

УДК 539.192+541.63

К. Б. ТЛЕБАЕВ

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПЕРФТОРАЛКАН

(Представлена академиком НАН РК Ш. Ш. Сарсембиновым)

Современные квантово-механические методы позволяют рассчитывать термодинамические свойства молекул. На основании рассчитанного силового поля и колебательных частот найдены функции распределения и на их основе вычислены энтальпии, энтропии и свободные энергии образования. Показано, что при температуре ≈ 300 К свободные энергии Гиббса становятся одинаковыми для всех трех стабильных конформеров. Установление равновесия в этой точке связано с поглощением тепла, что обуславливает наблюдаемые переходы при этой температуре.

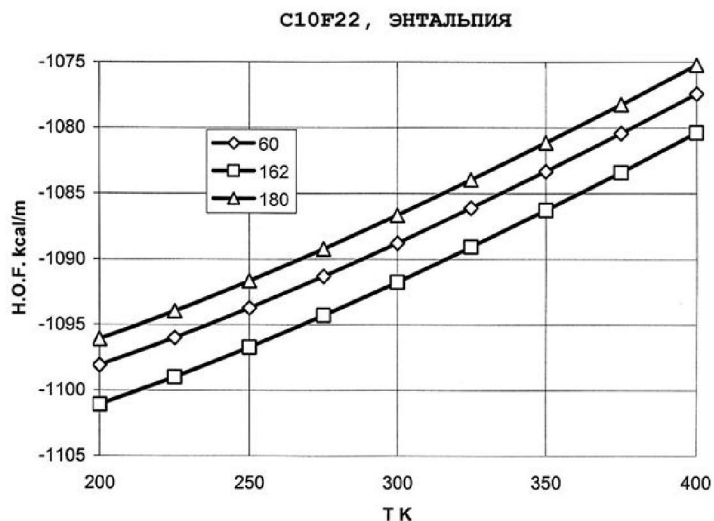
Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко используется в промышленности, приборостроении и в быту. Экспериментально он исследовался неоднократно [1, 2]. Свойства ПТФЭ определяются как строением макромолекул, из которых он состоит, так и коллективными свойствами, обусловленными межмолекулярными взаимодействиями. Вклад, вносимый строением отдельных молекул и внутримолекулярными взаимодействиями можно исследовать квантово-механическими методами. Полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ [3, 4] были рассчитаны электронные и термодинамические характеристики молекулы $C_{10}F_{22}$. Это уже достаточно длинная молекула и она может служить моделью молекулы полимера. Молекуле первоначально «навязывались» торсионные углы С–С–С 60, 120 и 180°, близкие к углам в равновесных конфигурациях, но в процессе счета все геометрические параметры оптимизировались. Конфигурации с углами 60 и 180° эти углы практически сохранили, оптимизированные углы отклонились от

первоначальных на 3–4°. Конфигурация с начальными диэдральными углами 120° претерпела значительное изменение. Она перестроилась в конфигурацию с углами 159–161°, которая оказалась наиболее стабильной. При расчете вычислялись силовое поле молекулы и на его основе колебательный спектр. Из найденных частот строилась статистическая сумма Q_v

$$Q_v = \sum_i (1/(1-\exp(-h\nu_i / kT)))$$

и через нее вычислялись термодинамические функции для разных температур [5, 6]. Следует учитывать, что большинство квантово-химических методов завышает колебательные частоты на 15–20%, но на статистической сумме это мало отражается. На рис. 1–4 приведены рассчитанные температурные зависимости энтальпии, теплоемкости и энтропии молекулы $C_{10}F_{22}$. Из рис. 2 видно, что теплоемкость практически не зависит от конформации и монотонно растет с температурой и нет никакого намека на скачок или пик. В то же время графики на рис. 1 пока-

Рис. 1. Температурная зависимость энтальпии $C_{10}F_{22}$, рассчитанная квантово-механическим методом РМЗ



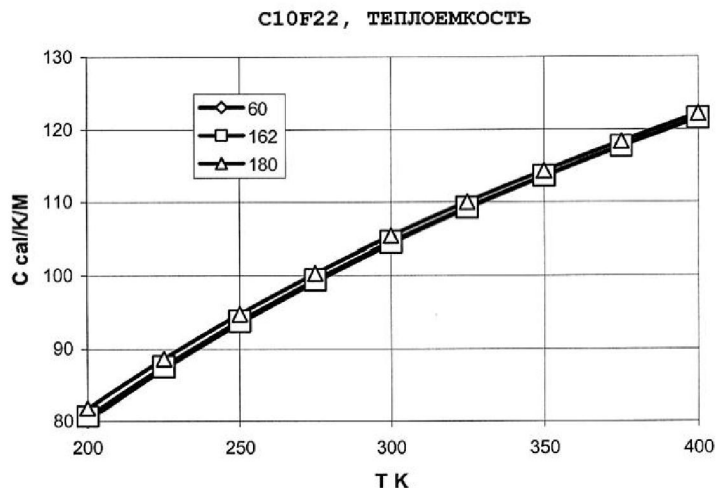


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $C_{10}F_{22}$, рассчитанная квантово-механическим методом РМЗ

Рис. 3. Температурная зависимость энтропии $C_{10}F_{22}$, рассчитанная квантово-механическим методом РМЗ

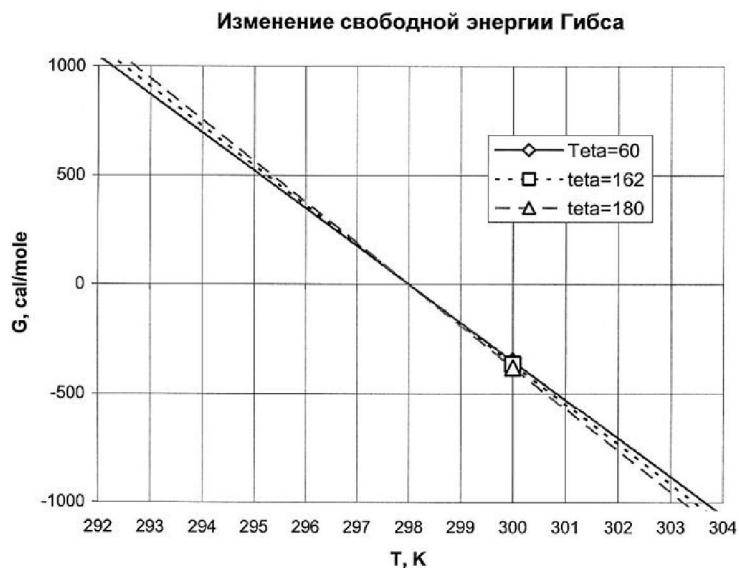
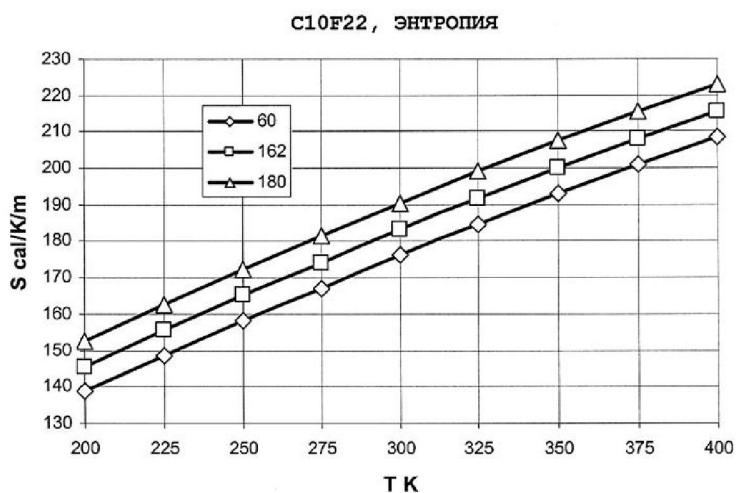


Рис. 4. Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса ΔG молекулы $C_{10}F_{22}$, рассчитанная квантово-механическим методом РМЗ

зывают, что в рассмотренном интервале температур термы конформеров не пересекаются. При бесконечно медленном нагреве в идеальном полимере не будет никаких конформационных переходов. Однако в не идеальном полимере или при

неравновесном нагреве будут индуцироваться переходы. Из рассчитанных энтальпий и энтропии можно вычислить свободную энергию Гиббса. Именно изменение свободной энергии Гиббса определяет направление превращения системы:

$$K = \beta k_B T / h \exp(-\Delta G^\ddagger / RT),$$

$$\Delta S = \Delta H - T\Delta S,$$

где T – абсолютная температура; k_B , h – постоянные Больцмана и Планка; β – трансмиссионный коэффициент ($\beta \leq 1$); ΔG^\ddagger – изменение свободной энергии в переходном состоянии. Необходимо учитывать, что все термодинамические расчеты, основанные на квантовой теории, проводятся для состояния идеального газа, поскольку для конденсированных фаз теория не разработана.

На рис. 4 приведена температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса для трех конформеров.

Из рис. видно, что в интервале 25–26 °С прямые ΔG пересекаются. Это означает, что в этой точке система находится в равновесии между тремя конформациями. При более низких температурах преобладает конформация с торсионным углом 60°, а при более высоких – с углом 180°. Из рис. 1 видно, что этому переходу соответствует поглощение энергии ~2 ккал/моль. Пик на экспериментальной кривой зависимости теплоемкости от температуры обусловлен именно этим поглощением энергии, связанным с конформационным переходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М., 1983.
2. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., 1960.
3. Кларк Т. Компьютерная химия. М., 1990. 384 с.
4. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. М., 1979. 296 с.
5. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., 1973. 416 с.
6. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1982. 456 с.

Резюме

Гиббстың еркін энергиясы 300 К температурасы шамасында үшеуден артық тұрақты конформер үшін бірдей екендігі квантмеханикалық негіздегі есептен көрінген. Жылы сыйымдылығы ағысы осы нүктеде конформациялық өтумен беріледі.

Summary

It is shown that on the basis of the quantum-mechanical calculations Gibb's free energies are the same for three most stable conformers in the neighbourhood of 300 L temperature. The jump of the heat capacity is caused by conformational transition in this point.

Поступила 3.05.07г.