

УДК 541.6

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИЛОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Показаны расчётные формулы. Приведены численные расчеты энтальпии образования нитрилов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

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

DOI 10.26456/vtchem2019.2.7

Экспериментальных сведений по энтальпии образования нитрилов немного. Поэтому развитие расчетных методов их определения в настоящее время актуально.

Цель работы – оценка закономерностей в энтальпии образования нитрилов, проведение расчетов.

Объект исследования: нитрилы с общей формулой $R-C\equiv N$. Они широко используются в качестве растворителей, в органическом синтезе.

В работе используются феноменологические методы, базирующиеся на модели: молекула – система взаимодействующих атомов - атом-атомное представление.

Данные методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования [1;2].

Рассмотрим аддитивные схемы расчета для нитрилов.

Простые схемы не учитывают взаимное влияние между несвязанными атомами.

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

Такие схемы не отображают эффекта структурной изомерии.

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

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CN_1} \Gamma_{CN} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} \quad (2)$$

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

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CN_1} \Gamma_{CN} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CN_2} \tau_{CN} \quad (3)$$

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

$$P_{C_nH_{2n+1}CN} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CN} p_{C-N} + h_{CH} p_{C-H} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CN_1} \Gamma_{CN} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CN_2} \tau_{CN} + x_{CC_3} \omega_{CC} + x_{CN_3} \omega_{CN} \quad (4)$$

и т.д.

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

Формулы (1)-(4) удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств нитрилов.

Анализ числовых данных по энтальпии образования нитрилов позволяет выявить определенные закономерности.

1) Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы. Данная зависимость носит линейный характер для гомологов аналогичного строения, что говорит о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы.

2) При увеличении длины цепи молекулы $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ уменьшается (табл. 1).

3) Разности энергий между структурными изомерами нитрилов достигают 8 кДж/моль, причем наибольшие значения $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ имеют неразветвленные нитрилы (табл. 1).

Таблица 1.

Энтальпии образования нитрилов в жидкой фазе
(в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298} (ж)$
		Опыт [3]
1.	CH_3CN	31,4
2.	CH_3CH_2CN	15,5
3.	$CH_3CH_2CH_2CN$	-5,8
4.	$CH_3CH(CH_3)CN$	-13,8
5.	$CH_3CH_2CH_2CH_2CN$	-33,1
6.	$CH_3C(CH_3)_2CN$	-39,8
7.	$CH_3(CH_2)_5CN$	-82,8
8.	$CH_3(CH_2)_6CN$	-107,3
9.	$CH_3(CH_2)_8CN$	-158,4

В табл. 2. показаны, значения энтальпийных параметров найденные МНК и результаты расчета энтальпий образования ряда нитрилов по схемам (1) - (4) в жидкой фазе.

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

В результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами.

Поэтому в схемах (1) — (4), параметры p_{C-C} , p_{C-N} , Γ_{CN} , ω_{CC} пропадают.

Таблица 2.

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования нитрилов в жидкой фазе (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (ж, 298 К) при их различном числе				
	по 1	по 2	по 3	по 5	по 6
p_{C-N}	-43,789	38,612	38,544	31,400	31,400
Γ_{CC}	---	-21,812	-24,308	-38,509	-30,100
Δ_{CCC}	---	---	17,093	21,745	16,700
τ_{CC}	---	---	---	13,510	4,820
τ_{CN}	---	---	---	24,291	14,200
ω_{CN}	---	---	---	---	3,083
$ \bar{\varepsilon} $	48,3	14,5	2,4	0,6	0,3
ε_{\max}	114,6	-52,5	7,1	-2,0	1,1

Из таблицы хорошо заметно, что по мере учета валентных и невалентных взаимодействий согласие расчёта с экспериментом улучшается.

Как видно из таблицы, рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными. Это позволяет предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В табл. 3 представлены параметры схем расчёта, а в табл. 4 - результаты расчёта энтальпии образования нитрилов в жидкой фазе от C_2 - C_8 по формуле (4).

Таблица 3.

Параметры схем расчета свойств некоторых нитрилов

Молекула	Параметр					
	ρ_{CN}	Γ_{CC}	Δ_{ccc}	τ_{CC}	τ_{CN}	ω_{CN}
CH ₃ CN	1	0	0	0	0	0
CH ₃ CH ₂ CN	1	1	0	0	1	0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	1	2	0	1	1	1
CH ₃ CH(CH ₃)CN	1	3	1	0	2	0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	1	3	0	2	1	1
CH ₃ C(CH ₃) ₂ CN	1	6	4	0	3	0
CH ₃ (CH ₂) ₅ CN	1	5	0	4	1	1
CH ₃ (CH ₂) ₆ CN	1	6	0	5	1	1
CH ₃ (CH ₂) ₈ CN	1	8	0	7	1	1

Таблица 4.

Результаты расчета по уравнению (4) энтальпий образования нитрилов в жидкой фазе (кДж/моль).

№	Молекула	ΔH_f° (ж, 298 К)	
		Опыт [3]	Расчёт
1	2	3	4
1.	CH ₃ CN	31,4	31,4
2.	CH ₃ CH ₂ CN	15,5	15,5
3.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	-5,8	-6,7
4.	CH ₃ CH(CH ₃)CN	-13,8	-13,8
5.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	-33,1	-32,0
6.	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CN	---	-42,3
7.	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CN	---	-31,2
8.	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CN	-39,8	-39,8
9.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	---	-57,3
10.	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CN	---	-70,7
11.	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CN	---	-62,7
12.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CN	---	-70,7
13.	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₂)CN	---	-61,9
14.	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CN	---	-74,6
15.	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CN	---	-52,4
16.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	-82,8	-82,5
17.	CH ₃ CH(CH ₂)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	---	-95,9
18.	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CN	---	-91,1
19.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CN	---	-88,0

1	2	3	4
20.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-81,7
21.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-96,6
22.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-95,1
23.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-87,2
24.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-106,0
25.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-90,2
26.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-77,6
27.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-89,4
28.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-92,5
29.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	-107,3	-107,8
30.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-121,2
31.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-116,4
32.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-116,4
33.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-113,3
34.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-102,2
35.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-125,0
36.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-126,7
37.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-120,4
38.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-107,7
39.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-121,9
40.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-120,4
41.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-131,3
42.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-121,7
43.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-115,5
44.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-102,9
45.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	---	-111,6
46.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	---	-116,3
47.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	---	-127,2
48.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$	---	-130,5
49.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$	---	-105,1
50.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-98,8
51.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	---	-116,3
52.	$\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{CN}$	---	-77,5
53.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	0,0	-101,0

Список литературы

1. Папулов, Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.

2. Виноградова М.Г. «Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении». Дис. докт. хим. наук Тверь: ТвГУ, 2004. 440 с.
3. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.18).

ENTHALPY OF FORMATION OF NITRILES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

Calculation formulas are shown. Numerical calculations of the enthalpy of nitriles formation are presented. The predictions are done. The results of the calculations are consistent with the experiment. Revealed a definite patterns .

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

об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2019 года.