

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	$CH_3CH_2OH$	65,6
3	$CH_3CH_2CH_2OH$	85,6
4	$(CH_3)_2CHOH$	89,3
5	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	122,6
6	$CH_3CHONCH_2CH_3$	113,3
7	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	111,3
8	$(CH_3)_3COH$	113,6
9	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	133,1
10	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	155,6
11	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	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
$\Gamma_{cc}$	-	-5,317	-9,968	-9,330	7,300
$\Gamma_{сон}$	-	1,834	-7,181	-10,143	-11,575
$\Delta_{ccc}$	-	-	7,887	2,542	-1,600
$\Delta_{ссон}$	-	-	5,956	9,503	-5,100
$\tau_{cc}$	-	-	-	-1,539	4,000
$\tau_{сон}$	-	-	-	2,609	-20,375
$\omega_{cc}$	-	-	-	-	-25,295
$\omega_{сон}$	-	-	-	-	-11,095
$ \bar{\varepsilon} $	5,1	3,7	3,3	1,9	1,1
$\varepsilon_{max}$	-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  $\varepsilon_{max}$ , 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 <sub>3</sub> OH	44,1	44,1
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 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