

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

УДК 541.11

І.З. Галатин, Ю.А. Раєвський, В.В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ЗНАЧЕННЯ ГРУПОВИХ ВНЕСКІВ, РЕКОМЕНДОВАНІ ДО АДИТИВНИХ СХЕМ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПОЛУК АКРИЛОВОГО РЯДУ

© Галатин І.З., Раєвський Ю.А., Кочубей В.В., 2000

Отримано значення групових внесків, які можуть використовуватись для розрахунку ентальпій утворення і випаровування сполук акрилового ряду.

The values of group increments were received that can be used for calculation of formation and evaporation enthalpies the acryls compounds.

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 Кізіна – Дворкіна [1]. У базовій схемі [1] відсутні величини таких групових внесків, як $(C_d)-CO-O-(C)$, $(C_d)-CHO$, $(C_d)-CO-O-(H)$, $(C_d)=C(C)-(CO)$.

Їх визначали, використовуючи експериментально отримані ентальпії утворення алкілакролеїнів [2], α - і β -алкілакрилових кислот [3] та естерів кротонової та β -метилкротонової кислот у рідкому стані. Величина кожного групового внеску розраховувалась за формулою

$$X_i = \Delta_f H_{екс}^{\circ} - \sum X_i, \quad (1)$$

де $\Delta_f H_{екс}^{\circ}$ – експериментальні значення стандартних ентальпій утворення рідких сполук при 298 К, кДж/моль; $\sum X_i$ – сума відомих величин групових внесків в ентальпію утворення кожного з об'єктів дослідження, кДж/моль.

Результати визначення невідомого групового внеску $(C_d)-CO-O-(C)$ в ентальпію утворення рідких естерів кротонової і β -метилкротонової кислот, досліджених нами, та порівняння експериментальних і розрахункових значень ентальпій утворення цих естерів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

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

Речовина	$-\Delta_f H_{298}^{\circ}$ екс	$-X_1$	$-\Delta_f H_{298}^{\circ}$ розр
$(CH_3)_2C=CH-COCH_3$	$397,6 \pm 3,6$	324,13	396,9
$(CH_3)_2C=CH-COO(CH_2)_2CH_3$	$464,1 \pm 5,8$	326,82	460,7
$(CH_3)_2C=CH-COOCH(CH_3)_2$	$475,9 \pm 2,6$	326,41	472,9
$(CH_3)_2C=CH-COO(CH_2)_3CH_3$	$480,9 \pm 3,3$	318,39	485,9
$(CH_3)_2C=CH-COOCH_2CH(CH_3)_2$	$493,9 \pm 5,8$	327,00	490,3
$(CH_3)_2C=CH-COO(CH_2)_4CH_3$	$505,6 \pm 4,0$	317,86	511,1
Середнє значення		323,4 \pm 4,4	

Величину групового внеску (C_д)–CHO визначали з експериментального значення ентальпії утворення рідкого β-метилакролеїну CH₃–CH=CH–CHO [2] згідно з наведеною формулою. Інкремент X₂ дорівнював $-161,1 \pm 4,5$ кДж/моль. Цей інкремент використали для одержання ще одного групового внеску (C_д)=C(C)–(CO), який характеризує α-метил- та α-етилакролеїн [2].

Величину інкременту (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 [3]. Величина цього інкременту X₃ становила $(435,4 \pm 17,8)$ кДж/моль.

Значення невідомого групового внеску (C_д)=C(C)–(CO) в ентальпію утворення рідких α-алкілакролеїнів, α-алкілакрилових кислот та їх естерів, а також експериментальні і розраховані величини ентальпії утворення цих речовин подані у табл. 2.

Таблиця 2

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

Речовина	$-\Delta_f H_{298}^{\circ}$ екс	X ₄	$-\Delta_f H_{298}^{\circ}$ розр
CH ₂ =C(CH ₃)–CHO	$138,2 \pm 1,6$	52,97	141,5
CH ₂ =C(C ₂ H ₅)–CHO	$170,3 \pm 2,0$	46,10	166,7
CH ₂ =C(CH ₃)–COOH	$414,8 \pm 2,2$	50,68	415,8
CH ₂ =C(C ₂ H ₅)–COOH	$445,4 \pm 2,7$	45,31	441,0
Середнє значення		48,76	

З табл. 2 видно, що експериментальні значення ентальпії утворення α-алкілакролеїнів та α-алкілакрилових кислот добре узгоджуються з результатами розрахунків за адитивною схемою.

Величини невідомих групових внесків в ентальпію утворення рідких альдегідів, кислот та естерів акрилового ряду зведені у табл. 3.

Таблиця 3

Інкременти, рекомендовані до схеми Кізіна–Дворкіна

Тип групи	X_i , кДж/моль
$(C_d)\text{--CO--O--(C)}$	$-323,4 \pm 4,4$
$(C_d)\text{--CHO}$	$-161,1 \pm 4,5$
$(C_d)\text{--CO--O--(H)}$	$-435,4 \pm 17,8$
$(C_d)\text{=C(C)--(CO)}$	$48,8 \pm 10,7$

У нашій роботі для розрахунку ентальпії випаровування ненасичених альдегідів, кислот та естерів використана схема Ю.О.Лебедева і Є.О.Мірошниченка [4]. Щодо символіки інкрементів у цій схемі, то спочатку записувався центральний атом (крім водню), а потім у дужках – його оточення. У базовій схемі [4] відсутні такі групові внески, як $\text{CO--(O)(C}_d\text{)+O--(CO)(C)}$, $\text{CO--(H)(C}_d\text{)}$, $\text{CO--(O)(C}_d\text{)+O--(CO)(H)}$, $\text{C}_d\text{--(C)(CO)}$. Для кращого візуального сприйняття записуватимемо надалі ці інкременти аналогічно до схеми Кізіна–Дворкіна.

Внески груп визначали за допомогою експериментальних значень ентальпії випаровування алкілакролеїнів [2], акрилових кислот [3] і естерів кротонової та β -метилкротонової кислоти, встановлених тензиметричним і калориметричним методами.

Величина кожного групового внеску розраховувалась за формулою

$$X_i = \Delta_v H_{\text{екс}} - \sum X_i, \quad (2)$$

де $\Delta_v H_{\text{екс}}$ – експериментальні значення ентальпій випаровування досліджуваних сполук, кДж/моль; $\sum X_i$ – сума відомих величин групових внесків в ентальпію випаровування кожного з об'єктів дослідження, кДж/моль.

Результати визначення групового внеску $(C_d)\text{--CO--O--(C)}$ в ентальпію випаровування досліджених нами естерів ненасичених кислот та порівняння експериментальних величин ентальпій випаровування з розрахованими за адитивною схемою подані у табл. 4.

Таблиця 4

**Результати визначення групового внеску $(C_d)\text{--CO--O--(C)}$
та експериментальні і розраховані величини ентальпій випаровування
досліджених естерів, кДж/моль**

Речовина	$\Delta_v H_{\text{екс}}$	X_1	$\Delta_v H_{\text{розн}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH--COOCH}_3$	$36,4 \pm 0,4$	10,20	34,8
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH--COO(CH}_2)_2\text{CH}_3$	$41,1 \pm 1,0$	7,00	42,7
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH--COOCH(CH}_3)_2$	$42,4 \pm 0,4$	10,85	40,1
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH--COO(CH}_2)_3\text{CH}_3$	$45,0 \pm 0,5$	6,16	47,4
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH--COOCH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	$45,4 \pm 0,3$	8,53	45,4
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH--COO(CH}_2)_4\text{CH}_3$	$53,7 \pm 1,1$	10,05	52,2
$\text{CH}_3\text{--CH=CH--COOCH}_2\text{--CH=CH}_2$	$35,0 \pm 0,4$	7,19	36,3
Середнє значення		$8,6 \pm 1,7$	

Як видно з табл. 4, експериментальні і розрахункові значення ентальпій випаровування естерів кротонової та β -метилкротонової кислот добре узгоджуються між собою, що свідчить про досить статистичну обґрунтованість визначеного інкременту.

Величину групового внеску $(C_d)\text{-CHO}$ визначали з експериментального значення ентальпії випаровування β -метилакролеїну за формулою (2). Значення X_2 становило $(20,1 \pm 1,9)$ кДж/моль.

Невідомий внесок групи $(C_d)\text{-CO-O-(H)}$ знаходили з експериментального значення ентальпії випаровування акрилової кислоти [3]. Таким чином, величина цього групового внеску X_3 дорівнювала $(42,8 \pm 3,7)$ кДж/моль.

Значення X_4 інкременту $(C_d)=C(C)\text{-(CO)}$, одержане з ентальпії випаровування α -метилакрилової кислоти, становило $(7,3 \pm 0,5)$ кДж/моль.

Таблиця 5

**Значення інкрементів, рекомендовані до схеми
Лебедева–Мірошниченка**

Тип групи	X_i , кДж/моль
$(C_d)\text{-CO-O-(C)}$	$8,6 \pm 1,7$
$(C_d)\text{-CHO}$	$20,1 \pm 1,9$
$(C_d)\text{-CO-O-(H)}$	$42,8 \pm 3,7$
$(C_d)=C(C)\text{-(CO)}$	$-7,3 \pm 0,5$

Визначені величини групових внесків в ентальпію випаровування рідких альдегідів, кислот та естерів акрилового ряду зведені у табл. 5.

1. Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидком состоянии. М., 1986.
2. Сергеев В.В. Термодинамічні властивості алкілакролеїнів та рівновага рідина–пара в розчинах акрилових сполук: Дис. ...канд. хім. наук. Львів, 1998. 152 с. Машинопис.
3. Кочубей В.В. Термодинамічні властивості α - і β -алкілзаміщених акрилових кислот: Дис. ...канд. хім. наук. Львів, 1993. 169 с. Машинопис.
4. Лебедев Ю.А., Мірошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М., 1981.