

УДК 541.6

ЭНТРОПИЯ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

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

Ключевые слова: энтропия, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Анализ экспериментальных данных по энтропии S^0 одноатомных спиртов позволяет установить следующие зависимости:

1. Энтропия 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 энтропий между структурными изомерами одноатомных спиртов достигают 20 Дж/моль·К (рис.1), причем наибольшее значение $S^0_{298}(\text{г})$ имеют n -спирты (табл. 1).

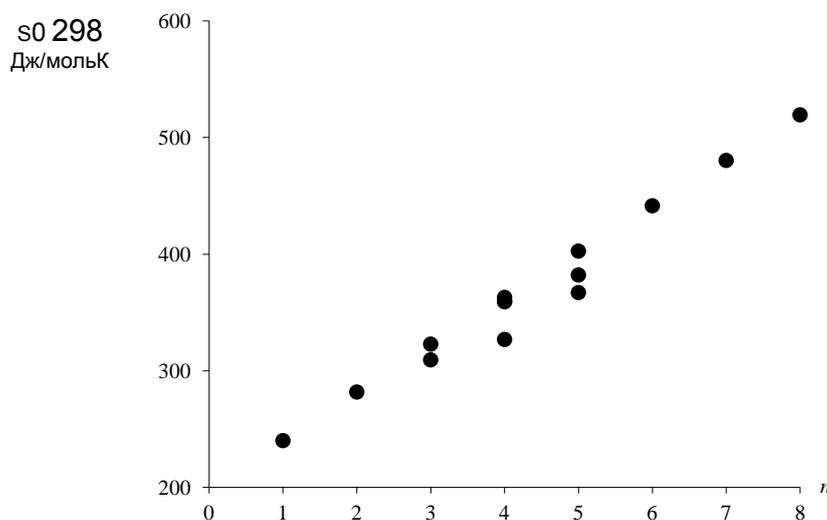


Рис. 1. Зависимости энтропии одноатомных спиртов от числа углеродных атомов

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

№ п/п	Молекула	S^0_{298} (г)
		Опыт
1.	CH ₃ OH	239,9 [1]
2.	CH ₃ CH ₂ OH	281,6 [1]
3.	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	322,7[1]
4.	(CH ₃) ₂ CHOH	309,2[1]
5.	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	362,8 [1]
6.	CH ₃ CHOHCH ₂ CH ₃	359,5 [1]
7.	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	359,0 [1]
8.	(CH ₃) ₃ COH	326,7 [1]
9.	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	402,5 [1]
10.	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH	382,0 [1]
11.	(CH ₃) ₂ CONCH ₂ CH ₃	366,9 [2]
12.	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	441,4 [1]
13.	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	480,3 [1]
14.	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	519,4 [2]

3. Энтропия зависит от степени замещения атомов в молекуле (рис. 2). Вклад метильной группы меньше, чем этильной. Зависимости нелинейны, линии имеют заметную кривизну. Имеет место их примерная симбатность.

Аддитивные схемы расчёта одноатомных спиртов были рассмотрены в [3].

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



Здесь p_{c-c} , $p_{c-н}$, $p_{c-он}$, x_{cc1} , x_{cc1}' , $x_{c(он)1}, \dots$ – параметры, выраженные через внутримолекулярные взаимодействия.

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то параметры p_{cc} , p_{cn} и p_{con} были заменены на параметр a .

Где $a = p_{cn} + p_{cc} + p_{con}$.

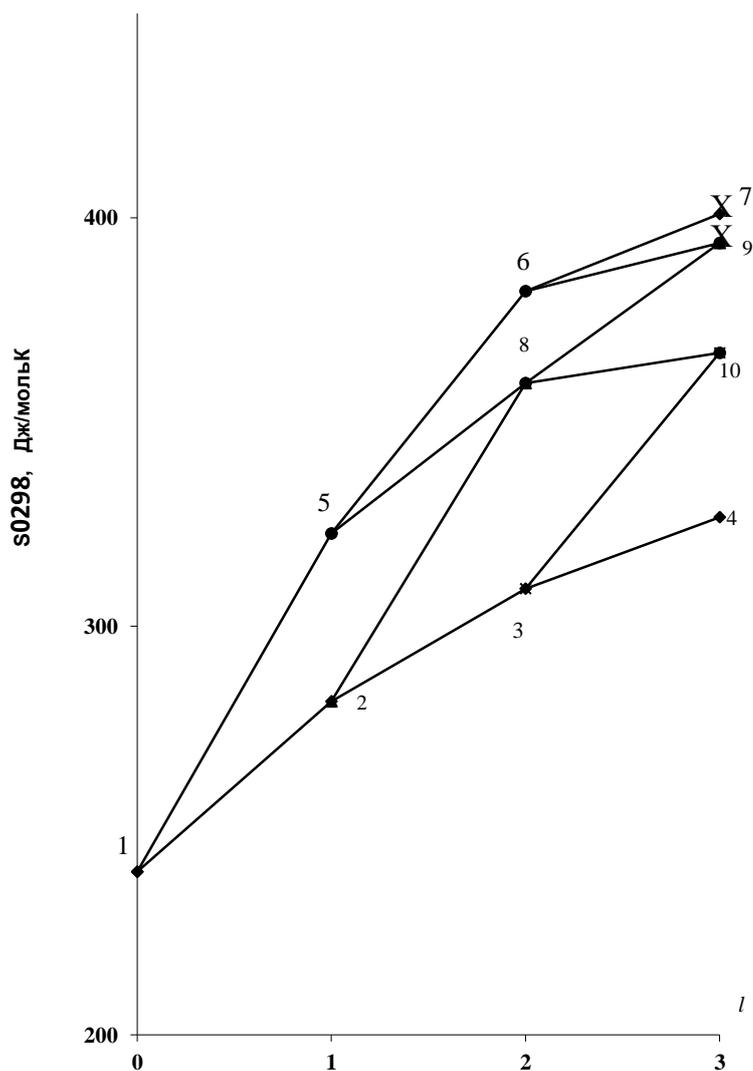


Рис.2. Зависимости энтропии замещённых одноатомных спиртов от степени замещения (показаны метильно – этильные линии):

- 1 – CH_3OH ; 2 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; 4 – $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$;
 5 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 6 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$; 7 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COH}$;
 8 – $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOH}$; 9 – $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{COH}$;
 10 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{COH}$

В табл. 2. представлены найденные МНК значения параметров и результаты расчета энтропии ряда одноатомных спиртов в разных приближениях.

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

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе					
	$S^{0298}(\text{г})$					
	1	3	5	7	9	11
a	24,509	38,919	54,820	55,690	57,504	59,975
Γ_{cc}	-	-74,797	-127,623	-124,782	-91,660	2,458
$\Gamma_{сон}$	-	8,650	-85,985	-101,343	-120,186	-139,833
Δ_{ccc}	-	-	103,414	84,817	38,270	-12,083
$\Delta_{ссон}$	-	-	53,009	67,726	59,052	-10,125
τ_{cc}	-	-	-	-7,058	-8,921	-0,450
$\tau_{сон}$	-	-	-	8,056	-18,654	-138,067
ω_{cc}	-	-	-	-	-32,268	-18,150
$\omega_{сон}$	-	-	-	-	-54,526	-143,442
ν_{cc}	-	-	-	-	-	-124,823
$\nu_{сон}$	-	-	-	-	-	-124,123
$ \bar{\varepsilon} $	53,5	21,3	9,1	8,5	4,6	0,9
ε_{\max}	-141,9	-84,2	-21,0	-19,1	21,8	3,2

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 $S^{0298}(\text{г})$, как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как $|\bar{\varepsilon}|$, так и ε_{\max} , стремятся к некоторому пределу.

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.

По значениям 11 параметров табл. 2 выполнен расчёт энтропии одноатомных спиртов с числом атомов С от 1 до 7 (см. табл. 3.)

Результаты расчета энтропии ряда одноатомных
спиртов с C₁-C₇ (Дж/моль·К)

№	Молекула	S ⁰ (г, 298)	
		Опыт	Расчет
1	2	3	4
1	CH ₃ OH	239,9 [1]	239,9
2	CH ₃ CH ₂ OH	281,6 [1]	280,0
3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	322,7 [1]	324,3
4	(CH ₃) ₂ CHOH	309,2 [1]	312,4
5	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	362,8 [1]	362,8
6	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	359,5 [1]	356,3
7	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	359,0 [1]	359,0
8	(CH ₃) ₃ COH	326,7 [1]	325,1
9	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	402,5 [1]	402,5
10	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(OH)CH ₃	-	373,6
11	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH	382,0 [1]	382,0
12	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂ OH	-	398,8
13	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	-	391,7
14	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ CH ₃	366,9 [2]	368,5
15	(CH ₃) ₂ CHCH(OH)CH ₃	-	390,5
16	(CH ₃) ₃ CCH ₂ OH	-	377,9
17	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	441,4 [1]	441,4
18	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(OH)CH ₃	-	291,5
19	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(OH)CH ₂ CH ₃	-	277,5
20	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-	432,5
21	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(OH)CH ₃	-	387,3
22	(CH ₃) ₂ CHCH(OH)CH ₂ CH ₃	-	398,1
23	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂ CH ₂ CH ₃	-	370,7
24	CH ₂ (OH)(CH ₃)CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	-	418,6
25	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	-	430,9
26	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH(OH)CH ₃	-	410,4
27	CH ₃ CH ₂ C(OH)(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-	393,8
28	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃)CH ₂ OH	-	425,5
29	(CH ₃) ₂ CHC(OH)(CH ₃)CH ₃	-	402,3
30	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₂ OH	-	398,8

Продолжение табл. 3.

1	2	3	4
31	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	403,1
32	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	409,6
33	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	480,3 [1]	480,4
34	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	330,4
35	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	192,4
36	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-	173,0
37	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-	470,8
38	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	196,7
39	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	163,4
40	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-	168,8
41	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-	160,7
42	$(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-	332,7
43	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	471,0
44	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	301,7
45	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	293,2
46	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	271,1
47	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	316,1
48	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	451,7
49	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	440,8
50	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	376,3
51	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	392,5
52	$(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	412,9
53	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	437,6
54	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	422,5
55	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	460,5
56	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	420,7
57	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	409,4
58	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	404,0
59	$(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	446,5
60	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	-	191,2

1	2	3	4
61	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	-	363,3
62	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	-	396,0
63	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-	451,9
64	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	-	412,2
65	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	400,9
66	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	-	432,2
67	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	-	414,4
68	$(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-	437,5

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. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.
3. Виноградова М.Г., Стороженко М.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2011. №12. С. 127–129.

ENTROPY OF MONOATOMIC ALCOHOLS. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

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

Keywords: *entropy, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах :

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