

文章编号:1674-2869(2009)09-0016-04

用键参数函数法研究卤代甲烷的热力学性质

赵 鹏¹, 可庆波², 吴启勳¹

(1. 青海民族大学化学与生命科学学院, 青海 西宁 810007;

2. 黑龙江八一农垦大学生命科学技术学院, 黑龙江 大庆 163319)

摘 要: 根据键长、电负性与化合物性质的联系构建了两个新的键参数 X、B, 用键参数 X、B 与 70 种卤代甲烷的标准生成焓、标准吉布斯自由能、标准焓、等压热容等热力学性质进行关联(采用 SPSS13.0 软件处理数据); 结果表明: 该法所得预测值准确, 具有计算简单, 相关性好等显著特点, 有一定的推广应用价值。

关键词: 键参数; 卤代甲烷; 热力学性质

中图分类号: O621.24 文献标识码: A

0 引 言

随着科技的进步, 对热力学性质的估算, 越来越受到人们的关注^[1]. 迄今为止, 化合物理化性质数据的获得主要来自于实验^[2], 但是化合物的数量惊人, 而且测量一个参数往往需要花费很多的财力, 人力, 人们不可能逐个测量, 再有制备某个纯样品, 也不是一件简单的事情, 而且对于测量上有困难或尚未合成的化合物, 如何找出结构与性质之间的定量关系也是亟待解决的问题^[2]. 所以建立直观简单有效的估算方法, 在理论和实际的研究应用中具有重要的意义^[3-4]. 因而研究化合物的热力学性质的文献特别多, 但是研究卤代甲烷的热力学性质, 相关的文献非常少, 有研究也最多研究 40 种卤代甲烷的一种热力学性质. 本研究根据化合物的性质主要取决于各组成原子的电负性和各个原子之间的键长, 但是用两者分别关联卤代甲烷的热力学性质, 相关性较差, 因而考虑把两者结合起来, 构建键参数并关联卤代甲烷的四种

热力学性质, 使相关性大大提高了, 而且取得了较好的效果.

1 键参数的构建方法

(1) 键参数 X 的构建方法: X 为除碳以外的基团电负性: $X = 4 / \sum (v/x)$, v 为原子的个数, x 为原子的电负性.

(2) 键参数 B 的构建方法: $B = \sum$ (一个卤代甲烷分子四个键的键长).

CCl₂Br₂ 的 X 和 B 的计算方法如下: $x(\text{Cl}) = 3.16$, $x(\text{Br}) = 2.96$, $X = 4 / (2/3.16 + 2/2.96) = 3.0567$;

C—Cl 的键长 = 88.1 pm, C—Br 的键长 = 95.6 pm, $B = 88.1 * 2 + 95.6 * 2 = 367.4(\text{pm})$.

按上述构建方法计算出的 70 种卤代甲烷的键参数 X、B 的值和标准生成焓 $\Delta_f H^0 m$, 标准吉布斯自由能 $\Delta_f G^0 m$, 标准焓 $S^0 m$, 等压热容 C_p 的实验数值列于表 1.

表 1 70 种卤代甲烷的热力学性质

Table 1 70 kinds of thermodynamic properties of halogenated Methane

No.	compound	X	B	$\Delta_f H^0 m$ [6]/ (kJ/mol)	$\Delta_f G^0 m$ [6]/ (kJ/mol)	$S^0 m$ [5]/ (J/kmol)	C_p [5]/ (J/kmol)
1	Tetrabromomethane	2.96	382.4	50.208	35.913	358.105	91.181
2	Bromotriiodomethane	2.729 4	410.9	275	233.494	395.27	94.497
3	Dibromodiiodomethane	2.802 1	401.4	220	186.705	385.765	94.301
4	Tribromoiiodomethane	2.878 9	391.9	170	144.302	378.319	92.118
5	Tetrachloromethane	3.16	352.4	-100.416	-58.154	310.228	83.404
6	Chlorotribromomethane	3.007 5	374.9	65	61.423	357.61	89.268
7	Dichlorodibromomethane	3.056 7	367.4	10	19.715	348.484	87.017
8	Trichlorobromomethane	3.107 5	359.9	-43	-18.27	333.574	85.166

收稿日期: 2009-04-11

作者简介: 赵 鹏(1986-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 研究方向: 物理化学计算.

指导老师: 吴启勳, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向: 物理化学计算.

No.	compound	X	B	$\Delta_f H^0_m$ [6]/ (kJ/mol)	$\Delta_f G^0_m$ [6]/ (kJ/mol)	S^0_m [5]/ (J/kmol)	C_p [6]/ (J/kmol)
9	Chlorobromodiiodomethane	2.844 7	393.9	170	148.293	382.35	91.695
10	Chlorodibromoiodomethane	2.923 8	384.4	115	101.368	373.302	90.506
11	Dichlorobromoiodomethane	2.970 4	376.9	60	60.334	361.912	88.485
12	Chlorotriiodomethane	2.769 7	403.4	225	196.986	385.466	92.177
13	Dichlorodiiodomethane	2.888 7	386.4	115	109.904	362.09	90.083
14	Trichloroiodomethane	3.018 2	369.4	10	27.257	340.605	86.465
15	Tetrafluoromethane	3.9	282.4	-933.199	-888.502	261.417	61.13
16	Fluorotribromomethane	3.149 9	357.4	120	123.061	345.719	84.217
17	Difluorodibromomethane	3.365 6	332.4	-380	-369.464	325.408	76.95
18	Trifluorobromomethane	3.613 4	307.4	-648.8	-622.459	297.889	69.211
19	Fluorobromodiiodomethane	2.971 8	376.4	-15	-37.061	373.227	87.097
20	Fluorodibromoiodomethane	2.556 9	366.9	-70	-84.57	366.285	85.678
21	Difluorobromoiodomethane	3.261 3	341.9	325	324.974	342.623	78.203
22	Fluorotrichloromethane	3.317	334.9	-285	-245.634	309.779	78.021
23	Difluorodichloromethane	3.491 3	317.4	-486	-447.017	300.903	72.42
24	Trifluorochloromethane	3.684 3	299.9	-707.8	-667.23	285.419	66.825
25	Fluorochlorodibromomethane	3.203 6	349.9	-175	-166.704	343.08	82.296
26	Fluorodichlorobromomethane	3.259 7	342.4	235	215.492	330.767	80.061
27	Difluorochlorobromomethane	3.427 3	324.9	-435	-408.87	318.719	74.597
28	Fluorochlorobromoiodomethane	3.109	359.4	-125	-125.204	353.556	83.723
29	Fluorochlorodiiodomethane	3.019 6	368.9	-70	-77.23	359.089	84.981
30	Fluorodichloroiodomethane	3.161 6	351.9	-180	-166.057	341.56	81.638
31	Difluorochloroiodomethane	3.319	334.4	380	365.371	329.099	76.537
32	Fluorotriiodomethane	2.89	385.9	45	17.616	373.196	88.287
33	Difluorodiiodomethane	3.163 1	351.4	-260	-266.508	346.507	80.429
34	Trifluoroiodomethane	3.493 1	316.4	-589.2	-571.244	307.778	70.936
35	Methane	2.2	214.4	-74.873	-50.757	186.214	35.645
36	Tribromomethane	2.724 8	340.4	60	50.676	330.689	70.949
37	Dibromomethane	2.524 1	298.4	10	8.57	293.426	54.54
38	Bromomethane	2.351 1	256.4	-36.4	-26.873	245.913	42.421
39	Bromodiiodomethane	2.590 5	359.4	165	137.625	355.143	73.591
40	Dibromoiodomethane	2.655 9	349.9	110	90.379	347.169	72.555
41	Bromoiodomethane	2.465	307.9	60	49.12	307.087	56.072
42	Trichloromethane	2.849	317.9	-101.253	-68.455	295.751	65.806
43	Dichloromethane	2.594 2	283.4	-95.521	-68.911	270.287	50.87
44	Chloromethane	2.381	248.9	-86.316	-62.84	234.581	40.693
45	Chlorodibromomethane	2.764 9	332.9	10	12.036	328.02	69.105
46	Dichlorobromomethane	2.806 6	325.4	-45	-42.731	316.473	67.35
47	Chlorobromomethane	2.558 7	290.9	-45	-20.249	287.285	52.682
48	Chlorobromoiodomethane	2.694 1	342.4	60	53.655	338.095	72.345
49	Chlorodiiodomethane	2.626 7	351.9	110	96.874	342.806	71.571
50	Dichloroiodomethane	2.733 5	334.9	5	13.303	324.119	68.905
51	Chloroiodomethane	2.497 8	300.4	5	8.131	295.547	54.178
52	Trifluoromethane	3.268 8	265.4	-696.7	-662.234	259.674	51.014
53	Difluoromethane	2.813 3	248.4	-452.2	-424.619	246.707	42.841
54	Fluoromethane	2.469 3	231.4	255	231.048	222.822	37.484
55	Fluorodibromomethane	2.884 8	315.4	175	172.684	316.918	64.87
56	Difluorobromomethane	3.064 9	290.4	-422	-416.426	295.255	58.716
57	Fluorobromomethane	2.661	273.4	-215	-193.025	276.227	49.047
58	Fluorobromoiodomethane	2.807 8	324.9	-120	-125.551	325.273	67.314
59	Fluorodichloromethane	2.976 6	300.4	280	249.502	293.303	60.958
60	Difluorochloromethane	3.115 8	282.9	475	454.589	280.916	55.801
61	Fluorochloromethane	2.699 2	265.9	-270	-233.92	264.421	47.002
62	Fluorochlorobromomethane	2.930 4	307.9	-230	-215.255	310.686	62.52
63	Fluorochloroiodomethane	2.850 4	317.4	-175	-166.326	313.014	65.049
64	Fluorodiiodomethane	2.734 7	334.4	65	78.148	332.72	67.152
65	Difluoroiodomethane	2.978	299.9	365	357.234	305.9	60.88
66	Fluoroiodomethane	2.595 2	282.9	-165	-162.13	286.264	50.26
67	Triiodomethane	2.528 1	368.9	220	187.128	355.547	74.781
68	Diiodomethane	2.408 5	317.4	121	103.891	309.946	57.678
69	Iodomethane	2.299 6	265.9	14.4	16.167	253.906	44.047
70	Tetraiodomethane	2.66	420.4	340	294.125	391.891	95.687

2 键参数与卤代甲烷热力学性质的相关性^[6]

(1) 与标准生成焓 $\Delta_f H^0_m$ 的热力学相关性为
 $\Delta_f H^0_m = 2\,288.081 - 1\,317.707X - 2.614B + 2.369X1$ (1°)

$$n=70, r=0.983, F=625.580, s=47.720$$

(2) 与标准吉布斯自由能 $\Delta_f G^0_m$ 的热力学相关性为

$$\Delta_f G^0_m = 2\,530.936 - 1\,362.756X - 3.699B + 2.630X1$$
 (2°)

$$n=70, r=0.980, F=446.225, s=52.570$$

(3) 与标准熵 S^0_m 的热力学相关性为
 $S^0_m = -193.073 + 74.456X + 1.631B - 0.251X1$ (3°)

$$n=70, r=0.982, F=593.918, s=8.381$$

(4) 与等压热容 C_p 的热力学相关性为
 $C_p = 54.917 - 34.547X - 0.073B + 0.146X1$ (4°)

$$n=70, r=0.995, F=2348.720, s=1.579$$

式中, n 为回归样本数, r 为相关系数, F 为 Fischer 检验, s 为标准误差. $X1 = X * B$.

3 卤代甲烷的实验值与预测值的对比图

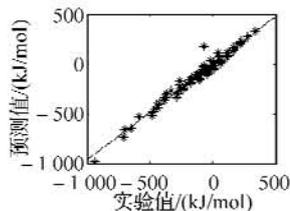


图 1 标准生成焓的实验值与预测值的比较

Fig. 1 Standard enthalpy of formation of experimental data and prediction

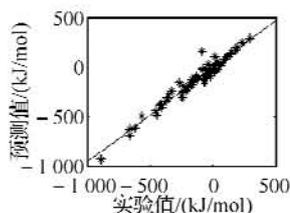


图 2 标准吉布斯自由能的实验值与预测值的比较

Fig. 2 Standard Gibbs free energy of the experimental data and prediction

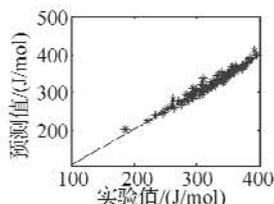


图 3 标准熵的实验值与预测值的比较

Fig. 3 Standard entropy of the experimental data and prediction

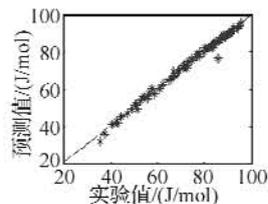


图 4 等压热容的实验值与预测值的比较

Fig. 4 Isobaric heat capacity of the experimental data and prediction

以上四幅图分别近似成直线,说明预测值与实验值非常接近。

4 结果与讨论

本研究用键参数 X、B 关联了 70 种卤代甲烷的标准生成焓,标准吉布斯自由能、标准熵、等压热容等的热力学性质。相关系数均在 0.98 (> 0.95) 以上,具有良级相关性。预测值与实验值非常接近,用式(1°)、(2°)、(3°)、(4°)分别计算出的预测值与实验值的相对误差分别为:2.20%, 3.06%, 0.06%, 0.04%, 均小于 5%,在实验误差范围之内。通过线性拟合得到的线性方程对推测其他未知的卤代甲烷及简单的卤代烷的热力学性质,具有重要意义。

由于卤代甲烷在 298.15 °C 时,有的卤代甲烷只存在气态,有的则存在气、液两种状态,为了取得更完整的数据,本文所取得的热力学参数均为卤代甲烷在气体状态时的热力学数值。

文献[6]仅关联了 40 种卤代甲烷的标准生成焓一种热力学性质,相关系数为 0.985。文献[7]关联了 41 种卤代甲烷的标准生成焓,相关系数为 0.985。而本文关联了 70 种卤代甲烷的标准生成焓、标准吉布斯自由能、标准熵、等压热容等四种热力学性质,相关系数达到 0.983。t 检验和 F 检验都通过。到目前为止,关于卤代甲烷的标准吉布斯自由能,标准熵,及等压热容等的热力学性质,还未见报道。说明该方法具有一定的科学性、合理性。

根据式(1°)、(2°)、(3°)、(4°)给出的计算值与其实验值基本吻合,但也存在少数几个误差较大。究其原因中主要有:(1)实验值本身存在一定的误差。因为实验值有一定的误差范围,这无形中加大了预测值的误差。(2)键参数函数法本身固有的缺陷所带来的误差。这是因为键参数函数法仅关联了影响化合物性质的主要因素,而其他因素对化合物的影响没有考虑在内,如键角,键级,键矩,键能等,均没有考虑在内,必然会产生一定的误差^[9-10]。(3)参数 X、B 的选择都是经验性的,例如

X、B分别与卤代甲烷的热力学性质关联,相关性特别低,但把两者结合起来,相关性则大大提高了。所以预测值与实验值的误差是在所难免的^[11]。

本研究结果中键参数只与热容的相关性达到了优级,与其他三种的热力学性质均只达到良级相关,有待进一步改进。

参考文献:

- [1] 韩长日. 基团电负性与烷基衍生物的标准汽化热[J]. 化学研究与应用, 1994, 6(2): 42.
- [2] 金建华. 键参数拓扑指数与焓系元素理化性质的相关性研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(3): 33-35.
- [3] 陈念贻. 键参数函数及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1976.
- [4] Pedleg J B, Naglor R D, Kirby S P. Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd ed[M]. London: Cham pan and Hall, 1986.
- [5] 伊赫桑, 巴伦. 纯物质热化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 10.
- [6] 陈艳, 冯长君. 一种新的连接性指数与卤化物热力学性质的相关性研究[J]. 南京化工大学学报, 2001, 23(3): 63-65.
- [7] 王振东, 黄运平, 杨峰, 等. 一种新的分子拓扑指数的意义及应用[J]. 武汉大学学报, 2003, 49(4): 441-446.
- [8] 梅思奎. 一个新的分子连接性指数及其应用[J]. 西南民族大学学报, 2005, 31(6): 903-905.
- [9] Luo Y R, Benson S W. New electronegativity scale for the correlation of heats of formation. 1. Alkyl derivatives[J]. J Phys Chem, 1988, 92: 5255-5257.
- [10] 吴启勤, 启正兴, 潘国庆, 等. 铜系元素的键参数拓扑指数及应用[J]. 化学通报, 1998, 4: 44.
- [11] 冯长君. 分子树拓扑指数与卤代烷标准焓的相关性研究[J]. 东南大学学报, 2000, 30(5): 131-135.

A study of thermodynamic properties of halogenated methane by the method of chemical bond parameter function

ZHAO Peng¹, KE Qing-bo², WU Qi-xun¹

(1. Chemistry and Life Science College, Qinghai Nationality University, Xi'ning 810007, China;
2. College of Life Science and Biotechnology of Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: According to bond length, electronegativity associated with the compound property, the passage constructs two new key parameters of the X, B, the key parameter X, B are correlated with 70 kinds of halogenated Methane standard enthalpy of formation, standard Gibbs free energy, standard entropy, heat capacity at constant pressure of the thermodynamic properties (This paper processes data with SPSS13.0). The results show that this method has the advantages of simple-calculation and good-relationship, and has good value for extension and application.

Key words: bond parameter; halogenated methane; thermodynamic properties

本文编辑:张 瑞