

Юрченко Иван Владимирович,

магистр химической технологии, e-mail: ivan.yurchenko@list.ru

Касаткина Анастасия Александровна,

студент, Ангарский государственный технический университет, e-mail: kasat-
kena1979@yandex.ru

Фомина Лариса Валерьевна,

к.х.н., доцент кафедры химии, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: flvbaan@mail.ru

ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЁТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ ПО ЭНЕРГИЯМ СВЯЗЕЙ

Yurchenko I.V., Kasatkina A.A., Fomina L.V.

POSSIBILITIES FOR CALCULATING THE HEAT EFFECTS OF REACTIONS ON ENERGY CONNECTIONS

Аннотация. Приближённым методом по средним энергиям разрыва связей рассчитаны теплоты образования первых представителей рядов органических соединений с ошибкой 2-13 %.

Ключевые слова: энергия связи, термодинамический расчёт, органические соединения.

Abstract. The heats of formation of the first representatives of the series of organic compounds with an error of 2-13 % were calculated by an approximate method using the average bond breaking energies.

Keywords: binding energy, thermodynamic calculation, organic compounds.

Для практического осуществления любого химического производства необходимо выполнить термодинамические расчёты изобарно-изотермического потенциала и тепловых эффектов основных и побочных реакций. Расчёт тепловых эффектов химических реакций не составит труда при наличии справочных данных по теплотам образования или сгорания реагентов и продуктов реакций. В случае отсутствия доступной справочной информации прибегают к приближённому расчёту. Примером такого подхода являются методы, основанные на эмпирических закономерностях [1]: метод поправок, метод по средним энергиям связей, метод по теплотам сгорания с привлечением термических характеристик отдельных групп атомов и связей. *Целью* данного этапа работы явился анализ возможности расчёта тепловых эффектов химических реакций по энергиям связей с участием первых представителей рядов алифатических углеводородов, спиртов, аминов, галогенпроизводных углеводородов.

В справочной литературе [1-5] приведены несколько рядов средних энергий связей для органических соединений, энергий диссоциации двухатомных и многоатомных соединений с образованием атомов и радикалов. Разброс между данными разных источников по средним энергиям связей может составлять более 80 кДж/моль (таблица 1). Использование метода разрыва связей в большей степени оправдано для алифатических углеводородов и спиртов [1]. В таблице 2 представлены результаты приближённого расчёта теплот реакций с использованием данных по энергиям разрыва связей (последний столбец таблицы 1).

Таблица 1

Средние энергии (E) разрыва связей и теплота (Q) атомизации графита

| Параметр, кДж/моль | Спр-ник [2, 3] | По Мелвин-Хьюзу [4] | По Коттреллу [4] | По Полингу – Сыркину [4] | Принятые в расчёте |
|--------------------|----------------|---------------------|------------------|--------------------------|--------------------|
| E _{C-H} | 413 | 413,0 | 378,6 | 357,98 | 396,0 |
| E _{N-H} | 391 | 385,0 | 352,7 | 348,5 | 381,0 |
| E _{O-H} | 463 | 438,0 | – | – | 450,5 |
| E _{C-C} | 346 | 331,8 | 277,0 | 262,30 | 344,0 |
| E _{C-O} | 358 | 333,1 | 322,6 | 314,0 | 344,5 |
| E _{C-N} | 305 | 275,7 | 232,2 | 323,8 | 297,0 |
| E _{C-Cl} | 339 | 318,0 | – | 293,0 | 328,0 |
| Q _{гр} | – | 669 | 577 | 523 | 669 |

Таблица 2

Теплоты образования органических веществ по средним энергиям связей

| № | Уравнение реакции | $\Delta H_{r,298}^{\circ}$, кДж/моль | |
|----|---|---------------------------------------|-----------|
| | | расчет | табл. [5] |
| 1 | $2C_{zp} + 3H_{2(z)} + O_{2(z)} \rightarrow HOCH_2CH_2OH_{(z)}$ | -381,5 | -389 |
| 2 | $2C_{zp} + 5/2H_{2(z)} + 1/2O_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow ClCH_2CH_2OH_{(z)}$ | -258,8 | – |
| 3 | $2C_{zp} + 2H_{2(z)} + Cl_{2(z)} \rightarrow ClCH_2CH_2Cl_{(z)}$ | -136,0 | -130* |
| 4 | $2C_{zp} + 3H_{2(z)} + 1/2O_{2(z)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(z)}$ | -230,3 | -235 |
| 5 | $2C_{zp} + 5/2H_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow CH_3CH_2Cl_{(z)}$ | -107,6 | -112 |
| 6 | $2C_{zp} + 3H_{2(z)} \rightarrow CH_3CH_3_{(z)}$ | -79,1 | -85 |
| 7 | $3C_{zp} + 4H_{2(z)} \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_{3(z)}$ | -111,8 | -104 |
| 8 | $C_{zp} + 5/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \rightarrow CH_3NH_{2(z)}$ | -20,0 | -23 |
| 9 | $2C_{zp} + 7/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \rightarrow (CH_3)_2NH_{(z)}$ | -20,7 | -19 |
| 10 | $3C_{zp} + 9/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \rightarrow (CH_3)_3N_{(z)}$ | -21,4 | -24 |

Сравнение вычисленных теплот образования органических соединений с табличными значениями даёт отклонение по абсолютной величине до 10 кДж/моль. Относительная ошибка результатов лежит в интервале 2-13 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. /Под ред. Б.Н. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1966. – 1072 с.
2. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1987. – 832 с.
3. Краткий справочник по химии. / Под ред. О.Д. Куриленко. – Киев: Наукова думка, 1974. – 832 с.
4. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – СПб.: Иван Фёдоров, 2003. – 240 с.