

УДК 541.6

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИЕНОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова, А.М. Жерихова

Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энтальпии образования диенов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

Ключевые слова: энтальпия образования, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам диенов скудны и порой разноречивы. Поэтому необходимы надёжные расчётные методы исследования, в частности феноменологические. Мы рассмотрим не все, а только те, которые основываются на концепции попарных и более сложных взаимодействий атомов в молекуле – атом-атомное представление.

Данные методы просты в обращении и успешно применяются для массового расчета. Но и они основываются на исходных (реперных) данных.

Феноменологические методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования [1]. Рассмотрим аддитивные схемы расчета для диенов.

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{CC}p_{C-C} + h_{C=C}p_{C=C} + h_{CH}p_{C-H}, \quad (1)$$

где $h_{CC} = (n-3)$, $h_{CH} = (2n-2)$, $h_{C=C} = 2$.

Они широко распространены в органической химии и являются самыми грубыми схемами, так как не отображают эффекта структурной изомерии.

В первом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{CC}p_{C-C} + h_{C=C}p_{C=C} + h_{CH}p_{C-H} + x_{CC1}\Gamma_{CC} + x_{CC'1}\Gamma_{CC'} + x_{C'C'1}\Gamma_{C'C'} + x_{CCC1}\Delta_{CCC} + x_{C'CC1}\Delta_{C'CC} + x_{C'C'C'1}\Delta_{C'C'C'} + x_{C'C'C'1}\Delta_{C'C'C'}, \quad (2)$$

где C' – атом углерода, находящийся у двойной связи.

Во втором приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{cc}p_{c-c} + h_{c=c}p_{c=c} + h_{cH}p_{c-H} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc'1}\Gamma_{cc'} + x_{c'c'1}\Gamma_{c'c'} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{c'cc1}\Delta_{c'cc} + x_{c'c'c1}\Delta_{c'c'c} + x_{c'c'c'1}\Delta_{c'c'c'} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{cc'2}\tau_{cc'} + x_{c'c'2}\tau_{c'c'} \quad (3)$$

В третьем приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{cc}p_{c-c} + h_{c=c}p_{c=c} + h_{cH}p_{c-H} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc'1}\Gamma_{cc'} + x_{c'c'1}\Gamma_{c'c'} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{c'cc1}\Delta_{c'cc} + x_{c'c'c1}\Delta_{c'c'c} + x_{c'c'c'1}\Delta_{c'c'c'} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{cc'2}\tau_{cc'} + x_{c'c'2}\tau_{c'c'} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{cc'3}\omega_{cc'} + x_{c'c'3}\omega_{c'c'} \quad (4)$$

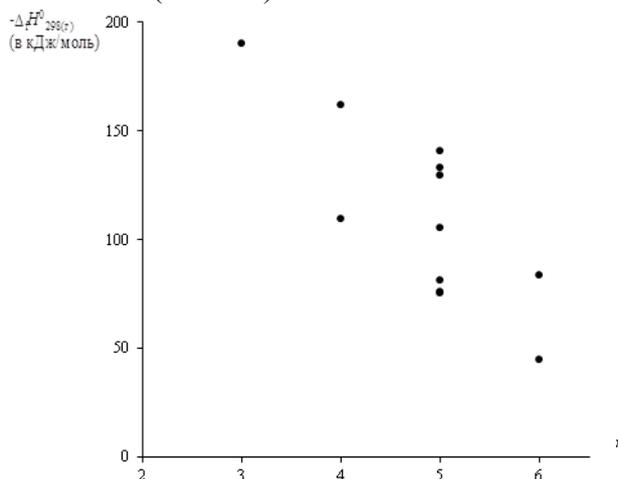
и т.д.

При определённых допущениях схема (4) переходит в (3), схема (3) - в схему (2), а последняя – в схему (1).

Формулы (1)–(4), удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств диенов.

Анализ экспериментальных данных по энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298(r)}$ диенов позволяет установить следующие зависимости:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения (с сопряжёнными связями и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе CN_2 -группы.
2. При увеличении длины цепи молекулы $\Delta_f H^0_{298(r)}$ уменьшается (табл.1)
3. Разности энергий между структурными изомерами диенов достигают 60 кДж/моль (см. рисунок), причем наибольшие значения $-\Delta_f H^0_{298(r)}$ имеют неразветвленные диены с кумулированными связями (табл. 1).



Р и с . 1. Зависимости энтальпии образования диенов от от числа углеродных атомов

Таблица 1

Энтальпии образования диенов в газовой фазе (в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ (г)
		Опыт
1	2	3
1	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	$190,5 \pm 1,2$ [2]
2	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$162,3 \pm 0,6$ [2]
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$110,0 \pm 1,1$ [2]
4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$140,7 \pm 0,7$ [2]
5	<i>транс</i> - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$76,1 \pm 0,9$ [2]
6	<i>цис</i> - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$81,4 \pm 1,2$ [2]
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$105,6 \pm 1,2$ [2]
8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$133,1 \pm 0,8$ [2]
9	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	$75,5 \pm 1,1$ [2]
10	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$129,7$ [3]
11	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$84,1 \pm 0,9$ [2]
12	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	$45,1 \pm 1,1$ [2]

В табл. 2. представлены найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования ряда диенов по схемам (1) – (4).

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то в схемах (1)–(4), параметры Γ_{cc} , Δ_{ccc} , $\Delta_{c'c'c}$, $\Delta_{c'c'c'}$ пропадают, а параметры P_{cc} , $P_{c'c}$ и $P_{c=c}$ были заменены на параметр a , где $a = P_{cc} + P_{c=c} + P_{c'c}$.

Таблица 2

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования диенов(в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе				
	$\Delta_f H^{\circ}$ (г, 298 К)				
	1	3	4	7	10
a	8,710	25,627	36,975	30,648	31,263
$\Gamma_{cc'}$	-	-66,119	-113,425	8,029	7,750
$\Gamma_{c'e'}$	-	-51,796	-104,345	-1,121	2,925
$\Delta_{c'cc}$	-	-	65,041	-11,279	-4,400
τ_{cc}	-	-	-	-6,255	-5,550
$\tau_{cc'}$	-	-	-	-120,868	-129,738
$\tau_{c'e'}$	-	-	-	-173,947	-186,863
ω_{cc}	-	-	-	-	-1,000
$\omega_{cc'}$	-	-	-	-	6,600
$\omega_{c'e'}$	-	-	-	-	15,250
$ \bar{\varepsilon} $	30,6	33,6	31,7	3,4	0,5
ε_{\max}	138,2	88,5	73	7,9	2,7

Приведенная таблица даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия (по мере удаленности последних по цепи молекулы).

Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^\circ(\text{г}, 298 \text{ К})$, как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как средняя абсолютная ошибка расчета $|\bar{\varepsilon}|$, так и максимальное отклонение ε_{max} , стремятся к некоторому пределу.

Здесь

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

$$\varepsilon_{\text{max}} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\text{max}}.$$

Рассчитанные величины в общем вполне согласуются с экспериментальными (хотя в разных приближениях – по-разному) и позволяют предсказать (в пределах ошибок опыта) недостающие значения свойств членов исследуемого ряда. Величины, рассчитанные в линейном приближении, следует рассматривать как ориентировочные, полезные для предварительной оценки свойств веществ, особенно не изученных или малоизученных экспериментально.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. 2nd ed. London; New York: Chapman and Hall, 1986. P. 87–232.
3. Lange's Handbook of Chemistry / editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.13).

ENTHALPY OF FORMATION OF DIENES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

Yu.G. Papulov, M. G. Vinogradova, A.M. Zherikhova

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of an enthalpy of formation of dienes are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

Keywords: *enthalpy of education, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах :

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: rapulov_yu@mail.ru

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru;

ЖЕРИХОВА Анастасия Максимовна – студентка 4 курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: mgvinog@mail.ru