

УДК 541.6

ТЕПЛОЁМКОСТЬ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты теплоёмкости одноатомных спиртов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

Ключевые слова: теплоёмкость, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Анализ экспериментальных данных по теплоёмкости C_p^0 (г, 298) одноатомных спиртов позволяет установить следующие зависимости:

1. Теплоёмкость зависит от длины цепи молекулы. В гомологических рядах она возрастает с увеличением числа углеродных атомов, причем для гомологов аналогичного строения (*n*-спирты и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы

2. Разности теплоёмкости между структурными изомерами одноатомных спиртов достигают 9 Дж/моль·К, причем наибольшее значение C_p^0 (г, 298) имеют *n*-спирты (табл. 1).

Таблица 1

Теплоёмкости одноатомных спиртов в газовой фазе (в Дж/моль·К)

| № | Молекула | C_p^0 (г, 298) |
|----|--|------------------|
| | | Опыт [1] |
| 1 | CH_3OH | 44,1 |
| 2 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 65,6 |
| 3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 85,6 |
| 4 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ | 89,3 |
| 5 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 122,6 |
| 6 | $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ | 113,3 |
| 7 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ | 111,3 |
| 8 | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | 113,6 |
| 9 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 133,1 |
| 10 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ | 155,6 |
| 11 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ | 178,7 |

Аддитивные схемы расчёта одноатомных спиртов были рассмотрены нами в [2].

Простые схемы не учитывают взаимное влияние между несвязанными атомами:

$$P_{C_nH_{2n+1}OH} = (n-1)p_{C-C} + (2n+1)p_{C-H} + p_{C-OH}. \quad (1)$$

Такие схемы не отображают структурную изомерию.

В первом приближении, кроме валентных взаимодействий, рассматривается и взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n+1}OH} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CH}p_{C-H} + h_{COH}p_{C-OH} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{C(OH)_1}\Gamma_{COH} + x_{CC_1}\Delta_{CCC} + x_{CC(OH)_1}\Delta_{CCOH}, \quad (2)$$

где $h_{CC} = (n-1)$, $h_{CH} = (2n+1)$.

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

$$P_{C_nH_{2n+1}OH} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CH}p_{C-H} + h_{COH}p_{C-OH} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{C(OH)_1}\Gamma_{COH} + x_{CC_1}\Delta_{CCC} + x_{CC(OH)_1}\Delta_{CCOH} + x_{CC_2}\tau_{CC} + x_{C(OH)_2}\tau_{COH}. \quad (3)$$

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

$$P_{C_nH_{2n+1}OH} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CH}p_{C-H} + h_{COH}p_{C-OH} + x_{CC_1}\Gamma_{CC} + x_{C(OH)_1}\Gamma_{COH} + x_{CC_1}\Delta_{CCC} + x_{CC(OH)_1}\Delta_{CCOH} + x_{CC_2}\tau_{CC} + x_{C(OH)_2}\tau_{COH} + x_{CC_3}\omega_{CC} + x_{C(OH)_3}\omega_{COH}. \quad (4)$$

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

Здесь p_{C-C} , p_{C-H} , p_{C-OH} , x_{CC_1} , x_{CC_1}' , $x_{C(OH)_1}, \dots$ - параметры, выраженные через внутримолекулярные взаимодействия.

Формулы (1)–(4), удобны для массового расчёта и прогнозирования термодинамических свойств одноатомных спиртов.

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то в схемах (1) – (4) параметры p_{CC} , p_{CH} и p_{COH} были заменены на параметр a .

Где $a = p_{CH} + p_{CC} + p_{COH}$.

В табл. 2. представлены найденные МНК значения параметров и результаты расчета теплоёмкости ряда одноатомных спиртов в разных приближениях по формулам (1) – (4).

Рассчитанные величины в общем вполне согласуются с экспериментальными.

Параметры схем и результаты расчета теплоёмкости одноатомных спиртов (Дж/моль·К) в разных приближениях

| Параметр | Значения параметров оценки при их различном числе | | | | |
|-----------------------|---|--------|--------|---------|---------|
| | C_p^0 (г, 298) | | | | |
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| a | 8,517 | 9,351 | 10,761 | 10,871 | 11,025 |
| Γ_{cc} | - | -5,317 | -9,968 | -9,330 | 7,300 |
| $\Gamma_{сон}$ | - | 1,834 | -7,181 | -10,143 | -11,575 |
| Δ_{ccc} | - | - | 7,887 | 2,542 | -1,600 |
| $\Delta_{ссон}$ | - | - | 5,956 | 9,503 | -5,100 |
| τ_{cc} | - | - | - | -1,539 | 4,000 |
| $\tau_{сон}$ | - | - | - | 2,609 | -20,375 |
| ω_{cc} | - | - | - | - | -25,295 |
| $\omega_{сон}$ | - | - | - | - | -11,095 |
| $ \bar{\varepsilon} $ | 5,1 | 3,7 | 3,3 | 1,9 | 1,1 |
| ε_{max} | -11,9 | -9,8 | -9,8 | -9,0 | 4,9 |

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 C_p^0 (г, 298), как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как $|\bar{\varepsilon}|$, так и ε_{max} , стремятся к некоторому пределу. Существенное улучшение согласия расчёта с экспериментом начинается с учёта невалентных 1,2-взаимодействий (через два атома).

По значениям 9 параметров табл. 2 выполнен расчёт теплоёмкости одноатомных спиртов по формуле (4) с числом атомов С от 1 до 7 (см. табл. 3.)

Таблица 3.

Результаты расчета теплоёмкости по формуле (4) ряда одноатомных спиртов с C_1 - C_7 (Дж/моль·К)

| № | Молекула | C_p^0 (г, 298) | |
|---|------------------------------------|------------------|--------|
| | | Опыт [1] | Расчет |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | CH ₃ OH | 44,1 | 44,1 |
| 2 | CH ₃ CH ₂ OH | 65,6 | 65,6 |

Продолжение табл. 3

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|--|-------|-------|
| 3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 85,6 | 85,6 |
| 4 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ | 89,3 | 89,3 |
| 5 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ | 122,6 | 118,9 |
| 6 | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 113,3 | 113,3 |
| 7 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ | 111,3 | 111,3 |
| 8 | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | 113,6 | 113,6 |
| 9 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 133,1 | 138,0 |
| 10 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 121,3 |
| 11 | $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$ | - | 112,0 |
| 12 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 148,6 |
| 13 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 159,9 |
| 14 | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 143,0 |
| 15 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 143,0 |
| 16 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ | - | 130,6 |
| 17 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ | 155,6 | 157,0 |
| 18 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 140,4 |
| 19 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 120,0 |
| 20 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 162,7 |
| 21 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 134,8 |
| 22 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 116,4 |
| 23 | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 124,3 |
| 24 | $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 142,4 |
| 25 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 180,9 |
| 26 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 154,9 |
| 27 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 144,3 |
| 28 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 191,6 |
| 29 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ | - | 175,3 |
| 30 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 200,9 |
| 31 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 176,8 |
| 32 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 182,4 |
| 33 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ | 178,7 | 176,1 |
| 34 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 159,4 |
| 35 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 143,1 |
| 36 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ | - | 128,0 |
| 37 | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 181,8 |
| 38 | $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 165,1 |
| 40 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 124,4 |
| 41 | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | - | 143,4 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|--|---|-------|
| 42 | $(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | - | 161,4 |
| 43 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 185,8 |
| 44 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 158,0 |
| 45 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 128,4 |
| 46 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 127,0 |
| 47 | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 148,8 |
| 48 | $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 174,7 |
| 49 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 191,6 |
| 50 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 152,8 |
| 51 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 124,9 |
| 52 | $(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 150,9 |
| 53 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 228,0 |
| 54 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 192,8 |
| 55 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 209,7 |
| 56 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 172,7 |
| 57 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 152,7 |
| 58 | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 162,0 |
| 59 | $(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 189,3 |
| 60 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 141,9 |
| 61 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ | - | 112,7 |
| 62 | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ | - | 95,5 |
| 63 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 178,7 |
| 64 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | - | 141,7 |
| 65 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | - | 121,7 |
| 66 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | - | 238,6 |
| 67 | $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ | - | 213,1 |
| 68 | $(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | - | 229,4 |

Список литературы

1. 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).
2. Виноградова М.Г., Стороженко М.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2011. № 12. С. 127–129.

**THERMAL CAPACITY OF MONOATOMIC ALCOHOLS.
NUMERAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES**

M.G. Vinogradova, Yu.G.Papulov

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of an thermal capacity of monoanomic alcohols are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

Keywords: *thermal capacity, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах :

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: mgvinog@mail.ru

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: papulov_yu@mail.ru