

Задача 10-5

Изомеризация алканов

При оценке термодинамических свойств органических соединений энергии связи зачастую полагают не зависящими от структуры, что вносит большую ошибку в получаемые значения. Решением этой проблемы является учёт зависимости энергии связи от её окружения в молекуле. Например, энергии связи C–H в алканах приписывают значения 417 кДж/моль для RCH₂–H, 410 кДж/моль для RR'CH–H и 400 кДж/моль для RR'R"C–H. Энергия C–C связи также зависит от природы радикалов R₁ и R₂, образующихся при её разрыве (в таблице приведены значения в кДж/моль):

$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$	CH ₃	RCH ₂	RR'CH	RR'R"C
CH ₃	324.0	X	Y	341.5
RCH ₂		354.0	357.0	352.5

1) Рассчитайте энергии связи, обозначенные в таблице как X и Y, если известно, что энтальпия газовой изомеризации н-пентана в изопентан (2-метилбутан) составляет –7 кДж/моль, а энтальпия газовой изомеризации изопентана в неопентан (2,2-диметилпропан) равна –15 кДж/моль.

Замечания:

- 1) Допустимо использование не всех данных таблицы.
- 2) Если Вам не удалось выполнить этот пункт, в дальнейших расчётах полагайте X = 340.5 кДж/моль, Y = 344 кДж/моль.

2) Запишите уравнение реакции изомеризации н-октана в изооктан (2,2,4-триметилпентан) и рассчитайте её энтальпию в газовой фазе.

В присутствии катализатора между изомерными алканами устанавливается равновесие. При температуре 245 °C равновесное содержание изомеров бутана в смеси одинаково, а при более высокой температуре T в состоянии равновесия на каждую молекулу изомера II приходится две молекулы изомера I.

3) Изобразите структуры изомеров I и II.

4) Рассчитайте ΔH° и ΔS° для реакции изомеризации I в II.

5) Рассчитайте температуру T.

Учитывать различия в энергии связи важно при экспериментальном исследовании и теоретическом описании реакций алканов. Например, при хлорировании алканов вероятность P отрыва атома водорода от конкретной группы описывается выражением:

$$P = k \cdot n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где k – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех связей, n – число атомов водорода данного типа в молекуле, E – энергия разрыва данной связи C–H.

6) Изобразите структуры и рассчитайте соотношение количеств изомерных монохлоралканов, образующихся при взаимодействии 2-метилбутана с хлором при температуре 300 °C.

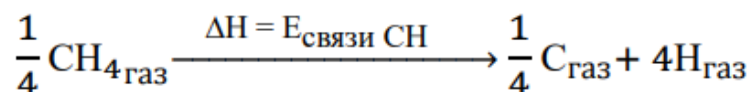
Необходимые формулы:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

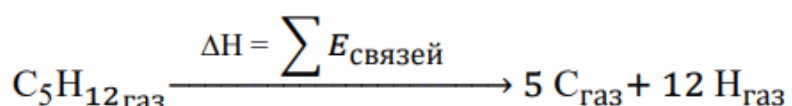
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Решение задачи 10-5 (авторы: Болматенков Д.Н., Седов И.А.)

1) Для двухатомной молекулы энергия связи – это энергия необходимая для разрыва связей в 1 моль вещества. Для многоатомных молекул, например, для молекулы метана, в которой все связи С–Н одинаковы, энергия связи – это энергия разрыва 1 моль связей с образованием газообразных атомов:

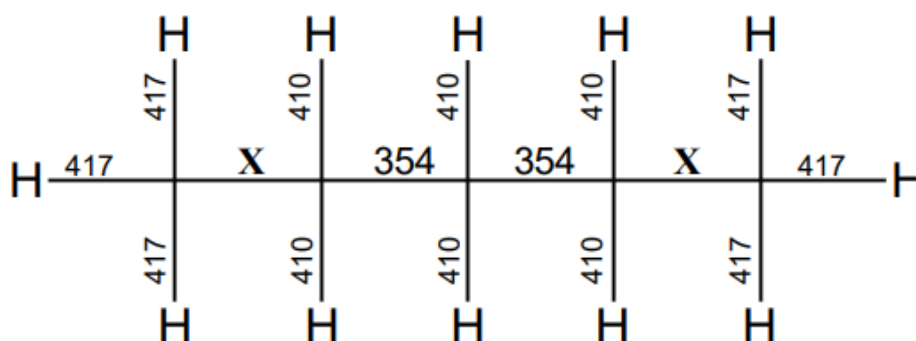


В молекулах, содержащих различные связи, сумма энергий связи – это энтальпия реакции разрыва всех связей в 1 моль газообразного вещества:



Для всех изомеров правая часть этого уравнения одинакова, а значит разница в энтальпиях образования различных изомеров – это разница в сумме энергий всех связей в молекулах.

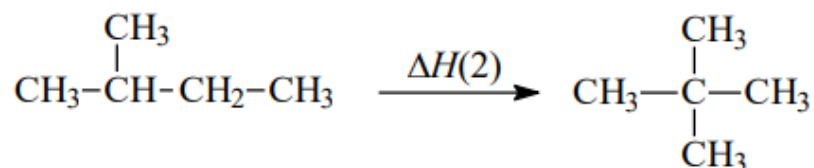
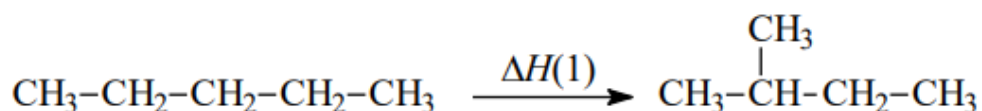
Для н-пентана изобразим энергии всех связей на схеме:



Для н-пентана, изопентана и неопентана запишем число различных связей в виде таблицы:

Число связей Тип связей	н-пентан	изопентан	неопентан	Энергия связи, кДж/моль
RCH ₂ -H	6	9	12	417
RR'CH-H	6	2		410
RR'R"C-H		1		400
RCH ₂ -CH ₃	2	1		X
RCH ₂ -CH ₂ R	2			354
RR'CH-CH ₃		2		Y
RR'CH-CH ₂ R		1		357
RR'R"C-CH ₃			4	341.5

Запишем реакции изомеризации:



Энтальпии этих реакций, согласно следствию из закона Гесса, равны разности энтальпий образования продукта и реагента, а, как ранее было определено, эта разность равна разнице в сумме энергий связей в молекулах.

К аналогичному выводу можно прийти, если представить изомеризацию как последовательный разрыв всех связей в исходной молекуле и образование новых:

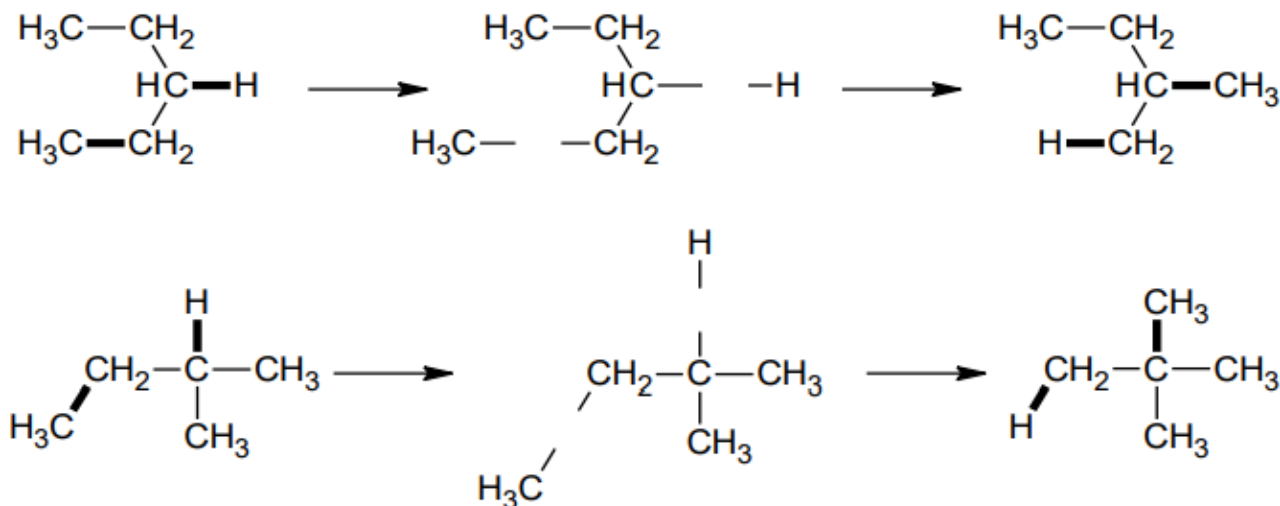
$$\begin{aligned} \Delta H(1) &= (6 \cdot 417 + 6 \cdot 410 + 2X + 2 \cdot 354) - (9 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + X + 2Y + 357) = \\ &= -3 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 354 - 400 - 357 + X - 2Y = \\ &= \underline{340 + X - 2Y = -7 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H(2) &= (9 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + X + 2Y + 357) - (12 \cdot 417 + 4 \cdot 341.5) = \\ &= -3 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 357 - 4 \cdot 341.5 + X + 2Y = \\ &= \underline{-1040 + X + 2Y = -15 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

Система имеет следующее решение: $X = 339 \text{ кДж/моль}$, $Y = 343 \text{ кДж/моль}$.

Решать эту задачу можно также, используя следующие соображения.

При изомеризации разрываются не все связи, а лишь часть из них:



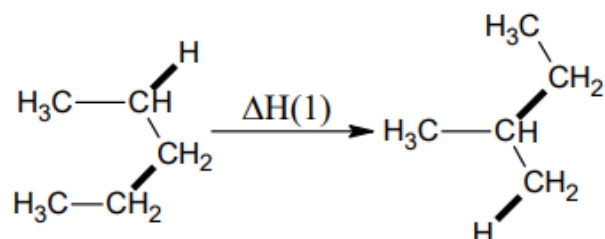
Затронутые связи изображены более толстыми линиями. Тогда энтальпию реакции изомеризации можно представить, как разрыв одной связи C – C и одной связи C – H и образование 2-х новых связей:

$$\Delta H(1) = 410 - 417 + X - Y = -7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H(2) = 400 - 417 + X - 341.5 = -15 \text{ кДж/моль}$$

Система имеет следующее решение: $X = Y = 343.5 \text{ кДж/моль}$.

Возможен и другой вариант первой реакции:

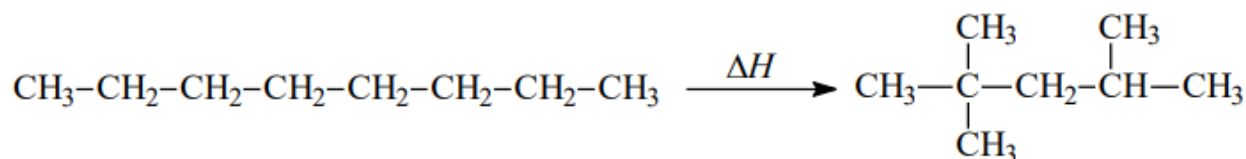


Тогда $\Delta H(1) = 410 - 417 + 354 - 357 = -10 \neq -7 \text{ кДж/моль}$, это не позволит нам определить значение Y , а также свидетельствует об ограниченности использованного подхода.

Таким образом, используя два различных подхода к решению задачи, мы можем получить несколько отличающиеся значения энергий связи.

При проверке следует считать верными оба варианта решения.

2) Аналогично для реакции изомеризации н-октана:



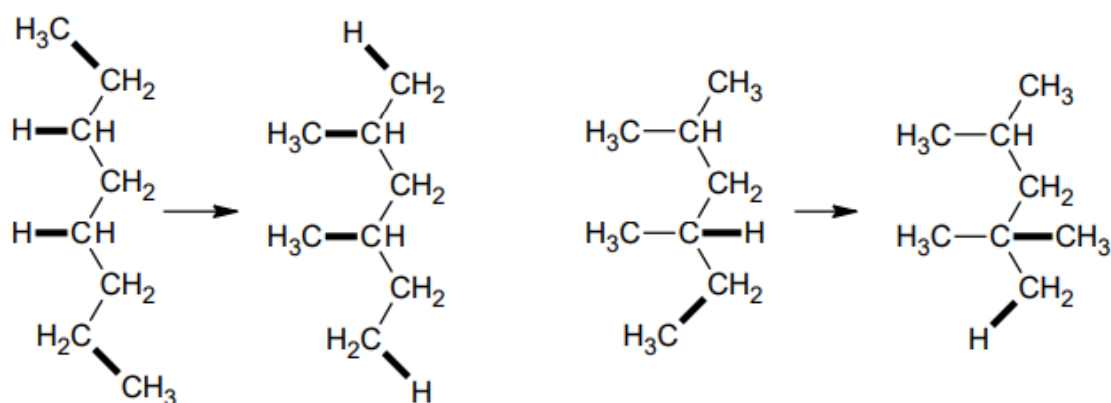
Выразим энтальпию реакции через энергии связей:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (6 \cdot 417 + 12 \cdot 410 + 2 \cdot 339 + 5 \cdot 354) - \\ &\quad - (15 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 3 \cdot 341.5 + 352.5 + 357 + 2 \cdot 343) = \\ &\quad = 9870 - 9895 = \underline{-25 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

Замечание: при $X = 340.5 \text{ кДж/моль}$ и $Y = 344 \text{ кДж/моль}$:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (6 \cdot 417 + 12 \cdot 410 + 2 \cdot 340.5 + 5 \cdot 354) - \\ &\quad - (15 \cdot 417 + 2 \cdot 410 + 400 + 3 \cdot 341.5 + 352.5 + 357 + 2 \cdot 344) = \underline{-24 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

При использовании иного подхода можно заметить, что в ходе этой реакции образуются и разрываются те же связи, что и при одновременном протекании реакции изомеризации н-пентана в неопентан и изомеризации н-пентана в изопентан:

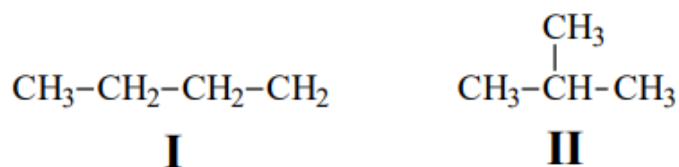


Изменение энтальпии равно $2 \cdot \Delta H(1) + \Delta H(2) = -29$ кДж/моль.

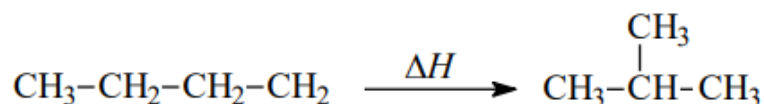
Эта величина не зависит от значений **X** и **Y**.

При проверке следует считать верными оба варианта решения.

3) Направление смещения равновесия будет определяться знаком изменения энтальпии реакции. Можно оценить (или рассчитать, см. ниже), что превращение бутана в изобутан является экзотермической реакцией. В этом случае доля изобутана будет уменьшаться с ростом температуры. Итак, **I** – бутан, **II** – изобутан (2-метилпропан).



4) Запишем реакцию и рассчитаем изменение энтальпии, используя энергии всех связей в молекулах:

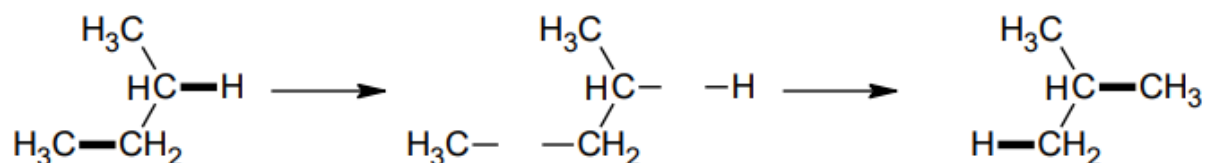


$$\begin{aligned}
 \Delta H &= (6 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 339 + 354) - (9 \cdot 417 + 400 + 3 \cdot 343) = 5174 - 5182 = \\
 &= -8 \text{ кДж/моль}
 \end{aligned}$$

Замечание: При $X = 340.5$ кДж/моль и $Y = 344$ кДж/моль, ответ такой же:

$$\Delta H = (6 \cdot 417 + 4 \cdot 410 + 2 \cdot 340.5 + 354) - (9 \cdot 417 + 400 + 3 \cdot 344) = -8 \text{ кДж/моль}$$

При ином подходе, в этой реакции разрываются и образуются связи тех же типов, что и при изомеризации н-пентана в изопентан:



поэтому энтальпия реакции – такая же: $\Delta H = -7$ кДж/моль.

Поскольку при $T = 245\text{ }^{\circ}\text{C} = 518\text{ K}$ равновесное содержание изомеров в смеси одинаково, то есть $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 1 : 1$, константа равновесия реакции изомеризации равна 1:

$$K = \frac{n(\text{II})}{n(\text{I})} = 1.$$

Для реакций изомеризации в константу равновесия можно подставлять вместо парциальных давлений реагентов и продуктов их количества вещества.

Следовательно, при данной температуре $\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K = 0$.

Отсюда находим ΔS° :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 518 \Delta S^{\circ} = 0;$$

Так как ранее, в зависимости от способа решения, могли получаться различные значения энтальпии реакции, приведем все допустимые варианты:

ΔH° , Дж/моль	-7000	-8000
ΔS° , Дж/(моль·К)	-13.5	-15.4

5) По условию количества изомеров **I** и **II** в состоянии равновесия при температуре T относятся как $n(\text{I}) : n(\text{II}) = 2 : 1$. Тогда константа равновесия равна

$$K = \frac{n(\text{II})}{n(\text{I})} = \frac{1}{2} = 0.5.$$

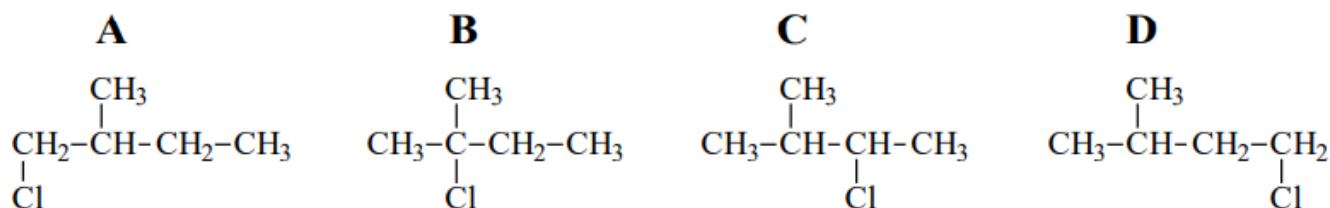
Температуру T находим из уравнения:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}.$$
$$T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} - R \ln K}$$

Как и в пункте 4, приведем правильные ответы для различных вариантов предыдущих вычислений:

ΔH° , Дж/моль	-7000	-8000
T, K	905	830
T, $^{\circ}\text{C}$	632	557

6) В случае хлорирования 2-метилбутана возможно образование четырёх моноклорпроизводных:



Тогда молярное соотношение изомеров равно:

$$\begin{aligned}
 n_A : n_B : n_C : n_D &= \\
 &= 6 \cdot e^{-\frac{417000}{8.314 \cdot 573}} : 1 \cdot e^{-\frac{400000}{8.314 \cdot 573}} : 2 \cdot e^{-\frac{410000}{8.314 \cdot 573}} : 3 \cdot e^{-\frac{417000}{8.314 \cdot 573}} = \\
 &= 2 : 11.8 : 2.9 : 1.
 \end{aligned}$$

Система оценивания:

1	Верные значения X и Y по 2 балла	4 балла
2	Уравнение реакции – 1 балл	3 балла
	Верное значение энтальпии – 2 балла	
	Присутствует схема расчёта, но значение найдено неверно – 1 балл	
3	Структуры изомеров I и II по 0.5 балла	1 балл
4	Верное значение ΔH	2 балла
	Верное значение ΔS	3 балла
5	Верное значение T	2 балла
6	За каждую верную структуру по 0.25 балла	1 балл
	Верный расчёт соотношения изомеров – 4 балла	4 балла
	Верный расчёт без выделения A и D как различных изомеров – 2 балла	
ИТОГО: 20 баллов		

Выбранная в начале задачи стратегия не должна меняться по ходу решения (учет всех связей или учет только разрываемых и образуемых связей). При этом обе стратегии при верной реализации оцениваются максимальным числом баллов. При последовательных вычислениях оценивается ход решения, ошибка на одном из этапов не должна автоматически «обнулять» все последующие верные действия участника олимпиады.

