УДК 541.11

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

АНАЛІЗ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕЯКИХ КИСНЕВМІСНИХ СПОЛУК

© Галатин І.З., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Раєвський Ю.А., 2003

На основі експериментальних і літературних даних визначені невідомі інкременти зв’язків в кисневмісних сполуках.

On the base of experimental and literature dates the increments of the bonds in oxygen contents compounds have been determined.

Постановка проблеми. Розробка сучасних технологічних процесів, пов’язаних із хімічними і фазовими перетвореннями речовин, вимагає здійснення термодинамічного аналізу. За його допомогою можливе встановлення оптимальних умов промислового синтезу і очищення технічно важливих речовин, а також визначення реакційної здатності сполук і механізму реакції.

Детальний аналіз термодинамічних характеристик багатьох органічних сполук, які подібні за будовою чи становлять гомологічні ряди, дозволив створити методи розрахунку термохімічних констант цих речовин. Це дало можливість застосовувати їх до інших класів сполук, що синтезуються. Ці розрахункові методи, базуючись на використанні широкого експериментального матеріалу, поділяються на дві групи: методи непрямого та методи прямого (безпосереднього) порівняння.

Нами були використані методи непрямого порівняння, а саме – адитивні схеми, які застосовуються для розрахунку ентальпій утворення сполук у рідкому стані.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі проведений аналіз термодинамічних характеристик не тільки досліджених нами естерів, але й ненасичених альдегідів, кислот, естерів акрилового ряду та β-пропіолактонів, одержаних у роботах інших авторів [1—12].

Оскільки літературні дані часто ненадійні, бо не дають достатньої інформації про чистоту дослідних зразків, методику проведення експериментів і оброблення їх результатів, нерідко виникає проблема статистичної неузгодженості, тобто розрізненості ентальпійних характеристик та визначених із них групових внесків.

Мета роботи. Створення експериментальними та розрахунковими методами бази прецизійних фундаментальних термодинамічних характеристик для низки кисневмісних сполук.

Для усунення статистичної неузгодженості ентальпійних характеристик були застосовані обчислення для встановлення статистичної розбіжності [13] величин групових внесків, отриманих з експериментальних даних, наведених нами і авторами статей [1—10].

Спочатку встановлювали критерій розподілу Фішера F, який дозволяє при заданому рівні значимості $\beta = 0{,}05$ (ймовірність довіри $\alpha = 0{,}95$) визначити, чи відмінність двох дисперсій випадкова або значуща. Але якщо порівняння вибіркових дисперсій S_A^2 і S_B^2 за допомогою критерію Фішера показало їх однорідність, оцінкою обох величин S_A і S_B може

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

служити середньозважене стандартне відхиленння. Тоді можна оцінити значимість розходження середніх величин інкрементів при заданій ймовірності довіри, визначивши критерій Стьюдента для об'єднаної виборки і порівнявши його з табличним значенням для відомої кількості ступенів свободи f.

Ентальпія утворення речовин у рідкому стані є важливою термодинамічною константою. Вона характеризує будову речовини, її міжмолекулярні та внутрішньомолекулярні зв'язки.

Для розрахунку ентальпій утворення алкілакролеїнів, акрилових кислот і естерів акрилового ряду в рідкому стані нами була прийнята схема А.Н. Кізіна і П.Л. Дворкіна [14]. У базовій схемі [14] відсутні такі групові внески, як $(C_д)$–CO–O–(C), $(C_д)$–CHO, $(C_д)$–CO–O–(H), $(C_д)$=C(C)–(CO).

Їх визначали, використовуючи експериментально отримані (методом бомбової калориметрії) ентальпії утворення алкілакролеїнів [9], α- і β-алкілакрилових кислот [10] та естерів кротонової та β-метилкротонової кислот у рідкому стані, що були визначені авторами цієї роботи.

Для знаходження невідомих групових внесків, перерахованих вище, використовували інкременти з базової розрахункової схеми [14], величини яких наведені в табл. 1. Величина групового внеску (O)–CH_2–$(C_д)$ в ентальпію утворення алілкротонату прийнята середньою між значеннями групових внесків /(O)–CH_2–(C) та (O)–CH_2–(O) через відсутність необхідних експериментальних даних.

Таблиця 1

Групові внески для розрахунку ентальпій утворення рідких альдегідів, кислот та естерів акрилового ряду

Тип групи	X_i, кДж/моль	Тип групи	X_i, кДж/моль
CH_3–(C)	–49,37	(C)–CH_2–(C)	–25,23
$(C)_2C=(C_д)$	43,30	$(C)_2CH$–(O)	–26,65
$(C)_3C$–$(C_д)$	8,62	$(C)_2CH$–(C)	–5,48
$(C_д)$=CH–(CO)	31,34	$(C)_2CH$–$(C_д)$	–5,48
(O)–CH_2–(C)	–38,58	$CH_2=(C_д)$	19,29
$(C_д)$=CH–(C)	32,22	(O)–CH_2–$(C_д)$	–54,21
(C)–CH_2–$(C_д)$	–25,23		

Результати визначення невідомого групового внеску $(C_д)$–CO–O–(C) в ентальпію утворення рідких естерів кротонової і β-метилкротонової кислот, досліджених нами, та порівняння експериментальних і розрахункових значень ентальпій утворення цих естерів наведені в табл. 2. Величина даного групового внеску, отримана з експериментальних значень ентальпії утворення рідких естерів ненасичених кислот [1,6—8], в свою чергу, подана в табл. 3. Величина групового внеску $(C_д)$–CO–O–(C) розраховувалась за формулою:

$$X_1 = \Delta_f H^\circ_{екс} - \Sigma X_i,$$

де $\Delta_f H^\circ_{екс}$ — експериментальні значення стандартних ентальпій утворення рідких естерів при 298 К, кДж/моль; ΣX_i — сума відомих величин групових внесків в ентальпію утворення кожного з об'єктів дослідження, кДж/моль.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Таблиця 2

Результати визначення групового внеску ($C_д$)–CO–O–(C) та експериментальні і розрахункові значення ентальпій утворення рідких естерів, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_f H^\circ_{298\ екс}$	$-X_1$	$-\Delta_f H^\circ_{298\ розр}$
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COOCH_3$	397,6±3,6	324,13	396,9
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COO(CH_2)_2CH_3$	464,1±5,8	326,82	460,7
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COOCH(CH_3)_2$	475,9±2,6	326,41	472,9
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COO(CH_2)_3CH_3$	480,9±3,3	318,39	485,9
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COOCH_2CH(CH_3)_2$	493,9±5,8	327,00	490,3
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COO(CH_2)_4CH_3$	505,6±4,0	317,86	511,1
$CH_3{–}CH{=}CH{—}COOCH_2{–}CH{=}CH_2$	372,4±5,9	—	315,3
Середнє значення 323,4±4,4			

Таблиця 3

Результати визначення групового внеску ($C_д$)–CO–O–(C) з літературних джерел, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_f H^\circ_{298\ екс}$	$-X_1'$
$(CH_3)_2C{=}CH{—}COOCH_3$	418,8 [1]	345,33
$CH_3{—}CH{=}CHCOOCH_3$	382,8±1,7 [6]	347,62
$CH_3{—}CH{=}CHCOOCH_2CH_3$	420,1±2,1 [6]	346,34
$CH_3{—}CH{=}CHCOO(CH_2)_2CH_3$	443,1±2,5 [6]	344,11
$CH_3{—}CH{=}CHCOOCH(CH_3)_2$	456,9±2,5 [6]	345,70
$CH_3{—}CH{=}CHCOO(CH_2)_3CH_3$	467,8±2,9 [6]	343,58
$CH_3{—}CH{=}CHCOOCH_2CH(CH_3)_2$	474,0±2,9 [6]	345,39
$CH_3{—}CH{=}CHCOOCH(CH_3)CH_2\ CH_3$	474,5±1,7 [6]	338,07
$CH_3{—}CH{=}CHCOO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	500,8±2,9 [6]	346,96
$CH_3{—}CH_2{—}C{=}C(H){—}C(H){—}COOCH_2CH_3$	440,6±2,5 [7]	341,61
$CH_3{–}CH_2{–}C(H){=}C(H){–}COOCH_2CH_3$	442,2±3,3 [7]	343,21
$CH_3{—}CH_2{—}CH{=}CH{—}COO(CH_2)_2CH_3$	464,8±3,3 [8]	340,58
$CH_3{—}CH_2{—}CH{=}CH{—}COOCH(CH_3)_2$	478,6±3,3 [8]	342,17
$CH_3{—}CH_2{—}CH{=}CH{—}COO(CH_2)_3CH_3$	495,0±2,5 [8]	345,55
$CH_3{—}CH_2{—}CH{=}CH{—}COOCH_2CH(CH_3)_2$	506,7±2,5 [8]	352,86
$CH_3CH_2{—}CH{=}CH{—}COOCH(CH_3)CH_2CH_3$	510,4±2,1 [8]	348,74
Середнє значення 344,9±1,8		

Як видно з табл. 2, експериментальні і розраховані значення ентальпій утворення рідких естерів або збігаються у межах похибки експерименту (метиловий, пропіловий, ізобутиловий естери), або дещо відрізняються. Щодо алілового естеру кротонової кислоти, то експериментальне значення ентальпії утворення цієї сполуки відрізняється від

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

розрахункового на –57,1 кДж/моль. Це можна пояснити виникненням у структурі молекули сполуки напруження, яке зумовлене утворенням системи спряжень.

Дослідивши статистичну розрізненість цього інкременту згідно з наведеною схемою [13], встановили, що середні значення двох його виборок, наведених в табл. 2 і 3, значимо відрізняються, тому не можуть використовуватись для спільного статистичного оброблення.

Величина групового внеску ($C_д$)–CO–O–(C), отримана з літературних джерел, не може бути використана для розрахунку ентальпії утворення рідких естерів ненасичених кислот акрилового ряду, оскільки зібрані в табл. 3 експериментальні значення ентальпії утворення не вважаються надійними через наявність причин, вказаних вище. Тому величина цього інкременту, рекомендована до адитивної схеми, прийнята –323,4 кДж/моль. Для порівняння необхідно відзначити, що за базовою схемою [14] внесок функціональної групи –C(O)–O дорівнює –342,29 кДж/моль. Отже, доцільно застосовувати схему Кізіна—Дворкіна для розрахунку ентальпії утворення рідких естерів ненасичених кислот акрилового ряду. Груповий внесок ($C_д$)–CHO визначали з експериментального значення ентальпії утворення рідкого β-метилакролеїну CH_3–CH=CH–CHO [9] згідно з формулою (5.1). Інкремент (X_2) дорівнював –161,1±4,5 кДж/моль. Цей інкремент використали для одержання ще одного групового внеску ($C_д$) = C(C)–(CO), який характеризує α-метил- та α-етилакролеїн [9]

Інкремент ($C_д$)=C(C)–(CO) також визначали з експериментальних значень ентальпії утворення α-метилакрилової та α-етилакрилової кислот. Для цього попередньо знаходили невідомий внесок ($C_д$)–CO–O–(H), використовуючи експериментальні ентальпії утворення акрилової та β-ізопропілакрилової кислот [10]. Цей інкремент (X_3) становив –435,4±17,8 кДж/моль.

Значення групового внеску ($C_д$) = C(C)–(CO) (X_4) в ентальпію утворення рідких α-алкілакролеїнів, α-алкілакрилових кислот та їх естерів, а також експериментальні і розрахункові величини ентальпії утворення цих речовин наведені в табл. 4.

Експериментальні значення ентальпії утворення α-алкілакролеїнів та α-алкілакрилових кислот добре узгоджуються з результатами розрахунків за адитивною схемою (табл. 4). Щодо естерів, то існує розбіжність між експериментальними і розрахунковими величинами, зумовлене ненадійністю наведених у роботах [2, 4] ентальпійних даних. Тому схема Кізіна—Дворкіна може бути рекомендована для розрахунку ентальпії утворення алкілакролеїнів, алкілзаміщених акрилових кислот та їх естерів у рідкому стані.

Таблиця 4

Результати визначення інкременту ($C_д$)=C(C)–(CO) та експериментальні і розраховані значення ентальпії утворення рідких сполук, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_f H^\circ_{298\ екс}$	X_4	$-\Delta_f H^\circ_{298\ розр}$
CH_2=C(CH_3)–CHO	138,2±1,6	52,97	141,5
CH_2=C(C_2H_5)–CHO	170,3±2,0	46,10	166,7
CH_2=C(CH_3)–COOH	414,8±2,2	50,68	415,8
CH_2=C(C_2H_5)–COOH	445,4±2,7	45,31	441,0
CH_2=C(CH_3)–$COOCH_3$	371,1 [2]	31,75	353,1
CH_2=C($COOCH_3$)—C(CH_3)$_3$	421,3±8,4 [4]	71,67	443,3
Середнє значення 49,7±13,7			

Величини невідомих групових внесків в ентальпію утворення рідких альдегідів, кислот та естерів акрилового ряду зведені в табл. 5.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Таблиця 5

Значення інкрементів, рекомендовані до схеми Кізіна—Дворкіна

Тип групи	X_i, кДж/моль
$(C_д)$–CO–O–(C)	–323,4±4,4
$(C_д)$–CHO	–161,1±4,5
$(C_д)$–CO–O–(H)	–435,4±17,8
$(C_д)$=C(C)–(CO)	49,7±13,7

Окремо зупинимося на розрахунку ентальпії утворення рідких β-пропіолактонів, які є вихідними речовинами для одержання β-алкілакрилових кислот та їх естерів, які були об’єктами нашого дослідження.

Для обчислення ентальпії утворення β-пропіолактону, β-метил-, β-етил-, β-пропіл-пропіолактону [11] і β, β′-диметилпропіолактону використовували групові внески з базової схеми [14], значення яких наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Групові внески для розрахунку ентальпії утворення рідких лактонів

Тип групи	X_i, кДж/моль	Тип групи	X_i, кДж/моль
CH_3–(C)	–49,37	$(C)_2CH$–(O)	–26,65
(C)–CH_2–(CO)	–24,31	(C)–CH_2–(C)	–25,23
(C)–CH_2–(O)	–38,58	$(C)_3C$–(O)	–20,29
(C)–CO–O–(C)	–342,29	δ_4	95,77

Оскільки поправка на 4-членний цикл у схемі Кізіна—Дворкіна не враховує наявність гетероатомів, тобто потребує уточнення у кожному конкретному випадку з використанням експериментальних даних, нами визначалась величина цієї поправки для лактонного циклу зокрема. Результати обчислення напруження 4-членного гетероциклу в β-пропіолактонах (δ_4) наведені в табл. 7. Визначення напруження циклу проводилось з використанням експериментальних ентальпій утворення рідких лактонів.

Таблиця 7

Експериментальні значення ентальпії утворення лактонів та поправка на цикл, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_f H^\circ_{298\ екс}$	δ_4
H_2C–CH_2–C=O └— O —┘	333,2±1,2	71,98
CH_3–CH–CH_2–C=O └— O —┘	378,4±1,9	64,22
C_2H_5–CH–CH_2–C=O └— O —┘	415,4±2,5	52,45
C_3H_7–CH–CH_2–C=O └— O —┘	452,6±1,6	40,48
$(CH_3)_2C$–CH_2–C=O └— O —┘	424,2±3,0	61,43

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Як видно з табл. 7, значення поправки на 4-членний гетероцикл залежить від природи замісників в β-положенні відносно карбонільної групи, що необхідно враховувати при обрахунках ентальпій утворення лактонів за адитивною схемою.

Визначення напруження циклу проводилось з використанням експериментальних ентальпій утворення рідких лактонів.

Як видно з табл. 7, значення поправки на 4-членний гетероцикл залежить від природи замісників в β-положенні відносно карбонільної групи, що необхідно враховувати при обрахунках ентальпій утворення лактонів за адитивною схемою.

Висновки. Одержані термохімічні величини індивідуальних речовин можуть бути використані як складова частина при створенні Державного банку даних термодинамічних властивостей органічних сполук чи укладанні відповідних довідників і як термодинамічна база при оптимізації існуючих та розробці нових високоефективних технологій цілеспрямованого синтезу нових сполук із заданими властивостями.

1. Kharasch M.S. The heats of combustion of organic compounds // J. Res. Natl. Bur. Std. — 1929. — № 2. — P. 359—430. 2. von Wartenberg H. and Schutte R. Enthalpy of formation of methyl methacrylate // Anorg. Allg. Chem. — 1933. — Vol. 211. — P. 222—226. 3. Vilcu R., Perisanu S., Ciocazanu I. Les chaleurs de formation en etat re gas ideal de quelques substances contenant C, H et O // 4eme Conf. Int. Thermodyn. Chim. — Montpellier. — 1975. — Vol. 1. — P. 105—112. 4. Crawford J.W.C. and Swift S.D. The polymerizability of methyl α-tret-butylacrylate // J. Chem. Society. — 1952. — P. 1220—1223. 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. Tidr. — 1938. — Vol. 50. — P. 102. 8. Schjanberg E. The heats of combustion and refraction data of various esters of pentene acids // Z. Physic. Chem. — 1937. — A178. — P. 274—281. 9. Брановицкая С.В., Медведев Р.В., Фиалков Ю.Л. Вычислительная математика в химии и химической технологии. — К.: Вища школа, 1986. — 216 с. 10. Сергеєв В.В. Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина-пара в розчинах акрилових сполук: Дис… канд. хім. наук: 02.00.04. — Львів, 1998. — 152 с. 11. Кочубей В.В. Термодинамічні властивості α- і β-алкілзаміщених акрилових кислот: Дис... канд. хім. наук: 02.00.04. — Львів, 1993. — 169 с. 12. Kachurina N.S., Van-Chin-Sian Yu.Ya., Dmitriew Yu.G., Kotovich K.Z. Thermochemistry of vaporization of some organic oxygen containing cyclic compounds // Abstracts of International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics. — Moscow. — 1991. — P. 112. 13.Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984. — 168 с. 14. Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидком состоянии // Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1986. — В. 2. — С. 372—374.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua