აცეტილენის, ეთილენის, ეთანის და ბენზოლის მოლეკულებში ნახშირბად ატომებს შორის განზიდვის ენერგიების გამოთვლა და მათი გამოყენება აცეტილენის, ეთილენის და ბენზოლის ჰიდრირების დროს გამოყოფილი სითბოს რაოდენობის დადგენაში

გივი ხიდეშელი
ქიმიურ მეცნიერებათა კანდიდატი

რეზიუმე

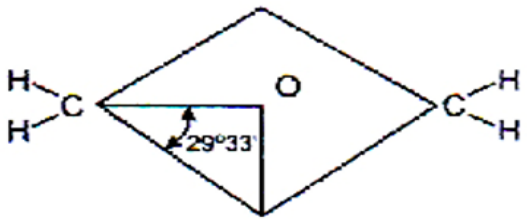
განხილულია სხვაობა სითბური ეფექტების სიდიდეებს შორის, რომელიც მიღებულია აცეტილენის ჰიდრირებით ეთანში და აციტილენის და წყალდაბის წვის რეაქციების დროს გამოყოფილ სითბოთა რაოდენობებიდან გამოთვლით. ამ მიზნით გამოყენებულია ჰიდრირების რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების ბმების ენერგიების ჯამი და შემოტანილია ახალი წევრი - ნახშირბადის ატომებს შორის განზიდვის ენერგია. გამოთვლილია განზიდვის ენერგიები ნახშირბადის ატომებს შორის აცეტილენში, ეთილენში, ეთანში და ბენზოლში. დადგენილია, რომ აცეტილენის ეთანში და ბენზოლის ციკლოჰექსანში ჰიდრირების დროს გამოყოფილი სითბო, შესაბამისად 74,1 და 49,8 კკალ, რომელიც მიიღება ბმების ენერგიების და ნახშირბადის ატომებს შორის განზიდვის ენერგიების შეჯამებით, თანხმობაშია ლიტერატურაში ცნობილ შედეგებთან (~ 75 და 49,8 კკალ).

საკვანძო სიტყვები: სითბური ეფექტი. ჰიდრირება. აციტილენი. ეთანი. ეთილენი. ბენზოლი. წყალბადი. წვის რეაქცია. განზიდვის ენერგია.

1. შესავალი

ჯერადი ბმების ჰიდრირების პროცესი მიმდინარეობს კატალიზატორის თანაობისას და ეგზოთერმულია. აცეტილენის რიგის ნაერთების ჰიდრირების დროს გამოიყოფა ~ 75 კკალ სითბო ორივე საფეხურზე [1], ხოლო ეთილენის რიგის ნაერთებისას ~ 30 კკალ [1,2]. ჩანს, რომ პირველ საფეხურზე გამოიყოფა მეტი სითბო, ვიდრე მეორეზე. ნაშრომის მიზანია, ვალენტური კავშირების თეორიის გამოყენებით გაარკვიოს: რატომ გამოიყოფა სამმაგი ბმის ჰიდრირების პირველ საფეხურზე მეტი სითბო, მეორე საფეხურთან შედარებით.

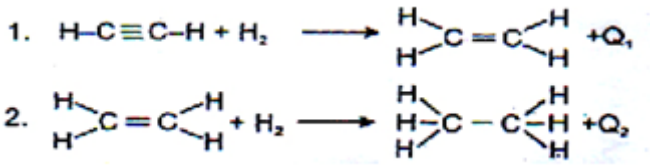
I



II

აცეტილენის ჰიდრირების რეაქციის ორ საფეხურად მიმდინარეობა ნიშნავს, რომ პირველ საფეხურზე უფრო ადვილად ხდება წყალბადის მიერთება, ვიდრე მეორე საფეხურზე. ეთინი დიდი გამოსავლით გადადის ეთენში, როცა სარეაქციო ნარევში

აცეტილენის და წყალბადის მოცულობითი ფარდობა ტოლია 1:1 [1]. ეს მიუთითებს, რომ აცეტილენის სამმაგი ბმის თითოეული ბმა სუსტია ეთილენის ორმაგი ბმის თითოეულ ბმაზე; ამიტომ პირველ საფეხურზე გამოყოფილი სითბო მეტია, ვიდრე მეორე საფეხურზე გამოყოფილი სითბოს რაოდენობა.



ამ რეაქციებით შეიძლება ზოგადად ვიანგარიშოთ ჰიდრირების დროს გამოყოფილი სითბოს რაოდენობა:

$$Q_1 = E_{ეთილენი} - E_{აცეტილენი} - E_{H_2}$$

$$Q_2 = E_{ეთანი} - E_{ეთილენი} - E_{H_2}$$

სადაც $E_{აცეტილენი}$, $E_{ეთილენი}$, $E_{ეთანი}$ და E_{H_2} არის აღნიშნულ ნივთიერებათა მოლეკულებში ბმის ენერგიების ჯამი. მათი მნიშვნელობები შესაბამისად უდრის 392,7; 532,5; 667,3 და 104 კკალ-ს.

$$Q_1 = 532,5 - 392,7 - 104 = 35,8$$

$$Q_2 = 667,3 - 532,5 - 104 = 30,8$$

$$Q_1 + Q_2 = 35,8 + 30,8 = 66,6 \text{ კკალ}$$

მართალია, ჰიდრირების პირველ საფეხურზე გამოიყოფა მეტი სითბო, ვიდრე მეორეზე, მაგრამ მათი ჯამი (66,6 კკალ) არ შეესაბამება ლიტერატურაში ცნობილ (~75 კკალ) შედეგს, რომელიც გამოთვლილია აცეტილენის, ეთილენის, ეთანის და წყალბადის წვის რეაქციების [3] დროს გამოყოფილ სითბოთა რაოდენობის გამოყენებით; ამიტომ, საჭიროა გაირკვეს, ენერგიების როგორი ცვლილებების შედეგად გამოიყოფა სითბო აცეტილენის ჰიდრირებისას.

განვიხილოთ აცეტილენის ჰიდრირების პირველ საფეხურზე სითბოს გამოყოფა: სამმაგ ბმაში თითეული ბმის ენერგია არის 196,7:3=65.57 კკალ, რაც 4,68 კკალ-ით ნაკლებია ეთილენის ორმაგი ბმის თითოეული ბმის ენერგიაზე (70,25 კკალ). ეს გამოწვეულია იმით, რომ აცეტილენის მოლეკულაში ნახშირბადის ატომთა ბირთვებს შორის განზიდვა და სავალენტო კუთხე ($30^0 40'$) მეტია, ვიდრე ეთილენში ($29^0 33'$).

ჰიდრირების პროცესის მიმდინარეობისას, აცეტილენის სამმაგი ბმიდან წყდება ერთერთი ბმა, რაზეც იხარჯება 65,57 კკალ ენერგია, ხოლო 2 ბმა გარდაიქმნება ეთილენის ორმაგ ბმად. ამ დროს სავალენტო კუთხე მცირდება $38^0 40'$-დან $29^0 33'$-მდე და ხდება ეთილენის ორმაგი ბმის განმტკიცება 2x4,68=9,36 კკალ ენერგიის გამოყოფით; იშლება წყალბადის მოლეკულა, რაზეც იხარჯება 104 კკალ ენერგია [4] და წარმოიქმნება ორი C-H ბმა 2x98 კკალ [3] სითბოს გამოყოფით.

გარდა ამისა, ადგილი აქვს ნახშირბადის ატომებს შორის ბირთვების განზიდვის ენერგიის გამოყოფას, აცეტილენის წონასწორული მდგომარეობიდან ეთილენის წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლის დროს. ეს ენერგია შეიძლება მიახლოებით

გამოვითვალოთ ასე: აცეტილენის სამმაგი ბმის ენერგიის (196,7 კკალ) გაყოფით ბმის ჯერადობისა (3) და სიგრძის (120 ნმ) ნამრავლზე, ვღებულობთ ცალკეულ ბმაში საშუალო ენერგიას ერთეულ მანძილზე 196,7/3x120 = 0,5464 კკალ/ნმ.

ასეთივე გამოთვლით ეთილენის შემთხვევაში ვღებულობთ 0,5242 კკალ და ეთანის შემთხვევაში 0,5149 კკალ. გამოდის, რომ საშუალო მიზიდვა ნახშირბადის ატომების ბირთვებს შორის ერთეულ მანძილზე აცეტილენში მეტია, ვიდრე ეთილენში და ეთილენში მეტი, ვიდრე ეთანში.

რადგან წონასწორობის დროს, ატომებს შორის მიზიდვა და განზიდვა ერთმანეთის ტოლია, ამიტომ აცეტილენში და ეთილენში ნახშირბადის ატომების ცალკეულ ბმებს შორის განზიდვის ენერგიების სხვაობა ერთეულ მანძილზე იქნება 0,5464 – 0,5242 = 0,0222 კკალ/ნმ, ხოლო სამმაგი ბმის თითოეულ ბმაში 0,0222x120 = 2,644 კკალ. ე.ი. აცეტილენის წონასწორულ მდგომარეობაში ნახშირბადის ატომებს შორის განზიდვა უდრის 2,664x3 = 7,992 კკალ. იგივე განზიდვის ენერგია ნახშირბადის ატომებს შორის ეთილენში არის 2,492 კკალ. ამგვარად, როცა აცეტილენი მიიერთებს ერთ მოლ წყალბადს და მიიღება ეთილენი, თავისუფლდება 7,992-2,492=5,5 კკალ განზიდვის ენერგია. თუ აცეტილენის ჰიდრირების პირველ საფეხურზე ენერგიის ცვლილებათა შედეგებს შევაჯამებთ, მივიღებთ:

$$Q_1 = -65{,}57 - 104 + 2x98 + 5{,}5 + 9{,}36 = 41{,}3 \text{ კკალ.}$$

აცეტილენის ჰიდრირების მეორე საფეხურზე, ანუ ეთილენის ეთანში ჰიდრირებისას, მიმდინარეობს შემდეგი ენერგეტიკული ცვლილებები:

ეთილენის ორმაგი ბმიდან ერთერთის დაშლაზე იხარჯება 70,25 კკალ; მეორე ბმა გადადის ეთანის ერთმაგ ბმაში (79,3 კკალ), სავალენტო კუთხის $29^0 33'$-დან 0^0-მდე შემცირებით, რის გამოც ბმა მტკიცდება 9,05 კკალ ენერგიის გამოყოფით. იშლება წყალბადის მოლეკულა (-104 კკალ); წარმოიქმნება ორი C-H ბმა (+2x98 კკალ); აგრეთვე ხდება ეთილენის წონასწორული მდგომარეობის გადასვლა ეთანის წონასწორულ მდგომარეობაში და მანძილი ნახშირბადის ატომთა შორის იზრდება 20 ნმ-ით. ამ დროს განზიდვის ენერგიის ცვლილება ნახშირბადის ატომებს შორის, უხეშად, მაგრამ უფრო სწორი შედეგის მისაღებად, შეიძლება დავითვალოთ ასე:

აცეტილენის წონასწორული მდგომარეობიდან ეთილენის წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლის შედეგად, 14 ნმ მანძილზე, განზიდვის ენერგია მცირდება 7,992:2,492=3,21-ჯერ. იგივე განზიდვა 20 ნმ-ზე შემცირდება 20x3,21/14=4,586-ჯერ. თუ 2,492-ს გავყოფთ 4,586 მივიღებთ განზიდვის ენერგიას ეთანში ნახშირბადის ატომებს შორის, რომელიც უდრის 0,543 კკალ. ე.ი. ეთილენის მდგომარეობიდან ეთანის მდგომარეობაში გადასვლისას გამოიყოფა 2,492 – 0,543 = 1,95 კკალ განზიდვის ენერგია, ხოლო მთლიანად გამოყოფილი სითბო უდრის:

$$Q_1 = -70{,}25 - 104 + 2{,}98 + 9{,}05 + 1{,}95 = 32{,}75 \text{ კკალ.}$$

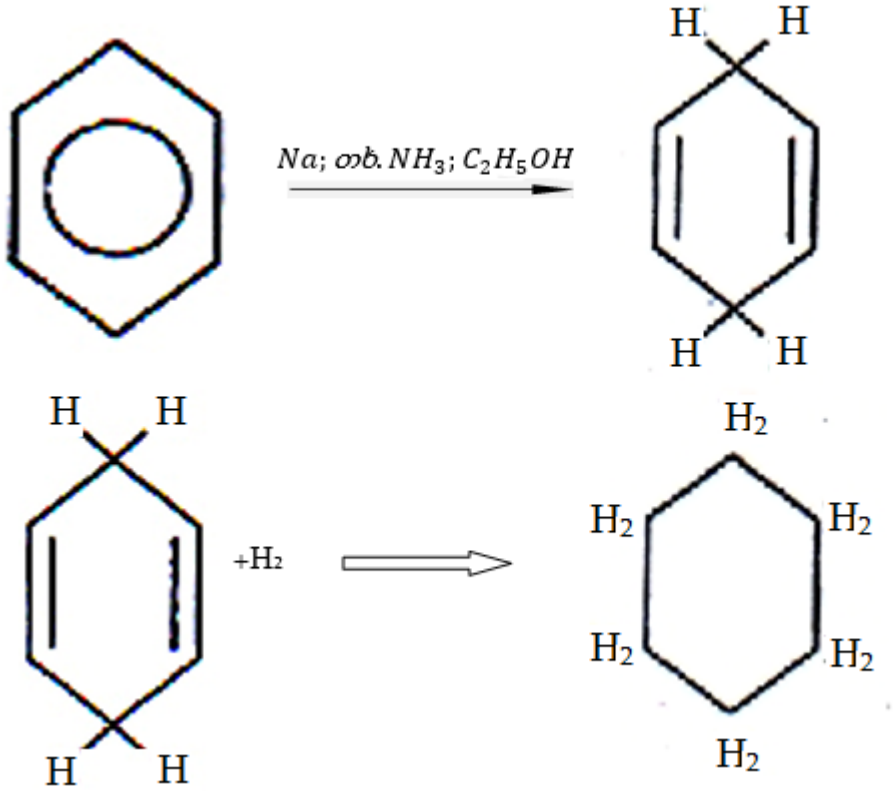
ე.ი. აცეტილენის ჰიდრიდების ორივე საფეხურზე გამოიყოფა $Q = Q_1 + Q_2 = 41{,}3 + 32{,}8 = 74{,}1$ კკალ სითბო, რაც ახლოა ლიტერატურაში ცნობილ შედეგთან (~ 75 კკალ).

ბენზოლის ჰიდრირების პროცესი ციკლოჰექსანში შეიძლება გავყოთ ორ ნაწილად:

1. [1]-ის მიხედვით ბენზოლის ნაწილობრივი აღდგენა ჰიდრირების პირველ საფეხურზე ხდება (1) რეაქციით: თხევად ამიაკში ნატრიუმის მოქმედებით, მცირე

რაოდენობით ეთანოლის თანაობისას. ამ დროს ბენზოლის ბირთვი იერთებს 2 ელექტრონს ნატრიუმის ატომებიდან და გარდაიქმნება დიანიონ-რადიკალად, რომელიც ეთანოლის მოლეკულებს ართმევს პროტონებს; იშლება არალოკალიზებული ელექტრონული სისტემა და წარმოიქმნება 1,4 -დიჰიდროციკლოჰექსადიენ -2,5:

2. მიღებულ პროდუქტში არსებული ორი ორმაგი ბმის ჰიდრირება და ციკლოჰექსანის წარმოქმნა (2) რეაქციით.



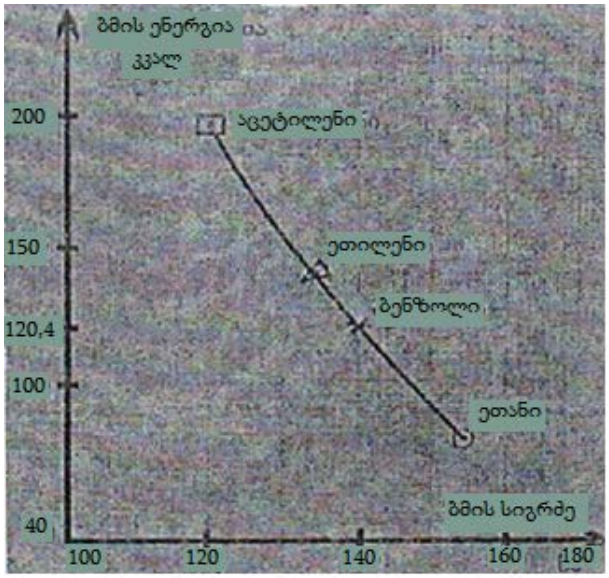
(1)

(2)

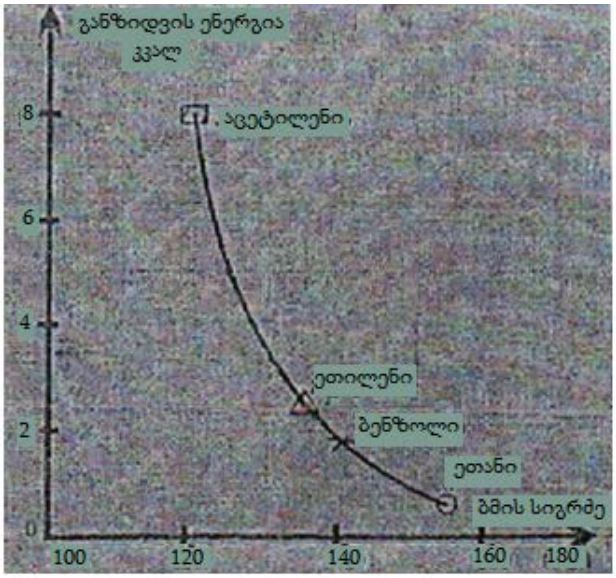
ბენზოლის ჰიდრირების დროს (1) რეაქციის მიხედვით, მისი წონასწორული მდგომარეობა გადადის 1,4 - დიჰიდროციკლოჰექსადიენ - 2,5 - ის წონასწორულ მდგომარეობაში, რასაც ახლავს ნახშირბადატომებს შორის ბმების და განზიდვის ენერგიების შემდეგი ცვლილებები: იცვლება ბენზოლის მოლეკულაში C ⋯ C ბმათა ენერგიები და იშლება არალოკალიზებული ელექტრონული სისტემა, რომლის ნაცვლად მიიღება ოთხი C-C, და ორი C=C ბმები. [4] - ის მიხედვით C-C და C=C ბმების ენერგიები შესაბამისად ტოლია 79,3, და 140,5 კკალ-ის, ხოლო C ⋯ C ბმის ენერგია, რომელიც აერთიანებს ბენზოლის C-C ბმის და არალოკალიზებული ელექტრონული სისტემის ენერგიის 1/6-ს, ტოლია 116,4 კკალ-ის [4]. იგივე C ⋯ C ბმის ენერგია ნახშირბადის ატომებს შორის ბმის ენერგიისა და მანძილს ურთიერთდამოკიდებულების გრაფიკზე (ნახ.1.) ტოლია 120,4 კკალ-ის. ბენზოლის ჰიდრირების შედეგად გამოყოფილი ენერგიის გამოსათვლელად გამოვიყენეთ საშუალო არითმეტიკული სიდიდე 118,4 კკალ; ბენზოლის ჰიდრირების სითბოს გამოთვლის დროს აუცილებელია განზიდვის ენერგიის გათვალისწინება, რადგან ადგილი აქვს ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის ცვლილებას. ჩვენი გამოთვლით ეთანში, ეთილენში და აცეტილენში განზიდვის ენერგიები ნახშირბადის ატომებს შორის შესაბამისად ტოლია 0,5;

2,5 და 8,0 კკალ-ის. ბენზოლის C ⋮⋮ C ბმის განზიდვის ენერგია ნახ.2-ზე გამოსახული განზიდვის ენერგიის და ბმის სიგრძეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკზე არის 1,9 კკალ; ამავე დროს იშლება წყალბადის მოლეკულა 104 კკალ [4] და წარმოიქმნება ორი C-H ბმა 2x98 კკალ [3] ენერგიის გამოჰოფით. ე.ი. ბენზოლის ჰიდრირების პირველ ნაწილში (1) რეაქციის მიხედვით ენერგიის ცვლილება ტოლია:

$$Q_1 = -6x118,4 - 104 - 4x0,05 - 2x2,5 + 4x79,3 + 6x1,9 + 2 x 140,5 + 2x98 = -15,8 \text{ კკალ.}$$



ნახ.1. დამოკიდებულება C-C ბმის სიგრძესა და ბმის ენერგიას შორის ეთანში, ეთილენში, ბენზოლში და აცეტილენში.



ნახ. 2. დამოკიდებულება C-C ბმის სიგრძესა და განზიდვის ენერგიას შორის ეთანში, ეთილენში, ბენზოლში და აცეტილენში

როგორც ჩანს, ბენზოლის ჰიდრირების პირველი ნაწილის განსახორციელებლად საჭიროა ენერგიის დახარჯვა.

ბენზოლის ჰიდრირების მეორე ნაწილში (2) რეაქციის თანახმად გამოყოფილი სითბო იქნება:

$$Q_2 = -2x140,5 - 2x104,5 - 2x0,5 + 2x79,3 + 4x98 + 2x2,5 = +65,6 \text{ კკალ.}$$

ბენზოლის ჰიდრირების ორივე ნაწილში მიმდინარე პროცესების შედეგად გამოყოფილი სითბოს რაოდენობა $Q = Q_1 + Q_2 = -15,8 + 65,6 = +49,8$ კკალ.

გამოთვლილი სითბოს რაოდენობა ემთხვევა ლიტერატურაში ცნობილ [1,2] ექსპერიმენტულად მიღებულ შედეგს (49,8 კკალ).

ლიტერატურა:

1. Райд К. (1972). Курс физической органической химии. - М., „Мир“
2. Моррисон Р., Бойд Р. (1972). Органическая химия. - М., „Мир“
3. Перельман В.П. (1964). Краткий справочник химика. - М., „Химия“
4. კარაპეტიანცი მ., დრაკინი ს. (1977). ნივთიერებათა აღნაგობა. თსუ. თბილისი.

REPULSION ENERGY CALCULATION IN THE ATOMS OF ACETYLENE, ETHYLENE, BENZENE, CARBON, AND THEIRUSE IN DETERMINING OF THE VOLUME OF EVOLVED HEAT IN THE PROCESS OF THEIR HYDROGENATION

Khidesheli Givi
Ph.D. of Chemical sciences

Summary

Are shown the difference between the values of the thermal effects, produced by the hydrogenation of acetylene in ethane and evolved heat during burning reactions of acetylene and hydrogen. For this purpose, is meant to be used the sum of the materials bond energy, participating in the hydrogenation reaction and was included new member- the repulsion energy between carbons. Calculated repulsion energies between carbon, acetylene, ethylene, ethane and benzene atoms. Was specified, that evolved heat in the hydrogenation process of acetylene in ethane and benzole in cyclohexane, so 74.1 and 49.8 kcal, which will be obtained by summing of combination energies and repulsion energy in the carbons, that corresponds to the results known in the literature (~ 75 and 49.8).

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ОТТАЛКИВАНИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ УГЛЕРОДА В АЦЕТИЛЕНЕ, ЭТИЛЕНЕ, ЭТАНЕ И БЕНЗОЛЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЪЕМА ВЫДЕЛЕННОГО ТЕПЛА В ПРОЦЕССЕ ИХ ГИДРИРОВАНИЯ

Хидешели Гиви
Кандидат химических наук

Резюме

Рассмотрена разница между величинами тепловых эффектов, полученная путем гидрирования ацетилена в этане и расчетом количества выделенного тепла во время реакций жжения ацетилена и водорода. С этой целью применяется сумма энергий связей веществ, участвующих в реакции гидрирования и включен новый член - энергия отталкивания между атомами углерода. Рассчитаны энергии отталкивания между атомами углерода, ацетилена, этилена, этана и бензола. Установлено, что выделенное тепло в процессе гидрирования ацетилена в этане и бензола в циклогексане, то есть 74,1 и 49,8 ккал, которое будет получено в результате суммирования энергий связей и энергий отталкивания в атомах углерода, что соответствует известным в литературе результатам (~ 75 и 49,8).