

УДК 541.6

ТЕПЛОЁМКОСТЬ АЛКИНОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, А.М. Жерихова

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчёты теплоёмкости алкинов. Сделаны предсказания. Результаты расчёта согласуются с экспериментом. Выявлены определённые закономерности.

Ключевые слова: *теплоёмкость, взаимодействия атомов, численные расчёты.*

Целью настоящей работы является установление количественных корреляций «структура – теплоёмкость» в алкинах. Для этого в работе проведена оценка состояния численных данных по теплоёмкости исследуемых соединений, выведены расчётные схемы, проведены численные расчёты.

Анализ экспериментальных данных по теплоёмкости алкинов позволил выявить следующие закономерности:

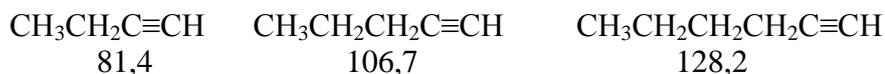
1. Теплоёмкость зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы.

C_p^0 (г, 298) (в Дж/мольК) [1]:



2. При увеличении длины цепи молекулы C_p^0 (г, 298) увеличивается

C_p^0 (г, 298) (в Дж/мольК) [1]:



3. Разности теплоёмкостей между структурными изомерами алкинов малы и достигают 3 Дж/мольК, причем наибольшие значения C_p^0 (г, 298) имеют неразветвлённые алкины с тройной связью у первого атома углерода.

C_p^0 (г, 298) (в Дж/мольК) [1]:



Аддитивные схемы расчёта алкинов были рассмотрены нами ранее [2].

Простые схемы не учитывают взаимное влияние между несвязанными атомами

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{C\equiv C} + (n-2)p_{C-C} + (2n-2)p_{C-H} . \quad (1)$$

Данные схемы не отображают эффекта структурной изомерии.

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

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{C\equiv C} + (n-2)p_{C-C} + (2n-2)p_{C-H} + xcc_1\Gamma_{cc} + x^*cc_1\Gamma_{cc}^* + xccc_1\Delta_{ccc}, \quad (2)$$

где 

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

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{C\equiv C} + (n-2)p_{C-C} + (2n-2)p_{C-H} + xcc_1\Gamma_{cc} + x^*cc_1\Gamma_{cc}^* + xccc_1\Delta_{ccc} + xcc_2\tau_{cc} + x^*cc_2\tau_{cc}^* . \quad (3)$$

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

$$P_{C_nH_{2n-2}} = p_{C\equiv C} + (n-2)p_{C-C} + (2n-2)p_{C-H} + xcc_1\Gamma_{cc} + x^*cc_1\Gamma_{cc}^* + xccc_1\Delta_{ccc} + xcc_2\tau_{cc} + x^*cc_2\tau_{cc}^* + xcc_3\omega_{cc} + x^*cc_3\omega_{cc}^* , \quad (4)$$

где Γ_{cc}^* , τ_{cc}^* , ω_{cc}^* – эффективные взаимодействия пар атомов С соответственно через один атом, два, три атома во фрагментах $C\equiv C-C$, $C\equiv C-C-C$, $C\equiv C-C-C-C$; Δ_{ccc} – эффективный вклад взаимодействия тройки атомов С около одного и того же скелетного атома; $p_{C\equiv C}$ – вклад связи $C\equiv C$; p_{C-C} и p_{C-H} – соответственно вклады связи С-С и С-Н и т.д.

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

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то параметры p_{C-H} , Δ_{ccc} пропадают, а параметры p_{C-C} и $p_{C\equiv C}$ были заменены на параметр a .

Где $a = p_{C-C} + p_{C\equiv C}$.

В табл.1. представлены найденные МНК значения параметров и результаты расчёта теплоёмкости ряда алкинов в разных приближениях по формулам (1) – (4).

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

Таблица 1

Параметры схем и результаты расчета теплоёмкости алкинов (в Дж/мольК) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе			
	C_p^0 (г, 298)			
	1	3	5	7
a	25.787	35.960	38.923	44.100
Γ_{cc}	-	-12.114	-4.497	2.600
Γ_{cc}^*	-	-13.606	-14.557	-27.500
τ_{cc}	-	-	-12.243	0.700
τ_{cc}^*	-	-	-12.766	-26.000
ω_{cc}	-	-	-	-24.920
ω_{cc}^*	-	-	-	-22.520
$ \bar{\varepsilon} $	5.3	3.7	2.1	0.2
ε_{\max}	-18.3	-10.8	-5.2	0.6

Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями C_p^0 (г, 298), как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как средняя абсолютная ошибка расчета $|\bar{\varepsilon}|$, так и максимальное отклонение ε_{\max} , стремятся к некоторому пределу.

Рассчитанные величины вполне согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать в пределах ошибок опыта недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

По значениям семи параметров табл. 1 выполнен расчёт теплоёмкости алкинов с числом атомов C от 2 до 7 (см. табл. 2.)

Таблица 2

Результаты расчета по уравнению (4) теплоёмкости
алкинов (Дж/мольК)

№	Молекула	C _p ⁰ (г, 298)	
		Опыт [1]	Расчет
1	2	3	4
1.	CH≡CH	44.1	44.1
2.	CH ₃ C≡CH	60.7	60.7
3.	CH ₃ CH ₂ C≡CH	81.4	81.4
4.	CH ₃ C≡CCH ₃	78.0	78.0
5.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C≡CH	106.7	106.3
6.	CH ₃ CH ₂ C≡CCH ₃	---	73.8
7.	(CH ₃) ₂ CHC≡CH	104.7	104.7
8.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	128.2	128.8
9.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃	---	98.7
10.	CH ₃ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃	---	69.6
11.	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)C≡CH	---	130.3
12.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ C≡CH	---	133.8
13.	(CH ₃) ₃ CC≡CH	---	130.6
14.	(CH ₃) ₂ CHC≡CCH ₃	---	72.2
15.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH	151.1	151.1
16.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃	---	121.1
17.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃	---	94.4
18.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)C≡CH	---	127.8
19.	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH	---	156.9
20.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ C≡CH	---	153.8
21.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ C≡CCH ₃	---	126.1
22.	(CH ₃) ₂ CHC≡CCH ₂ CH ₃	---	67.9

Окончание табл.2

1	2	3	4
23.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	---	97.7
24.	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$	---	73.1
25.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	163.8
26.	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$	---	158.5
27.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	---	156.9
28.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$	---	130.9

Список литературы

1. 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: 12.05.15).
2. Виноградова М.Г., Крылов П.Н., Кныш Е.В. // Современные наукоёмкие технологии. 2013, № 1. С.111–112.

THERMAL CAPACITY OF ALKINES. NUMERAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

M.G. Vinogradova, A.M. Zherikhova

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of thermal capacity of alkynes are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

Keywords: thermal capacity, interaction of atoms, numerical calculations.

Об авторах:

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

ЖЕРИХОВА Анастасия Максимовна – студентка 2 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: Zherihova.anastasya@yandex.ru