

УДК 541.11

І.З. Галатин, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Ю.А. Раєвський
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра фізичної та колоїдної хімії

РОЗРАХУНОК ЕНТАЛЬПІЙ УТВОРЕННЯ ГАЗОПОДІБНИХ ЕСТЕРІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ, АЛКІЛАКРОЛЕЇНІВ І АКРИЛОВИХ КИСЛОТ

© Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., 2002

Розраховані ентальпії утворення похідних акрилової кислот у газовій фазі.

The enthalpies of formation in gas phase of the derivatives of acryl acid is investigated.

Правило адитивності застосовували найперше для розрахунку такої термодімічної константи, як ентальпія утворення сполуки в газоподібному стані. Часте збігання експериментальних і розрахованих величин було викликано тим, що для речовини в газовій фазі характерна мінімальна міжмолекулярна взаємодія, тобто максимально ослаблені дії міжмолекулярних сил, які не завжди підлягають принципу адитивності.

Для розрахунку ентальпій утворення газоподібних естерів ненасичених кислот, алкілакролеїнів і акрилових кислот можуть використовуватися дві рівноцінні схеми: Бенсона [1, 2] і Кокса-Пільчера [3], які дають майже однакові результати. Але ми зупинили свій вибір на першій схемі [1], в якій більш повно наведені інкременти, що характеризують альдегіди, кислоти та естери акрилового ряду.

У базовій схемі [1] присутні всі групові внески, необхідні для розрахунку ентальпій утворення досліджуваних естерів, алкілакролеїнів і акрилових кислот у стані ідеального газу, крім інкременту $(C_d)=C(C)-(CO)$.

У табл. 1 наведені групові внески, які застосовувались для розрахунку ентальпій утворення газоподібних об'єктів дослідження. Інкремент $(C_d)=CH-(CO)$ відмічений зірочкою. У схемі Бенсона він розрахований як середнє значення між величинами групових внесків $(C_d)-CH=(C_d)$ і $(C_d)=CH-(C)$.

Таблиця 1

Інкременти для розрахунку ентальпій утворення газоподібних естерів, альдегідів та кислот акрилового ряду

Тип групи	X_i , кДж/моль	Тип групи	X_i , кДж/моль
$CH_3-(C)$	-42,17	$(C_d)=CH-(CO)^*$	32,13
$(C)_2C=(C_d)$	43,26	$(C_d)=CH-(C_d)$	28,37
$(C)_2CH-(C)$	-7,95	$(C_d)=CH-(C)$	35,94
$(C)_2CH-C_d$	-6,19	$(O)-CH_2-(C_d)$	-28,87
$(C)_2CH-(O)$	-29,29	$(O)-CH_2-(C)$	-35,56
$CH_2=(C_d)$	26,19	$(C_d)-CHO$	-132,63
$(C)-CH_2-(C)$	-20,71	$(C_d)-CO-O-(H)$	-392,46
$(C)-CH_2-(C_d)$	-19,92	$(C_d)-CO-O-(C)$	-312,96

У роботі ми визначали величину цього інкременту безпосередньо із експериментальних даних про ентальпії утворення естерів ненасичених кислот, β -метилакролеїну та акрилової і β -ізопропілакрилової кислот у газовій фазі, які в свою чергу розраховували за формулою:

$$\Delta_f H^\circ(g) = \Delta_f H^\circ(\text{рід}) + \Delta_v H,$$

де $\Delta_f H^\circ(g)$ – ентальпія утворення речовин в газовій фазі; $\Delta_f H^\circ(\text{рід})$ – ентальпія утворення речовин в рідкій фазі; $\Delta_v H$ – ентальпія випаровування речовин.

У схемі Бенсона прийнято, що величини групових внесків $\text{CH}_3-(C_d)$, $\text{CH}_3-(C)$, $\text{CH}_3-(O)$ є тотожними.

Результати розрахунку величини групового внеску $(C_d)=\text{CH}-(CO)$ за наведеною формулою та порівняння експериментальних і розрахованих за допомогою цього інкременту величин ентальпій утворення досліджених естерів ненасичених кислот, β -метилакролеїну та акрилової і β -ізопропілакрилової кислот у газоподібному стані наведені в табл. 2.

Оскільки значення визначеного нами із експериментальних даних групового внеску $(C_d)=\text{CH}-(CO)$ близьке до поданого у розрахунковій схемі Бенсона, то для обчислення ентальпій утворення газоподібних естерів, альдегідів і кислот акрилового ряду можна застосовувати значення інкременту, наведене у базовій схемі. Це зайвий раз підтверджує надійність цього групового внеску, тобто його статистичну обґрунтованість.

Застосувавши результати ранніх робіт [4, 5, 6, 7,] фон Вартенберга і Шьонберга, наведених у літературному огляді, ми одержали суттєво інше значення групового внеску $(C_d)=\text{CH}-(CO)$, яке становить $20,6 \pm 2,2$ кДж/моль. Його величина значно відрізняється від запропонованої у схемі Бенсона, тому рекомендованою для розрахунків. Відмінність величин групового внеску можна пояснити недосконалістю використаних авторами ранніх робіт методик, недостатньою чистотою дослідних зразків, що привело до виникнення систематичної похибки вимірювань, яка становить приблизно ± 12 кДж/моль.

Таблиця 2

**Порівняння експериментальних і розрахованих значень
ентальпії утворення досліджених газоподібних естерів, альдегідів і кислот**

Речовина	$-\Delta_f H^\circ_{298 \text{ екс}},$ кДж/моль	$X_1,$ кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ_{298 \text{ розр}},$ кДж/моль
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	$361,2 \pm 3,6$	35,03	361,6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$423,0 \pm 5,8$	29,49	417,9
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	$433,5 \pm 2,6$	34,12	433,0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$435,9 \pm 3,3$	37,32	438,6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$448,5 \pm 5,8$	33,42	447,3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$451,9 \pm 4,0$	41,98	459,3
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$337,4 \pm 5,9$	—	253,8
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	$109,7 \pm 4,5$ [67]	29,16	104,3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$331,4 \pm 1,8$ [68]	34,87	331,7
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	$411,3 \pm 2,0$ [68]	35,75	412,5
Середнє значення			$34,6 \pm 31,0$

Щодо алілкротонату, то для нього характерне виникнення у структурі молекули стабілізації, енергія якої становить $-83,6$ кДж/моль. Енергія стабілізації визначалась як різниця експериментального і розрахованого значень ентальпії утворення в газоподібному стані.

Груповий внесок $(C_d)=C(C)-(CO)$ визначався із експериментальних значень ентальпії утворення α -метил-, α -етилакролеїну, α -метил-, α -етилакрилової кислоти та метилметакрилату у газовій фазі. Результати розрахунку цього інкременту і порівняння експериментальних та розрахункових значень ентальпії утворення перелічених вище сполук наведені в табл. 3.

Оскільки експериментальні дані добре узгоджуються з розрахованими величинами, то схема Бенсона може бути рекомендована для розрахунку ентальпії утворення сполук акрилового ряду в газовій фазі.

У схемі Бенсона присутні всі групові внески, необхідні для розрахунку ентальпії утворення газоподібних β -пропіолактонів. Використані інкременти наведені в табл. 4.

Таблиця 3

**Результати визначення невідомого групового внеску $(C_d)=C(C)-(CO)$
та експериментальні і розрахункові значення ентальпії утворення
газоподібних сполук, кДж/моль**

Речовина	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ екс	X_2	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ розр
$CH_2=C(CH_3)-CHO$	$106,0 \pm 1,6$	42,61	109,5
$CH_2=C(C_2H_5)-CHO$	$133,5 \pm 2,0$	35,03	129,4
$CH_2=C(CH_3)-COOH$	$366,8 \pm 2,2$	41,64	369,3
$CH_2=C(C_2H_5)-COOH$	$392,1 \pm 2,7$	36,26	389,3
$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	331,0 [9]	40,11	332,0
Середнє значення		$39,1 \pm 4,1$	

Оскільки подана у схемі Бенсона поправка на 4-членний цикл не враховує наявність гетероатомів, нами визначалась її величина для лактонного циклу з використанням експериментальних значень ентальпії утворення пропіолактонів у газовій фазі.

Результати обчислення величини напруження 4-членного гетероциклу (Δ_4) в β -пропіолактонах наведені в табл. 5.

Таблиця 4

**Величини групових внесків в ентальпію утворення
газоподібних β -пропіолактонів**

Тип групи	X_i , кДж/моль	Тип групи	X_i , кДж/моль
$H_3-(C)$	-42,17	$(C)_3C-(O)$	-27,61
$(C)-CH_2-(O)$	-35,56	$(C)-CH_2-(CO)$	-20,92
$(C)_2CH-(O)$	-29,29	$(C)-CO-O-(C)$	-312,54
Δ_4	107,53		

Результати обчислення напруження 4-членного гетероциклу в β -пропіолактонах наведені в табл. 5.

Таблиця 5

**Експериментальні значення ентальпії утворення газоподібних лактонів
та поправка на 4-членний гетероцикл, кДж/моль**

Речовина	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ екс	Δ_4
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	287,0 $\pm$ 1,2 [63,64]	82,02
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	330,2 $\pm$ 1,9 [63,64]	74,72
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{---O---} \end{array}$	374,4 $\pm$ 3,0	71,01

Отже, середнє значення поправки на 4-членний гетероцикл $\Delta_{4\text{сер}}$ становить 75,9 $\pm$ 13,9 кДж/моль і може бути запропоноване до адитивної базової схеми [1].

1. Benson S.W., Buss J.H. Additivity Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с. 2. Rules for the estimation of molecular properties// J. Chem. Phys. – 1958. – Vol.29. – P. 546–572. 3. Cox I.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. – N.Y., L.: Acad. Press., 1970. – 643 p. 4. von Wartenberg H. and Schutte R. Enthalpy of formation of methyl methacrylate // Anorg. Allg. Chem. – 1933. – Vol.211. – P. 222–226. 5. Schjanberg E. The heats of combustion and refraction data ethyl β -vinylacrylate // Z. Phys. Chem. – 1938. – A181. – P. 430. 6. Schjanberg E. The heats of combustion and refraction data of several crotonic acid esters // Z. Physic. Chem. – 1936. – A175. – P. 342–346. 7. Schjanberg E. The heats of combustion and refraction data of ethyl esters of pentene acids // Svensk. Kem. Tidn. – 1938. – Vol.50. – P. 102.