - 76n}{n} - (-76)}{-76} = 0.001$$

Отсюда  $n = 1921$ , то есть при степенях полимеризации, превышающих данное значение, вкладом инициатора можно пренебречь.

3. Из текста задачи следует, что полиэтилен – аналог бесконечно длинного алкана. Видно, что энтальпия образования алканов в зависимости от числа атомов углерода линейно растёт. Найдём параметры этой зависимости, решив систему уравнений:

$$\begin{aligned} -84 &= A \cdot 2 + B \\ -105 &= A \cdot 3 + B \\ -126 &= A \cdot 4 + B \end{aligned}$$

Любая пара уравнений даёт параметры  $A = -21$  и  $B = -42$ . Следовательно, для алкана с числом атомов углерода  $m$  энтальпия образования составит  $(-21 \cdot m - 42)$  кДж/моль. Энтальпия образования в расчёте на фрагмент  $-CH_2-CH_2-$  составит  $(-21 \cdot m - 42) \cdot 2/m$ . В случае бесконечно длинной цепи ( $m \rightarrow \infty$ ) имеем:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(-21 \cdot m - 42) \cdot 2}{m} = -42 \text{ кДж/моль}$$

Это и будет энтальпия образования фрагмента полиэтилена  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .  
Энтальпия реакции полимеризации, согласно закону Гесса, составит:

$$-42 - 52.4 = -94.4 \text{ кДж/моль.}$$

4. Из данных таблицы следует, что между энтальпиями испарения и плавления и числом атомов углерода в молекуле углеводорода существуют линейные зависимости, как указано в пункте 3. Найдём коэффициенты этих зависимостей и оценим из этих данных энтальпии плавления и испарения фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  полимерной цепи:

Для энтальпии испарения получим следующую зависимость:

$$\Delta_{\text{исп.}} H^\circ = (4.75m + 2.733).$$

На фрагмент  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  придётся:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(4.75 \cdot m + 2.733) \cdot 2}{m} = 9.5 \text{ кДж/моль}$$

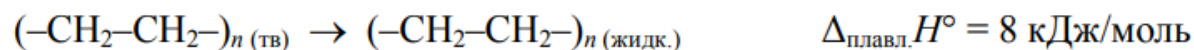
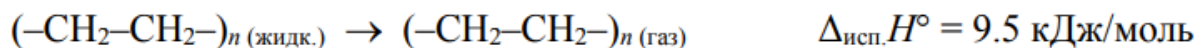
Это будет энтальпия испарения фрагмента полиэтилена.

Для энтальпии плавления получим следующую зависимость:

$$\Delta_{\text{плавл.}} H^\circ = (4m - 11).$$

Для фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  значение составит 8 кДж/моль.

Рассмотрим имеющиеся данные (в расчёте на  $n = 1$ ):

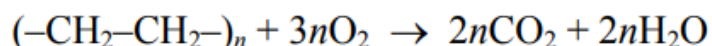


Тогда энтальпия реакции полимеризации с образованием твёрдого полиэтилена составит:

$$-94.4 - 9.5 - 8 = -111.9 \text{ кДж/моль.}$$



5. Молярная масса фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  равна 28 г/моль, следовательно, мольная энтальпия сгорания этого фрагмента составит:  $28 \cdot (-46.50) = -1302$  кДж/моль. Запишем реакцию сгорания и воспользуемся законом Гесса, чтобы найти энтальпию образования полиэтилена:



$$\Delta_r H^\circ = 2n \cdot (-393.5) + 2n \cdot (-285.8) - n \cdot x = -1302n.$$

Решив уравнение, получим  $x = -56.6$  кДж/моль.

Энтальпия реакции полимеризации составит:

$$-56.6 - 52.4 = -109 \text{ кДж/моль.}$$

6. Энтальпия реакции полимеризации с образованием кристаллического полимера равна  $-111.9$  кДж/моль. В условиях указано, что аморфный полимер можно рассматривать как жидкость. Энтальпия реакции полимеризации с образованием жидкого полимера составит, согласно данным из пункта 4,  $-94.4 - 9.5 = -103.9$  кДж/моль. Полученное из экспериментальных данных значение равно  $-109$  кДж/моль и находится между этими двумя величинами.

Пусть доля кристаллического полимера равна  $x$ , а аморфного  $(1 - x)$ . Тогда

$$-111.9 \cdot x + (-103.9) \cdot (1 - x) = -109.$$

Отсюда получаем, что  $x \approx 0.64$ , или 64 %.

### Система оценивания:

1.	Энтальпия реакции полимеризации	2 балла
2.	Определите значение $n$	3 балла
3.	Энтальпия образования фрагмента – 2 балла Энтальпия реакции полимеризации – 2 балла	4 балла
4.	Энтальпия испарения фрагмента – 1 балл Энтальпия плавления фрагмента – 1 балл Энтальпия полимеризации с образованием тв. полиэтилена – 2 балла	4 балла
5.	Мольная энтальпия сгорания – 1 балл Уравнение реакции сгорания полиэтилена – 1 балл Энтальпия образования полиэтилена – 2 балла Энтальпия реакции полимеризации – 1 балл	5 баллов
6.	Оценка степени кристалличности	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

