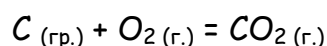


Лекция 13

Приложение на линейната многопроменлива регресия за изчисляване на топлини на образуване на алкани

13.1. Дефиниция на топлина на образуване. Топлина на образуване на едно химично съединение се нарича енталпията на реакцията на образуване на един мол на съединението от елементите (простите вещества), намиращи се в техните най-стабилни алтропни модификации при условията на реакцията [1]. Например, при изгаряне на един мол въглеродни атоми (приблизително 12 g графит) се образува един мол въглероден диоксид, и топлината на тази реакция е топлината на образуване на въглеродния диоксид.



$$\Delta H = - 94.05 \text{ kcal/mole, при } p = 1 \text{ atm и } T = 298.15 \text{ K}$$

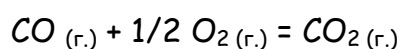
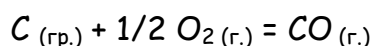
Отрицателния знак на изменението на енталпията на системата означава, че тя намалява, и следователно в околната среда се отделя топлина - т.н. *екзотермична* реакция. При $\Delta H > 0$ реакцията се нарича *ендотермична*. Изменението на енталпията при постоянно налягане се свързва с изменението на вътрешната енергия чрез израза $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, което означава, че част от изменението на енталпията отива и за извършване на работа от/срещу системата.

Когато налягането, $p = 1 \text{ atm}$, и температурата, $T = 298.15 \text{ K}$, топлината на образуване се нарича *стандартна топлина на образуване*. За упростяване на изчисленията, *стандартните топлини на образуване на простите вещества в техните най-стабилни алтропни модификации се приемат за равни на нула*.

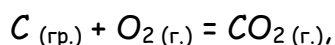
Само на малка част от химичните съединения могат да се определят топлините на образуване директно чрез измерване на топлината на

реакцията на образуване съединението. При повечето съединения това става чрез измерване на топлините на изгаряне.

13.2. Топлини на химични реакции. За топлините на химичните реакции е изпълнен **законът на Хес**, който гласи, че топлината на една реакция не зависи от пътя, по който протича, а само от състоянието на реагентите и продуктите. Това означава, че сумата от топлините на следните две реакции:

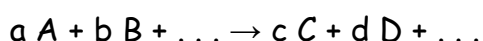


е равна на топлината на следната реакция:



която може да се разглежда като протичаща директно, или през двата стадия по-горе.

Едно от следствията на закона на Хес е, че топлината на една реакция е равна на сума от топлините на образуване на продуктите, умножени по техните стехиометричните коефициенти в уравнението на реакцията, минус сума от топлините на образуване на реагентите, умножени по техните стехиометрични коефициенти. Например за реакцията

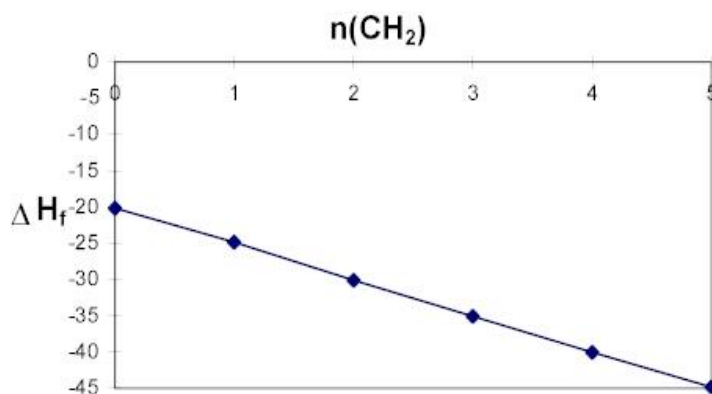


нейната топлина, ΔH , е равна на:

$$\Delta H = c \Delta H_f(C) + d \Delta H_f(D) + \dots - (a \Delta H_f(A) + b \Delta H_f(B) + \dots)$$

13.3. Изчисляване на топлините на образуване на алкани с помощта на адитивна схема. Този метод позволява изчисляването на стандартната топлина на образуване на различните органични съединения [2]. Необходимо условие за получаване на добра точност при тези изчисления е наличието на подходяща параметризация на **добавките (инкрементите)**,

които участват в съответните суми. Обикновено такава параметризация, с едни и същи инкременти, е възможна за даден клас съединения - напр. алкани, алкени, наситени алкохоли и пр. Идеята за една такава адитивна схема на изчисляване на топлината на образуване ни дават следните данни за топлините на образуване на нормалните алкани. На следната фигура е представена зависимостта на топлината на образуване (в изразени в Kcal/mole) на етан, пропан, н-бутан, н-пентан, н-хексан и н-хептан от броя на метиленовите групи в тях, $n(\text{CH}_2)$ - съответно 0, 1, 2, 3, 4 и 5.



Почти идеалната права зависимост показва, че топлината на нормалните алкани може да се изчисли с много голяма точност по следната формула:

$$\Delta H_f(\text{C}_n\text{CH}_{2n+2}) = -4.96 \cdot n(\text{CH}_2) - 20.12$$

Отрезът, -20.12, може да се тълкува като удвоената стойност на инкремента на метиловата група, понеже етанът е съставен от две метилови групи и нито една метиленова. Тогава, параметрично уравнение за топлината на образуване на нормалните алкани ще бъде:

$$\Delta H_f(\text{C}_n\text{CH}_{2n+2}) = -4.96 \cdot n(\text{CH}_2) - 10.06 \cdot n(\text{CH}_3),$$

което по нищо не се отличава от горното уравнение, понеже за нормалните алкани винаги $n(\text{CH}_3) = 2$. Отличие има, ако се приложи това уравнение за разклонените алкани, които имат повече от две метилови групи, но тогава

ще са необходими още два инкремента - този за метиновата група ($>CH-$) и този за четвъртично заместен въглероден атом ($>C<$).

Подобна адитивна схема на получаване на топлините на образуване на химичните съединения е възможна и чрез използване на инкременти по различните химични връзки. Например за алканите (нормални и разклонени, C_nH_{2n+2}) при използване на два инкремента, h_{C-H} и h_{C-C} , съответно по $C-H$ и $C-C$ връзките, тя би била следната:

$$\Delta H_f(C_nCH_{2n+2}) = h_{C-H} \cdot n(C-H) + h_{C-C} \cdot n(C-C),$$

или

$$\Delta H_f(C_nCH_{2n+2}) = h_{C-H} \cdot (2n+2) + h_{C-C} \cdot (n-1)$$

Изчислена по експерименталните данни за горните шест съединения тя е:

$$\Delta H_f(C_nCH_{2n+2}) = -3.79 \cdot (2n+2) + 2.62 \cdot (n-1)$$

Използването на инкременти по броя връзки, обаче, довежда до еднакви топлини на образуване на различните изомери, понеже те имат еднакъв брой $C-C$ и $C-H$ връзки. На практика, тези изомери имат съществено различна топлина на образуване, ето защо схемата която използва инкременти по броя метилови, метиленови и пр. групи е по-адекватна. Реално и тази схема не отличава различните изомери, както се вижда от примера на 2-метилпентан и 3-метилпентан, които имат еднакъв брой такива групи.

Литература

1. Peter Atkins and Julio de Paula; Oxford University Press, Oxford, UK, 2006.
2. В.А. Киреев, *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакции*. Химия, Москва, 1975.

Въпроси и задачи

Задача 13.1. В четвърта колона на таблицата са дадени топлините на образуване на шест алкана. Това са стандартните топлини на образуване ($\Delta H_f(g)$), за газовата фаза, при температура 298.15 K (25 °C) и 1 atm налягане) изразени в Kcal/mol. Във втора и трета колона са дадени съответно броят на връзките C-C и C-H в тези съединения.

Алкан	N(C-C)	N(C-H)	$\Delta H_f(g)$ Kcal/mol
етан	1	6	-20.24
пентан	4	12	-35.00
метан	0	4	-17.89
2-метилпропан	3	10	-32.15
бутан	3	10	-30.15
хексан	5	14	-39.96

Ако d_1 и d_2 са търсените инкременти (добавки) съответно за връзките C-C и C-H, то за намиране на една адитивна схема за изчисляване на топлините на алкани, от данните за първите две съединения може да се състави системата от две уравнения с две неизвестни (добавките d_1 и d_2):

$$\begin{cases} 1 \cdot d_1 + 6 \cdot d_2 = -20.24 \\ 4 \cdot d_1 + 12 \cdot d_2 = -35.00 \end{cases}$$

- Чрез умножение на първото уравнение по 2 и изваждане от второто, решете системата уравнения спрямо d_1 и d_2 .
- Напишете системата от две уравнения с две неизвестни, ако използвате данните за етан и хексан.
- Решете системата от уравнения, която сте съставили в т. б). Различават ли се инкрементите h_{C-H} и h_{C-C} от тези получени при решаване на системата от

уравнения в т. а)? Близки ли са по стойност двата набора от инкременти. Ако са близки, какъв извод може да се направи.

d) Приложете намерените инкременти в т. а) и изчислете топлините на образуване на останалите четири алкана. Защо инкрементите „работят зле“ за съединението 2-метилпропан?

e) Приложете намерените инкременти в т. с) и изчислете топлините на образуване на останалите четири алкана. Защо инкрементите „работят зле“ за съединението 2-метилпропан?