

Васильев А. О. (ДонНУЭТ), Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ. ТЕПЛОЕМКОСТИ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Рассмотрена возможность применения ранее разработанной модели описания термодинамических характеристик монозамещенных углеводородов на основе квантовохимической теории возмущений для описания их молярной теплоемкости. Рассмотрены основные факторы, влияющие на точность описания экспериментальных данных.

В работах [1, 2] была изучена возможность применения квантовохимической теории возмущений для описания энтальпий образования монозамещенных углеводородов в рамках различных полуэмпирических методов (MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3). В [2] на примере алканзамещения показана возможность описания энтальпий образования замещенных углеводородов как в стандартном состоянии, так и в широком диапазоне температур. Обращая внимание на связь между энтальпией образования молекулы и ее молярной теплоемкостью, предполагаем возможность описания зависимости теплоемкости при замещении с помощью линейной регрессии вида:

$$C_f = C_f^\circ + q_i^H A_R + \pi_{ij}^H B_R + D_R, \quad (1)$$

где q_i^H и π_{ij}^H — остаточные заряды и самополяризуемости замещаемого атома водорода в незамещенной молекуле; $C_f - C_f^\circ$ — изменение теплоемкости молекулы при замещении атома водорода заместителем R; A_R и B_R — параметры, характеризующие возмущение, вносимое атомом или молекулой заместителя; D_R — аддитивная постоянная заместителя, описывающая эффекты, связанные с заместителем и его природой.

Данный подход позволяет на основе двух параметров и трех коэффициентов описать изменение молярной теплоемкости углеводородов различных классов соединений в стандартных условиях при замещении функциональными группами различной природы. Следует заметить, что основным недостатком этого подхода, как и прежде [1], остается необходимость наличия самосогласованных экспериментальных данных (измеренных в одинаковых условиях для всех соединений выборки).

Для анализа были взяты те же самые заместители, что и в работах [1, 2]. В таблице 1 для каждого заместителя указаны: значащие коэффициенты регрессии, в скобках — количество точек, по которым проводился анализ, и основные характеристики линейной регрессии: коэффициент корреляции R и среднеквадратичное отклонение S. Знаком «*» отмечены незначимые члены регрессии. Для галогензамещения приведены коэффициенты только для методов MNDO, AM1 и PM3, т.к. в методе MINDO/3 все члены регрессии незначимы. Это связано с небольшим объемом выборки.

Для заместителей NH₂ методы AM1 и MNDO не дают возможности описать имеющуюся в наличии выборку экспериментальных данных. Наиболее вероятной причиной является малый объем выборки. Аналогичная ситуация и с заместителем NO₂ описания которого возможно только в методе MINDO/3. В таблице 2 в качестве иллюстрации приведен расчет для пяти молекул каждого

класса с заместителями различной природы. В качестве экспериментальных данных взяты данные, приведенные в [3], для бромзамещения в круглых скобках указаны значения взятые из [8].

Таблица 1. Параметры линейной регрессии для различных заместителей

| Заместитель | Метод расчета | A_R | $B_R, 10^4$ | D_R | R | $S, \text{ Дж/мольК}$ |
|------------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|------|-----------------------|
| CH ₃ (28) | MINDO/3 | -21,86±11,93 | 5,08±0,09 | * | 0,68 | 1,68 |
| | MNDO | 58,12±32,49 | 14,28±4,67 | -44,40±22,12 | 0,69 | 1,71 |
| | AM1 | 76,48±41,88 | 14,89±5,09 | -56,97±28,48 | 0,69 | 1,70 |
| | PM3 | 74,55±40,00 | 15,10±5,24 | -57,48±28,51 | 0,67 | 1,75 |
| C ₂ H ₅ (24) | MINDO/3 | -61,01±6,03 | * | 44,30±0,21 | 0,91 | 0,86 |
| | MNDO | 19,03±6,07 | 9,68±0,05 | * | 0,86 | 1,04 |
| | AM1 | 19,85±6,01 | 8,88±0,11 | * | 0,86 | 1,04 |
| | PM3 | 18,77±6,18 | 8,78±0,07 | * | 0,85 | 1,08 |
| C ₃ H ₇ (22) | MINDO/3 | * | 7,63±0,98 | 34,94±4,31 | 0,87 | 0,87 |
| | MNDO | 66,68±5,91 | 14,57±0,05 | * | 0,82 | 1,01 |
| | AM1 | 67,17±5,74 | 12,79±0,10 | * | 0,82 | 0,99 |
| | PM3 | 64,89±5,94 | 12,9±0,07 | * | 0,80 | 1,04 |
| OH(21) | MINDO/3 | 435,72±21,84 | 46,03±2,07 | -179,81±8,77 | 0,98 | 0,41 |
| | MNDO | 184,01±7,72 | 8,64±1,37 | -26,90±6,47 | 0,99 | 0,26 |
| | AM1 | 247,37±10,46 | 14,44±1,51 | -76,94±8,24 | 0,99 | 0,27 |
| | PM3 | 96,22±8,80 | -7,36±1,00 | 47,22±5,02 | 0,94 | 0,76 |
| Cl(8) | MNDO | 71,39±26,77 | 2,33±0,15 | * | 0,68 | 1,82 |
| | AM1 | 72,21±27,64 | 1,12±0,49 | * | 0,67 | 1,84 |
| | PM3 | 73,18±25,76 | 1,54±0,29 | * | 0,70 | 1,76 |
| Br(9) | MNDO | 116,32±47,37 | 16,91±6,70 | -67,19±31,79 | 0,72 | 1,31 |
| | AM1 | 154,10±56,61 | 19,16±6,86 | -94,41±38,57 | 0,75 | 1,24 |
| | PM3 | 130,43±54,91 | 17,09±7,05 | -80,37±38,55 | 0,70 | 1,44 |
| SH(20) | MINDO/3 | 154,44±11,84 | * | 24,42±0,26 | 0,95 | 0,18 |
| | MNDO | -279,86±55,16 | -59,48±10,43 | 300,61±49,01 | 0,96 | 0,16 |
| | AM1 | * | -6,20±0,67 | 51,84±3,31 | 0,91 | 0,24 |
| | PM3 | * | -6,00±0,65 | 51,74±3,31 | 0,91 | 0,24 |

Таблица 2. Молярная теплоемкость монозамещенных углеводородов

| Незамещ. молекула | R= | C ₃ H ₇ | | i-C ₃ H ₇ | | Br | | OH | |
|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|--------|-----------------|---------|--------|
| | Метод расчета | Расчет | Эксп. | Расчет | Эксп. | Расчет | Эксп. | Расчет | Эксп. |
| C ₂ H ₂ | MINDO/3 | 106,67 | 106,69 | 108,20 | 104,68 | 52,5 | (55,7) | 80,12 | - |
| | MNDO | 107,16 | | 107,05 | | 61,45 | | 76,83 | |
| | AM1 | 107,35 | | 107,12 | | 61,56 | | 75,95 | |
| | PM3 | 107,22 | | 106,89 | | 61,82 | | 80,82 | |
| C ₂ H ₄ | MINDO/3 | 111,73 | 109,58 | 111,69 | 118,62 | 57,00 | 55,48 (55,5) | 67,54 | - |
| | MNDO | 111,55 | | 111,61 | | 57,70 | | 62,69 | |
| | AM1 | 111,41 | | 111,77 | | 57,58 | | 61,87 | |
| | PM3 | 112,08 | | 111,83 | | 57,66 | | 61,83 | |
| C ₆ H ₆ | MINDO/3 | 150,55 | 152,34 | 150,38 | 151,71 | 95,38 | 97,7 | 103,31 | 103,55 |
| | MNDO | 149,52 | | 148,89 | | 96,51 | | 103,55 | |
| | AM1 | 149,45 | | 148,91 | | 96,51 | | 103,54 | |
| | PM3 | 149,58 | | 148,77 | | 96,70 | | 103,76 | |
| C ₃ H ₈ -1 | MINDO/3 | 142,11 | 143,09 | 142,81 | 144,18 | 85,84 | 86,44 | 86,66 | 87,11 |
| | MNDO | 141,97 | | 143,58 | | 86,00 | | 86,18 | |
| | AM1 | 142,04 | | 143,47 | | 86,15 | | 86,08 | |
| | PM3 | 142,08 | | 143,60 | | 86,04 | | 86,44 | |
| C ₄ H ₁₀ -2 | MINDO/3 | 171,17 | - | 167,41 | 165,98 | 112,23 | 110,79 | 113,078 | 113,3 |
| | MNDO | 167,98 | | 167,03 | | 110,73 | | 112,94 | |
| | AM1 | 167,64 | | 167,10 | | 110,58 | | 113,08 | |
| | PM3 | 167,53 | | 166,99 | | 110,69 | | 111,12 | |

Как и при расчете энтальпий образования монозамещенных углеводородов, в выборки производные метана не включались. При расчете энтальпий образования замещенных углеводородов в работе [1], было показано, что при замещении атома водорода на OH или SH группы возможны таутомерные превращения. Поэтому в выборки для этих заместителей были включены только производные алканов и бензола. Но в качестве иллюстрации в таблице 2 приведены расчетные значения молярной теплоемкости для C_2H_5OH и $C_2H_5ONH_2$.

По результатам вычислений видно, что точность описания молярной теплоемкости замещенных углеводородов несколько ниже, чем точность описания энтальпий образования, которая соизмерима с точностью эксперимента. Этот факт можно объяснить как качеством выборки экспериментальных данных, так и нелинейностью связи между энтальпией образования и молярной теплоемкостью, а в основе модели, как и раньше, лежит разложение полной энергии по малому параметру.

Рассмотрим теплоемкость газа на основе статистической механики [3, 4]. Теплоемкость идеального газа при постоянном давлении в приближении аддитивности отдельных составляющих энергии частиц можно представить в виде

$$C_p = C_{tr} + C_{or} + C_{ir} + C_{vib} + R, \quad (2)$$

где C_{tr} — теплоемкость поступательного движения, C_{or} — теплоемкость вращательного движения, C_{ir} — теплоемкость внутреннего вращения, C_{vib} — теплоемкость колебательного движения. В кинетической теории на каждую степень свободы 1 моля газа приходится энергия $RT/2$. Для многоатомной молекулы

$$C_{tr} = C_{or} = 1,5R. \quad (3)$$

При отсутствии потенциального вращения барьера каждой степени свободы внутреннего вращения соответствует теплоемкости

$$C_{ir} = 0,5R, \quad (4)$$

$$C_{vib} = \sum C_{vi}, \quad (5)$$

где C_{vi} — теплоемкость колебательного движения частоты ν_i , а суммирование ведется от 1 до $3N-6-\tau$, где N — число атомов в молекуле, τ — число свободно вращающихся групп. Изменение теплоемкости при замещении имеет вид:

$$\Delta C_p = (m-n) \frac{R}{2} + \sum_{i=1}^{3(N_s-N)} C_{vi} - \sum_{j=1}^{m-n} C_{vj} + C_{vMR} - C_{vMH}. \quad (6)$$

Второе слагаемое в (6) зависит только от природы заместителя и не связано с зарядами и поляризуемостями системы, а в регрессионные уравнения входит в виде свободного члена. Слагаемое $C_{vMR} - C_{vMH}$ описывает изменение теплоемкости колебательного движения связи остов – водород по месту присоединения заместителя. Это слагаемое связано с параметрами модели и описывается регрессионными уравнениями.

Слагаемое $(m-n) \frac{R}{2} + \sum_{i=1}^{3(N_s-N)} C_{vi}$ описывает изменение теплоемкости при

изменении вида колебаний (свободное вращение – крутильные колебания или наоборот) при замещении. Эта величина зависит как от температуры, так и от изменения внутренних параметров системы, и, каким-то образом, учитывается в коэффициентах регрессионных уравнений и определяет остаточную погрешность описания молярной теплоемкости замещенных углеводородов на основе линейной регрессии. Учет этих факторов приведет к усложнению модели и трудоемким вычислениям при условии наличия необходимых данных.

Таким образом, предлагаемая модель позволяет описывать молярные теплоемкости монозамещенных углеводородов в стандартном состоянии. Следует помнить, однако, что проводить вычисления следует в рамках выборки экспериментальных данных измеренных в одинаковых условиях.

Литература

1. **Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б.** Теория возмущений в термодинамических расчетах. Энтальпии образования монозамещенных углеводородов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2007. — Вип. 199(9). — С. 27–34.
2. **Высоцкий Ю.Б., Васильев А.О.** Теория возмущений в термодинамических расчетах. Температурная зависимость энтальпии образования монозамещенных углеводородов. I Алканзамещение // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки, 2007. — Вип. 2. — С. 234–238.
3. **Stull D.R., Westrum E.F.Jr., Sinke G.C.** The chemical thermodynamics of organic compounds. N.-Y., John Wiley&Sons 1969. — 536 p.
4. **Татевский В.М.** Строение молекул. — М.:Химия, 1977. — 512 с.
5. **Киреев В.А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.:Химия, 1975. — 535 с.
6. **Bensan S.W.** Thermochemical kinetics. N.-Y., John Wiley&Sons 1976. — 498 p.
7. **Рид Р., Праусниц Д., Дервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
8. **STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CHEMICAL SUBSTANCES.** CRC PRESS LL, 2000. — 57 p.

О Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б., 2008

УДК 532.781-785-548.1

Александров В.Д., Соболев О.В., Самойлова Е.Э., Щebetовская Н.В.
(Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

АНАЛИЗ ПУТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПЕНТАГИДРАТА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ СОБСТВЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ

На основании результатов термографирования и диаграммы состояния вода $\frac{3}{4}$ тиосульфат натрия выявлены параметры синтеза кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из собственной кристаллизационной воды. Установлены пути кристаллизации разного типа и дана методика расчета активностей молекул H_2O и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в переохлажденной жидкости.

Пентагидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТСН-5) является одним из распространенных материалов, аккумулирующих теплоту (ТАМ) на основе фазовых превращений плавление — кристаллизация [1–9] в интервале температур от -12 до +48°C. Для эффективного использования ТСН-5 в качестве ТАМ необходима всеобъемлющая информация о влиянии различных факторов на параметры кристаллизации. Несмотря на то, что кристаллизация