

УДК 541.6  
DOI 10.26456/vtchem2020.2.12

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

**М.Г. Виноградова**

*ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, г. Тверь*

Приведены численные расчеты энтальпии образования карбоновых кислот. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

**Ключевые слова:** энтальпия образования, взаимодействия атомов, численные расчёты.

В качестве объекта исследования взяты карбоновые кислоты. Интерес к ним вызван большим практическим значением этих соединений и особенностями строения. Они используются в органическом синтезе, химической и металлургической промышленности и т.п.

В работе применялись феноменологические методы исследования, базирующиеся на модели: молекула – система взаимодействующих атомов. Они реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования. С их помощью рассчитывается энтальпия образования молекул, свободных радикалов и т.д. [1;2].

Запишем для карбоновых кислот расчётную схему в четвертом приближении:

$$P_{C_n H_{2n+1} COOH} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CH} p_{C-H} + h_{CO} p_{C-O} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CO_1} \Gamma_{CO} + x_{OO_1} \Gamma_{OO} + x_{CC_2} \Delta_{CCC} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CO_2} \tau_{CO} + x_{CC_3} \omega_{CC} + x_{CO_3} \omega_{CO} + x_{CC_4} \nu_{CC} + x_{CO_4} \nu_{CO}. \quad (1)$$

Здесь  $p_{C-C}$ ,  $p_{C-H}$ ,  $p_{C-O}$  - валентные взаимодействия пары атомов соответственно СС, СН и СО,  $\Gamma_{CC}$ ,  $\Gamma_{CO}$ ,  $\Gamma_{OO}$  - невалентные взаимодействия пары соответствующих атомов через один атом С,  $\Delta_{CCC}$  - невалентные взаимодействия тройки атомов С через один скелетный атом,  $\tau_{CC}$ ,  $\tau_{CO}$ ,  $\omega_{CC}$ ,  $\omega_{CO}$ ,  $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CO}$  - невалентные взаимодействия пары атомов СС и СО соответственно через два, три и четыре атома С, а  $h_{CC}$ ,  $h_{CH}$ ,  $h_{CO}$ ,  $x_{CC_1}$ ,  $x_{CO_1}$ , ... - число таких взаимодействий.

Данная формула удобна для массового расчёта и прогнозирования различных свойств карбоновых кислот.

Анализ экспериментальных данных по энтальпии образования  $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$  исследуемых соединений показал следующие зависимости:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы и носит линейный характер для гомологов аналогичного строения, что, вероятно, связано с постоянным энергетическим вкладом  $\text{CH}_2$ -группы.

2. Значения  $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$  уменьшаются при увеличении длины цепи молекулы (табл. 1).

3. Разности энергий между структурными изомерами карбоновых кислот малы (5 кДж/моль), причем наибольшие значения  $\Delta_f H^0_{298(\text{ж})}$  имеют неразветвленные кислоты (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпии образования карбоновых кислот в жидкой фазе (в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298} (\text{ж})$
		Опыт [3]
1.	$\text{HCOOH}$	-424,7
2.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	-484,4
3.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-510,7
4.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	-533,8
5.	$\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	-559,4
6.	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	-564,4
7.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-583,9
8.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-610,2
9.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-636,0
10.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-659,7
11.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	-737,9

В табл. 2. представлены, значения энтальпийных параметров найденные МНК и результаты расчета энтальпий образования ряда карбоновых кислот по схеме (1) в жидкой фазе, показаны средняя абсолютная ошибка расчета ( $|\varepsilon|$ ) и максимальное отклонение ( $\varepsilon_{\text{max}}$ ).

В результате нехватки экспериментальных данных получается система с линейнозависимыми столбцами. Для решения возникшей проблемы, ряд параметров в схеме (1) был заменён:

$$P_{C_n H_{2n+1} COOH} = ha + \square_{CC} p_{C-C} + x_1 b + x_{CCC} \Delta_{CCC} + x_2 c + x_3 d + x_4 f \quad (2)$$

$$\text{Здесь } a = p_{C-H} + p_{C-O}, \quad b = \Gamma_{CC} + \Gamma_{CO} + \Gamma_{OO}, \quad c = \tau_{CC} + \tau_{CO}$$

,  $d = \omega_{CC} + \omega_{CO}, \quad f = \nu_{CC} + \nu_{CO},$  а  $h, x_1, x_2, x_3, x_4$  – число таких взаимодействий.

Таблица 2

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования карбоновых кислот в жидкой фазе (в кДж/моль) по схеме (2)

Параметр	$a$	$p_{c-c}$	$b$	$\Delta_{ccc}$	$c$	$d$	$f$
Значение параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (ж, 298К)	-131,996	261,717	-28,712	21,259	2,344	2,772	0,371
$\varepsilon$	0,3						
$\varepsilon_{\max}$	1,2						

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными, и таким образом, позволяют предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В табл. 3 представлены параметры схем расчёта, а в табл. 4 - результаты расчёта энтальпии образования карбоновых кислот в жидкой фазе от  $C_1$  до  $C_7$  по формуле (2).

Таблица 3

Параметры схем расчета свойств ряда карбоновых кислот

Молекула	Параметр						
	$a$	$p_{c-c}$	$b$	$\Delta_{ccc}$	$c$	$d$	$f$
HCOOH	3	0	1	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> COOH	5	1	3	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	7	2	4	0	2	0	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	9	3	5	0	3	2	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	11	4	6	0	4	3	2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	11	4	9	4	6	0	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	13	5	7	0	5	4	3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	15	6	8	0	6	5	4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	17	7	9	0	7	6	5
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	19	8	10	0	8	7	6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	25	11	13	0	11	10	9

Таблица 4

Результаты расчета по уравнению (2) энтальпий образования  
карбоновых кислот в жидкой фазе (кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^\circ$ (ж, 298 К)	
		Опыт [3]	Расчёт
1	2	3	4
1.	HCOOH	-424,7	-424,7
2.	CH <sub>3</sub> COOH	-484,4	-484,4
3.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-510,7	-510,7
4.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-533,8	-533,8
5.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-544,5
6.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-559,4	-558,9
7.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	---	-564,3
8.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-565,2
9.	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	-564,4	-564,4
10.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	-583,9	-584,4
11.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	-591,5
12.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	---	-587,1
13.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-587,6
14.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-593,4
15.	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	-581,1
16.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	---	-582,8
17.	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	---	-583,2
18.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	-610,2	-609,9
19.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	-617,4
20.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	-614,7
21.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	---	-609,9
22.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-612,7
23.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	---	-617,4
24.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	---	-607,1
25.	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-601,2
26.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	---	-608,7
27.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-617,3
28.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-613,4
29.	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	-610,3
30.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	-601,5
31.	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	-607,8
32.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	---	-608,7
33.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	---	-607,1
34.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )COOH	---	-605,5

### Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Виноградова, М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении. Дис. докт. хим. наук. Тверь: ТвГУ, 2004. 440 с.
3. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15thEdition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL:<http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.03.20).

### Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [Vinogradova.MG@tversu.ru](mailto:Vinogradova.MG@tversu.ru)

## ENTHALPY OF FORMATION OF CARBOXYLIC ACIDS: NUMERICAL CALCULATIONS AND SOME REGULARITIES

**M.G. Vinogradova**

*Tver State University, Tver*

Numerical calculations of the enthalpy of formation of carboxylic acids are given. Predictions are made. The calculation results are consistent with the experiment. Certain patterns have been identified.

**Keywords:** *enthalpy of formation, interaction of atoms, numerical calculations.*