

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В СПИРТАХ

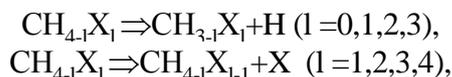
Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, М.В. Стороженко

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энергий разрыва связей в одноатомных спиртах. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

Ключевые слова: энергия разрыва связи, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Энергия разрыва связи (D) определяется как тепловой эффект реакции гомолитического (или гетеролитического) распада по данной связи, например



и может быть вычислена как разность между энтальпиями образования исходной молекулы и образующихся частиц:

$$\begin{aligned} -D_{\text{с}^1-\text{H}} &= \Delta_{\text{ф}}\text{H}^0\text{CH}_{4-l}\text{X}_l - \Delta_{\text{ф}}\text{H}^0\text{CH}_{3-l}\text{X}_l - \Delta_{\text{ф}}\text{H}^0\text{H} \quad (l=0, 1, 2, 3), \\ -D_{\text{с}^1-\text{X}} &= \Delta_{\text{ф}}\text{H}^0\text{CH}_{4-l}\text{X}_l - \Delta_{\text{ф}}\text{H}^0\text{CH}_{4-l}\text{X}_{l-1} - \Delta_{\text{ф}}\text{H}^0\text{X} \quad (l=1, 2, 3, 4). \end{aligned}$$

Отсюда, для энергий разрыва связи в соединениях вида $\text{ЭН}_{4-l}\text{X}_l$ найдём [1-3]:

$$\begin{aligned} -D_{\text{э}^1-\text{H}} &= d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l=0, 1, 2, 3), & (1) \\ -D_{\text{э}^1-\text{X}} &= \check{d}_0 + \check{d}_1l + \check{d}_2l^2 \quad (l=1, 2, 3, 4). & (2) \end{aligned}$$

Здесь $d_0, d_1, d_2, \check{d}_0, \check{d}_1, \check{d}_2$ – параметры, содержащие валентные и невалентные взаимодействия (в молекулах и радикалах).

Очевидно, в ряде случаев заметную роль могут играть члены с квадратичными и кубическими степенями чисел замещения.

Подобные соотношения можно получить для энергий гетеролитического разрыва связей.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей в спиртах, их сопоставление и упорядочение по рядам сходных молекул позволяет выявить определенные закономерности.

1. В спиртах с увеличением длины цепи энергия разрыва связей D_{298} колеблется около некоторого среднего значения.

Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:

$\text{CH}_3\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—OH}$
384,93±0,71	391,2±2,9	392,0±2,9	389,9±4,2
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—CH}_2\text{OH}$
364,8±4,2	356,9±5,0	357,3±3,3	355,6±4,2

2. В ряде случаев D_{298} слабо зависят от строения алкильной группы.

Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$
391,2±2,9	392,0±2,9	397,9±4,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—CH}_2\text{OH}$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—CH}_2\text{OH}$
356,9±5,0	357,3±3,3	354,8±4,2

3. Энергия разрыва связей D_{298} зависит от положения гидроксильной группы.

Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CH—OH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C—OH}$
389,9±4,2	396,1±4,2	398,3±4,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O—H}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CHO—H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO—H}$
432,3	441,4±4,2	444,9±2,8

4. Значения D_{298} увеличиваются при появлении в α -положении (к отрываемой группе) двойной связи, фенильной группы, моноцикла и др.

Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH—OH}$	$\text{CH}\equiv\text{C—OH}$
391,2±2,9	464,8	563,2
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—OH}$	<i>цикло</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$
386,6±8,4	398,7±6,3	463,6±4,2

5. Величины D_{298} уменьшаются с ростом степени замещения.

Ср. D_{298} (в кДж/моль) [4]:

<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$	$(\text{OHCH}_2)_2\text{CH—OH}$	$\text{ONCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{—OH}$
397,9±4,2	335,6	333,0

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом.

В табл. 1 - 4 показаны результаты расчета энергий разрыва соответственно С-О, С-С, О-Н и С-Н связей соответственно для молекул вида $\text{A}_l\text{H}_{3-l}\text{COH}$, $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{C—AOH}$, $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{COH}$ и $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{CCH}_2\text{OH}$ с $\text{A} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}(\text{CH}_3)$.

Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связи.

Приведены также показатели расчета* – средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{max}).

Таблица 1

Энергии разрыва связей С-О в молекулах вида $A_lH_{3-l}COH$

Молекула	D_{298} (кДж/моль)			
	A = CH ₃		A = C ₂ H ₅	
	Опыт [4]	Расчет	Опыт [4]	Расчет
CH ₃ OH	384,93±0,71	384,6	384,93±0,71	384,9
ACH ₂ OH	391,2±2,9	392,2	392,0±2,9	392,0
(A) ₂ CHOH	397,9±4,2	396,9	399,2±4,2	399,2
(A) ₃ COH	398,3±4,2	398,6	---	406,5

Необходимые параметры для расчета энергии разрыва связей С-О в молекулах вида $A_lH_{3-l}COH$ (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

		d_0	d_1	d_2
D_{298}	A = CH ₃	384,593	9,084	-1,468
D_{298}	A = C ₂ H ₅	384,93 0	7,005	0,065

Показатели расчёта для A = CH₃ соответственно равны: $|\bar{\varepsilon}| = 0,7$; $\varepsilon_{\mu\alpha\xi} = \pm 1,0$. Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

Таблица 2

Энергии разрыва связей С-С в молекулах вида $(CH_3)_lH_{3-l}C-AOH$

Молекула	D_{298} (кДж/моль)			
	A = CH ₂		A = CH(CH ₃)	
	Опыт [4]	Расчет	Опыт [4]	Расчет
CH ₃ -АОН	364,8±4,2	364,8	367,8±5,0	367,8
CH ₃ CH ₂ -АОН	356,9±5,0	356,9	359,8±5,0	359,8
(CH ₃) ₂ CH-АОН	354,8±4,2	354,8	351,0±5,4	351,0
(CH ₃) ₃ C-АОН	---	358,5	---	341,4

Параметры для расчета энергии разрыва С-С связей в молекулах вида $(CH_3)_lH_{3-l}C-AOH$ (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

		d_0	d_1	d_2
D_{298}	A = CH ₂	364,800	-10,800	2,900
D_{298}	A = CH(CH ₃)	367,800	-7,600	-0,400

* Для некоторого свойства P эти показатели определяются

$$|\bar{\varepsilon}| = \sum_{k=1}^N |\varepsilon_k|, \text{ где } \varepsilon_k = P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}}; \varepsilon_{\max} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\max}.$$

Таблица 3

Энергии разрыва связей О-Н в молекулах вида $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{COH}$

Молекула	D_{298} (кДж/моль)	
	Опыт [4]	Расчет
CH_3OH	440,2±3	440,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	441,0±5,9	441,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	443±2	442,8
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	444,9±2,8	445,0

Необходимые параметры для расчета энергии разрыва связей О-Н в молекулах вида $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{COH}$ (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

$$D_{298} \quad d_0 \quad d_1 \quad d_2$$

$$440,135 \quad 0,785 \quad 0,275$$

Результаты расчета

$$|\bar{\varepsilon}| = 0,2 \text{ и } \varepsilon_{\max} = \pm 0,2 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными.

Таблица 4

Энергии разрыва связей С-Н в молекулах вида $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{CCH}_2\text{OH}$

Молекула	D_{298} (кДж/моль)	
	Опыт [4]	Расчет
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{H}$	401,2±4,2	401,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{H}$	399,5	399,1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})-\text{H}$	396,5	397,0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})-\text{H}$	395,2	395,1

Необходимые параметры для расчета энергии разрыва связей С-Н в молекулах вида $(\text{CH}_3)_l\text{H}_{3-l}\text{CCH}_2\text{OH}$ (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

$$D_{298} \quad d_0 \quad d_1 \quad d_2$$

$$401,350 \quad -2,400 \quad 0,100$$

Результаты расчета

$$|\bar{\varepsilon}| = 0,3 \text{ и } \varepsilon_{\max} = 0,5 \text{ кДж/моль.}$$

Как видно, рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными.

Полезны также графические зависимости энергий разрыва связей от степени замещения l . В общем случае такие зависимости нелинейные и позволяют оценить влияние вида и числа разных заместителей на энергию разрыва связей.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Папулов Ю.Г., Папулова Д.Р. Строение молекул и физические свойства. Тверь: ТвГУ, 2010. 280 с.
3. Папулова Д.Р. О методах расчета энергии химических связей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 151-157.
4. Luo, Yu-Ran. Comprehensive handbook of chemical bond energies. CRC Press. 2007. 1687 p.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN ALCOHOLS

D.R. Papulova, M.G. Vinogradova, M.V. Storozhenko

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of the energies of bond breaking in monoatomic alcohols. The predictions are done. The calculation results are in accord with experiment. Revealed a definite patterns .

Keywords: *bond dissociation energy, interaction of atoms, numerical calculations.*

Сведения об авторах :

ПАПУЛОВА Дарья Романовна – аспирантка кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: dashka_papulova@mail.ru

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – д.х.н., профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: mgvinog@mail.ru

СТОРОЖЕНКО Максим Витальевич – студент кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: mygafroditi@mail.ru