

Актуальность:

Одной из важных задач теоретической химии является определение свойств химических соединений на основании их молекулярной структуры. Для гликолей экспериментальных сведений по термодинамическим свойствам немного и поэтому установление связи между их строением и свойствами является актуальной задачей

Цель работы:

Установление количественных корреляций «свойство» гликолей.

Задачи:

1. Оценка состояния численных данных по термодинамическим свойствам двухатомных спиртов;
2. Подбор топологических индексов (ТИ) и построение расчётных схем;
3. Проведение численных расчетов;
4. Построение и анализ графических зависимостей.

При исследовании зависимостей $P=f(\text{ТИ})$ были выявлено уравнение, отвечающее наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования (в кДж/моль) [1] гликолей и ТИ

$$\Delta_f H^0_{(ж, 298\text{ К})} = -5,203 W + 84,126 p_4 + 33,421 p'_4 + 29,333 p''_4 - 401,532$$

МНК соответственно получены средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) 3,5 кДж/моль и максимальное отклонение (ε_{max}) $\pm 6,1$ кДж/моль.

В третьем приближении для гликолей получаем:

$$P_{C_n H_{2n+2} O_2} = p_1 b + p'_1 b' + p_2 \Gamma_{CC} + p'_2 \Gamma_{CO} + p''_2 \Gamma_{OO} + R \Delta_{CCC} + R' \Delta_{CCO} + R'' \Delta_{COO} + p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau_{CO} + p''_3 \tau_{OO} + p_4 \omega_{CC} + p'_4 \omega_{CO} + i$$

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнонезависимыми столбцами, то для энтальпии образования параметры Γ_{CO} , Γ_{OO} , Δ_{COO} и ω_{CO} пропадают, а параметры Δ_{CC} и Δ_{CO} были заменены на параметр $c = R \Delta_{CCC} + R' \Delta_{CCO}$, τ_{CC} и τ_{CO} – на параметр $d = p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau_{CO}$ и ω_{CO} , ω_{OO} были заменены на параметр $f = p_4 \omega_{CO} + p''_4 \omega_{OO}$. Для теплоёмкости параметры

Γ_{CC} , Γ_{OO} , Δ_{COO} , Δ_{CC} , τ_{CC} , τ_{OO} , ω_{CC} , ω_{OO} пропадают, а параметры b и b' были заменены на параметр $a = p_1 b + p'_1 b'$

Табл 1. Результаты расчета $\Delta_f H^0_{(ж, 298\text{ К})}$ гликолей в третьем приближении в жидкой фазе (в кДж/моль)

Значения параметров оценки	Параметр						
	a	b	Γ_{CC}	c	d	τ_{OO}	f
$\Delta_f H^0_{(ж, 298\text{ К})}$ и результаты расчёта	-388,537	-4,800	23,762	-23,900	-25,837	-103,500	-31,975
$ \bar{\varepsilon} $							0,6
ε_{max}							1,6

Таблица 2. Результаты расчета $C^0_{p(ж, 298\text{ К})}$ гликолей в третьем приближении в жидкой фазе (в Дж/мольК)

Значения параметров оценки $C^0_{p(ж, 298\text{ К})}$ и результаты расчёта	Параметр			
	a	Γ_{CO}	τ_{OO}	ω_{CO}
	118,236	-101,964	13,355	-106,191
$ \bar{\varepsilon} $				2,1
ε_{max}				$\pm 3,0$

Таблица 3. Некоторые ТИ используемые для построения уравнений и графических зависимостей

Молекула	W	W'	J	H	p_3	p'_3	p''_3	p'_4
HOCH ₂ CH ₂ OH	9	15	2,257	21,38	0	0	1	0
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	17	30	2,808	22,59	0	1	1	0
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	19	41	2,384	22,81	0	2	0	0
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ OH	30	69	2,228	40,57	1	2	0	1
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	33	91	2,479	21,21	1	2	0	2
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	27	55	3,235	23,13	1	2	1	0
(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ OH	26	51	4,139	41,18	0	2	1	0
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	54	176	2,552	21,76	2	2	0	2

Список литературы

1. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 20.12.21).

Полезны графические зависимости свойств веществ в рядах сходных молекул от степени замещения l (числа замещающих групп атомов). Обсуждаемые зависимости служат ценным дополнением к расчетно-аналитическому исследованию.

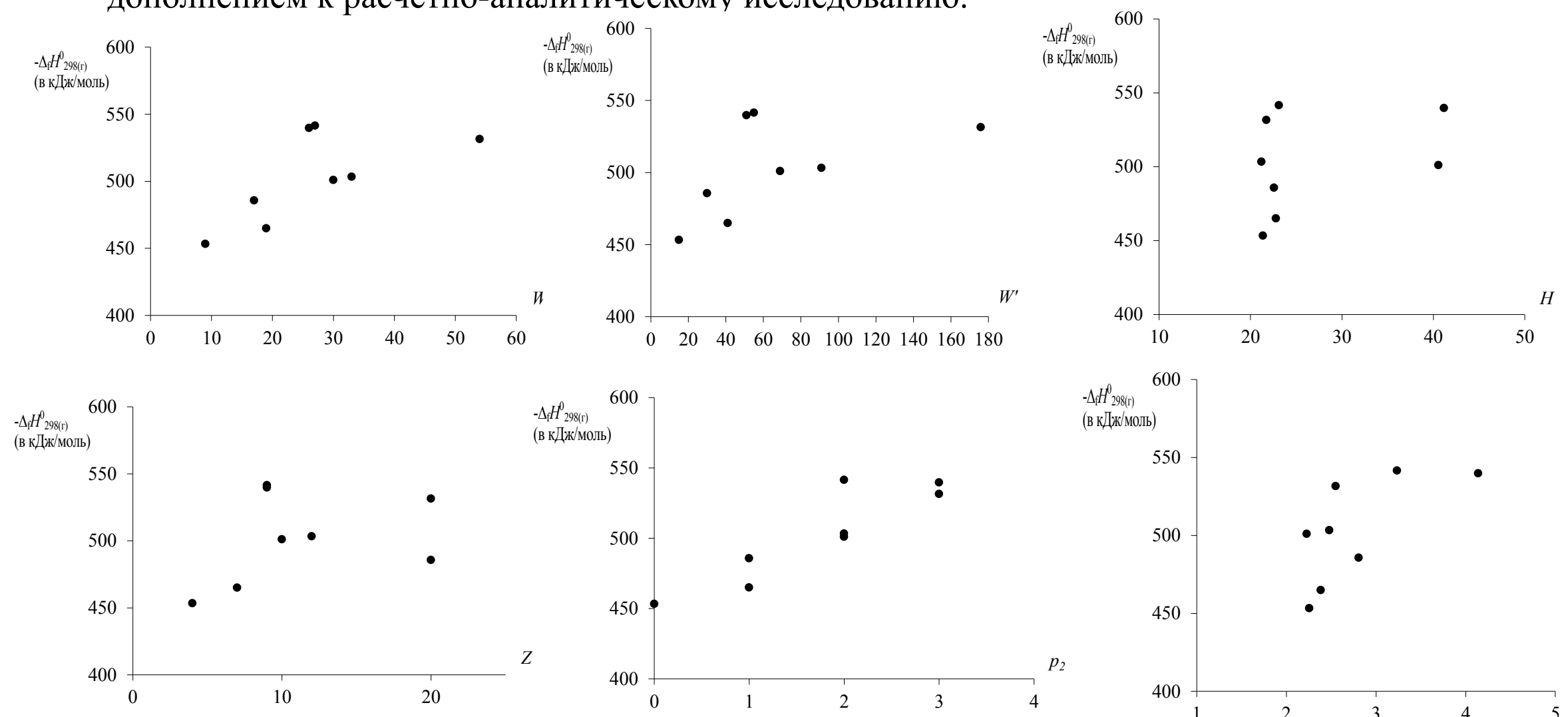


Рис. 1. Зависимости энтальпии образования двухатомных спиртов от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари, Z – индекса Хосойи; индекса p_2 и J – индекса Балабана)

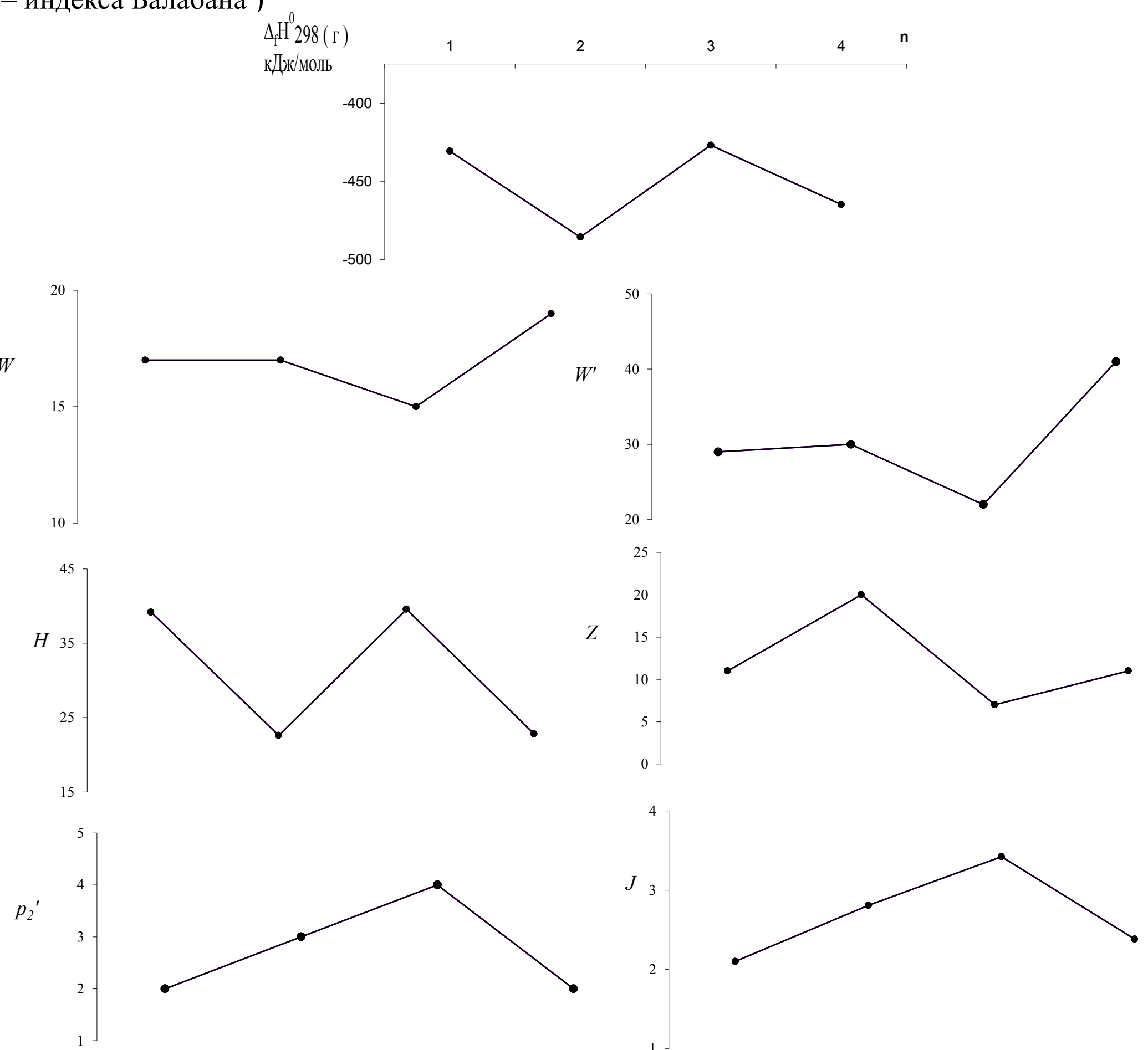


Рис. 2. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров $C_3H_8O_2$ при переходе от одного изомера к другому (1 - CH₃CH₂CH(OH)₂; 2 - CH₃CH(OH)CH₂OH; 3 - CH₃C(OH)₂CH₃; 4 - HOCH₂CH₂CH₂OH)

Выводы

1. Выведены рабочие формулы для расчёта термодинамических свойств двухатомных спиртов.
2. Проведены численные расчеты, согласующиеся с экспериментом. Получены новые ранее неизвестные значения данные.
3. Исследованы зависимости вида $P=f(\text{ТИ})$. Выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования гликолей и топологическими индексами.
4. Построены и проанализированы графические зависимости «Энтальпия образования – топологический индекс», «Энтальпия образования – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера». Показано, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, энтальпии образования и индексов H , J и p'_2 для изомеров $C_3H_8O_2$ (рис.1), что свидетельствует о хорошей корреляции между свойством и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ и W, W' на рис.4; $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ и Z на рис.1) такой корреляции нет. С увеличением числа изомеров корреляции между энтальпией образования и ТИ усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей «Энтальпия образования – ТИ».