

УДК 541.6

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИЕНОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова, А.М. Жерихова

Тверской государственной университет  
Кафедра физической химии

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

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

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам диенов скудны и порой разноречивы. Поэтому необходимы надёжные расчётные методы исследования, в частности феноменологические. Мы рассмотрим не все, а только те, которые основываются на концепции попарных и более сложных взаимодействий атомов в молекуле – атом-атомное представление.

Данные методы просты в обращении и успешно применяются для массового расчета. Но и они основываются на исходных (реперных) данных.

Феноменологические методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования [1]. Рассмотрим аддитивные схемы расчета для диенов.

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{CC}p_{C-C} + h_{C=C}p_{C=C} + h_{CH}p_{C-H}, \quad (1)$$

где  $h_{CC} = (n-3)$ ,  $h_{CH} = (2n-2)$ ,  $h_{C=C} = 2$ .

Они широко распространены в органической химии и являются самыми грубыми схемами, так как не отображают эффекта структурной изомерии.

В первом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{CC}p_{C-C} + h_{C=C}p_{C=C} + h_{CH}p_{C-H} + x_{CC1}\Gamma_{CC} + x_{CC'1}\Gamma_{CC'} + x_{C'C'1}\Gamma_{C'C'} + x_{CCC1}\Delta_{CCC} + x_{C'CC1}\Delta_{C'CC} + x_{C'C'C'1}\Delta_{C'C'C'} + x_{C'C'C'1}\Delta_{C'C'C'}, \quad (2)$$

где  $C'$  – атом углерода, находящийся у двойной связи.

Во втором приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{cc}p_{c-c} + h_{c=c}p_{c=c} + h_{cH}p_{c-H} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc'1}\Gamma_{cc'} + x_{c'c'1}\Gamma_{c'c'} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{c'cc1}\Delta_{c'cc} + x_{c'c'c1}\Delta_{c'c'c} + x_{c'c'c'1}\Delta_{c'c'c'} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{cc'2}\tau_{cc'} + x_{c'c'2}\tau_{c'c'} \quad (3)$$

В третьем приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n-2}} = h_{cc}p_{c-c} + h_{c=c}p_{c=c} + h_{cH}p_{c-H} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc'1}\Gamma_{cc'} + x_{c'c'1}\Gamma_{c'c'} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{c'cc1}\Delta_{c'cc} + x_{c'c'c1}\Delta_{c'c'c} + x_{c'c'c'1}\Delta_{c'c'c'} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{cc'2}\tau_{cc'} + x_{c'c'2}\tau_{c'c'} + x_{cc3}\omega_{cc} + x_{cc'3}\omega_{cc'} + x_{c'c'3}\omega_{c'c'} \quad (4)$$

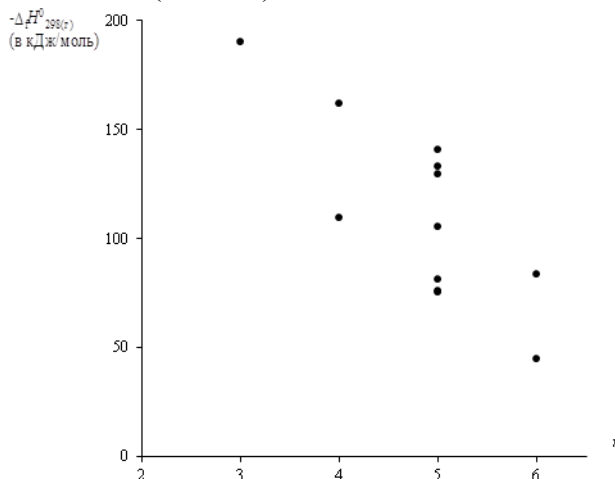
и т.д.

При определённых допущениях схема (4) переходит в (3), схема (3) - в схему (2), а последняя – в схему (1).

Формулы (1)–(4), удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств диенов.

Анализ экспериментальных данных по энтальпии образования  $\Delta_f H^0_{298(r)}$  диенов позволяет установить следующие зависимости:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения (с сопряжёнными связями и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе  $CN_2$ -группы.
2. При увеличении длины цепи молекулы  $\Delta_f H^0_{298(r)}$  уменьшается (табл.1)
3. Разности энергий между структурными изомерами диенов достигают 60 кДж/моль (см. рисунок), причем наибольшие значения  $-\Delta_f H^0_{298(r)}$  имеют неразветвленные диены с кумулированными связями (табл. 1).



Р и с . 1. Зависимости энтальпии образования диенов от от числа углеродных атомов

Таблица 1

Энтальпии образования диенов в газовой фазе (в кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ (г)
		Опыт
1	2	3
1	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	$190,5 \pm 1,2$ [2]
2	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$162,3 \pm 0,6$ [2]
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$110,0 \pm 1,1$ [2]
4	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$140,7 \pm 0,7$ [2]
5	<i>транс</i> - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$76,1 \pm 0,9$ [2]
6	<i>цис</i> - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$81,4 \pm 1,2$ [2]
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$105,6 \pm 1,2$ [2]
8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$133,1 \pm 0,8$ [2]
9	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	$75,5 \pm 1,1$ [2]
10	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$129,7$ [3]
11	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$84,1 \pm 0,9$ [2]
12	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	$45,1 \pm 1,1$ [2]

В табл. 2. представлены найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования ряда диенов по схемам (1) – (4).

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то в схемах (1)–(4), параметры  $\Gamma_{cc}$ ,  $\Delta_{c'cc}$ ,  $\Delta_{c'c'c}$ ,  $\Delta_{c'c'c'}$  пропадают, а параметры  $P_{cc}$ ,  $P_{c'c}$  и  $P_{c'c'}$  были заменены на параметр  $a$ , где  $a = P_{cc} + P_{c'c} + P_{c'c'}$ .

Таблица 2

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования диенов(в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе				
	$\Delta_f H^{\circ}$ (г, 298 К)				
	1	3	4	7	10
$a$	8,710	25,627	36,975	30,648	31,263
$\Gamma_{cc'}$	-	-66,119	-113,425	8,029	7,750
$\Gamma_{c'c'}$	-	-51,796	-104,345	-1,121	2,925
$\Delta_{c'cc}$	-	-	65,041	-11,279	-4,400
$\tau_{cc}$	-	-	-	-6,255	-5,550
$\tau_{cc'}$	-	-	-	-120,868	-129,738
$\tau_{c'c'}$	-	-	-	-173,947	-186,863
$\omega_{cc}$	-	-	-	-	-1,000
$\omega_{cc'}$	-	-	-	-	6,600
$\omega_{c'c'}$	-	-	-	-	15,250
$\bar{\varepsilon}$	30,6	33,6	31,7	3,4	0,5
$\varepsilon_{\max}$	138,2	88,5	73	7,9	2,7

Приведенная таблица даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия (по мере удаленности последних по цепи молекулы).

Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями  $\Delta_f H^\circ(\text{г}, 298 \text{ К})$ , как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как средняя абсолютная ошибка расчета  $|\bar{\varepsilon}|$ , так и максимальное отклонение  $\varepsilon_{\text{max}}$ , стремятся к некоторому пределу.

Здесь

$$|\bar{\varepsilon}| = (1/N) \sum_{k=1}^N |\varepsilon_k|, \text{ где } \varepsilon_k = P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}}; N - \text{число уравнений,}$$

$$\varepsilon_{\text{max}} = (P_{k, \text{ расч.}} - P_{k, \text{ опыт}})_{\text{max}}.$$

Рассчитанные величины в общем вполне согласуются с экспериментальными (хотя в разных приближениях – по-разному) и позволяют предсказать (в пределах ошибок опыта) недостающие значения свойств членов исследуемого ряда. Величины, рассчитанные в линейном приближении, следует рассматривать как ориентировочные, полезные для предварительной оценки свойств веществ, особенно не изученных или малоизученных экспериментально.

#### Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. 2<sup>nd</sup> ed. London; New York: Chapman and Hall, 1986. P. 87–232.
3. Lange's Handbook of Chemistry / editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 10.12.13).

## ENTHALPY OF FORMATION OF DIENES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

**Yu.G. Papulov, M. G. Vinogradova, A.M. Zherikhova**

Tver State University  
*Department of physical chemistry*

Numerical calculations of an enthalpy of formation of dienes are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

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

*Об авторах :*

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [rapulov\\_yu@mail.ru](mailto:rapulov_yu@mail.ru)

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

ЖЕРИХОВА Анастасия Максимовна – студентка 4 курса химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [mgvinog@mail.ru](mailto:mgvinog@mail.ru)