

УДК 541.6

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОСПИРТОВ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, А.А. Белова

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

Приведены численные расчёты энтальпии образования тиоспиртов. Сделаны предсказания. Результаты расчёта согласуются с экспериментом. Выявлены определённые закономерности.

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

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

1) энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе  $\text{CH}_2$ -группы;

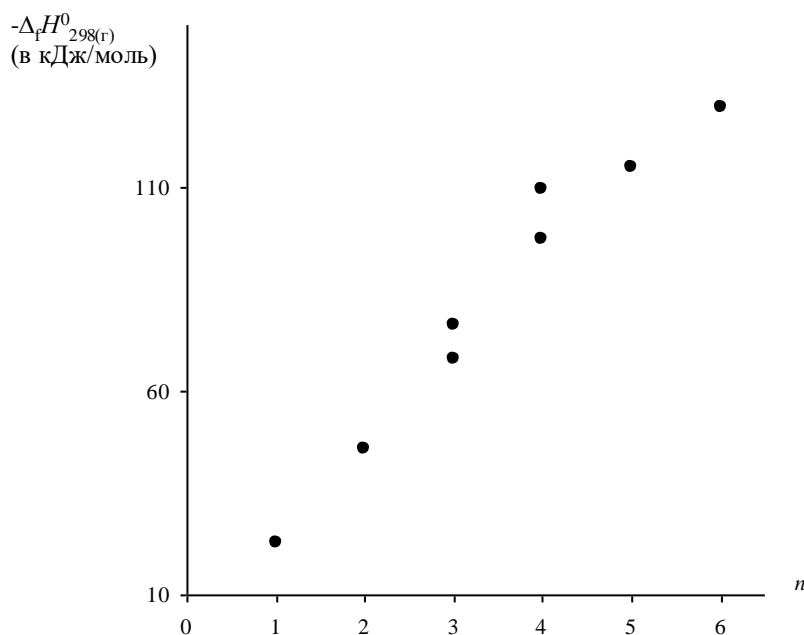
2) при увеличении длины цепи молекулы  $-\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$  увеличивается (табл.1);

3) разности энергий между структурными изомерами тиоспиртов достигают 12.5 кДж/моль (рис. 1), причем наибольшие значения  $-\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$  имеют разветвлённые тиоспирты (табл. 1).

Таблица 1

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

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298}(\text{г})$
		Опыт [1]
1	$\text{CH}_3\text{SH}$	-22.9
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-46.1
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-67.9
4	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	-76.2
5	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$	-97.3
6	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	-109.6
7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-114.9
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-129.9
9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-150.0
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	-211.5



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

Рассмотрим аддитивные схемы расчета для тиоспиртов.

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами:

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

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:

$$P_{C_nH_{2n+1}SH} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CS}p_{C-S} + h_{CH}p_{C-H} + h_{SH}p_{S-H} + x_{CC1}\Gamma_{CC} + x_{CS1}\Gamma_{CS} + x_{CCC1}\Delta_{CCC} + x_{CCS1}\Delta_{CCS} \quad (2)$$

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

$$P_{C_nH_{2n+1}SH} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CS}p_{C-S} + h_{CH}p_{C-H} + h_{SH}p_{S-H} + x_{CC1}\Gamma_{CC} + x_{CS1}\Gamma_{CS} + x_{CCC1}\Delta_{CCC} + x_{CCS1}\Delta_{CCS} + x_{CC2}\tau_{CC} + x_{CS2}\tau_{CS} \quad (3)$$

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

$$P_{(C_nH_{2n+1})_2S} = h_{CC}p_{C-C} + h_{CS}p_{C-S} + h_{CH}p_{C-H} + h_{SH}p_{S-H} + x_{CC1}\Gamma_{CC} + x_{CS1}\Gamma_{CS} + x_{CCC1}\Delta_{CCC} + x_{CCS1}\Delta_{CCS} + x_{CC2}\tau_{CC} + x_{CS2}\tau_{CS} + x_{CC3}\omega_{CC} + x_{CS3}\omega_{CS} \quad (4)$$

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 тиоспиртов.

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то в схемах (1)–(3), параметры  $p_{c-c}$ ,  $p_{c-s}$ ,  $h_{сн}p_{c-н}$ , и  $p_{s-н}$  были заменены на параметр  $a$ .

Здесь  $a = p_{c-c} + p_{c-s} + p_{c-н} + p_{s-н}$ .

В табл. 2. представлены найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования ряда тиоспиртов по схемам (1) – (3).

Рассчитанные величины согласуются с экспериментальными и позволяют предсказать в пределах ошибок опыта недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

Т а б л и ц а 2

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

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К) при их различном числе		
	1	5	7
$a$	-6.656	-4.548	-4.580
$\Gamma_{cc}$	---	-6.926	-10.552
$\Gamma_{cs}$	---	-10.726	-9.133
$\Delta_{ccc}$	---	-0.590	4.581
$\Delta_{ccs}$	---	2.505	2.998
$\tau_{cc}$	---	----	3.858
$\tau_{cs}$	---	---	1.678
$ \bar{\varepsilon} $	5.6	0.5	0.2
$\varepsilon_{\max}$	16.4	1.5	-0.5

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  $\Delta_f H^\circ$  (г, 298 К) улучшается.

В табл. 3 представлены параметры схем расчёта, а в табл. 4 – результаты расчёта энтальпии образования тиоспиртов от  $C_1$ – $C_6$  по формуле (3).

Т а б л и ц а 3

Параметры схем расчета свойств тиоспиртов

Молекула	Число параметров						
	$a$	$\Gamma_{cc}$	$\Gamma_{cs}$	$\Delta_{ccc}$	$\Delta_{ccs}$	$\tau_{cc}$	$\tau_{cs}$
$\text{CH}_3\text{SH}$	5	0	0	0	0	0	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	8	0	1	0	0	0	0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	11	1	1	0	0	0	1
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	11	1	2	0	1	0	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$	14	3	1	1	0	0	2
$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	14	3	3	1	3	0	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	17	4	1	1	0	2	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	20	4	1	0	0	3	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	23	5	1	0	0	4	1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	32	8	1	0	0	5	1

Т а б л и ц а 4

Результаты расчета по уравнению (3) энтальпий образования тиоспиртов (кДж/моль).

№	Молекула	$\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К)	
		Опыт [1]	Расчёт
1	2	3	4
1.	$\text{CH}_3\text{SH}$	-22.9	-22.9
2.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-46.1	-45.8
3.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-67.9	-68.4
4.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	-76.2	-76.2
5.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	---	-88.8
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	---	-94.9
7.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SH}$	-97.3	-97.0
8.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_3$	-109.6	-109.6
9.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	---	-109.3
10.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	---	-115.4
11.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-113.7
12.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SH}$	---	-113.5
13.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_3$	---	-124.5
14.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	---	-119.7

1	2	3	4
15.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-114.9	-115.2
16.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SH}$	---	-127.0
17.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-129.9	-129.7
18.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	---	-135.8
19.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-134.1
20.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	---	-135.6
21.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	---	-141.8
22.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-140.1
23.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-144.9
24.	$\text{SHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-134.0
25.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	---	-131.8
26.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	---	-137.9
27.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_2\text{CH}_3$	---	-139.4
28.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	---	-132.5
29.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	---	-135.2
30.	$\text{SHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	---	-129.1
31.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SH}$	---	-136.1
32.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{SHCH}_3$	---	-155.2

### 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: 10.12.15).

### ENTHALPY OF FORMATION OF THIOALCOHOLS. NUMERICAL CALCULATIONS AND SOME REGULARITIES

M.G. Vinogradova, A.A. Belova

Tver State University  
Department of physical chemistry

Numerical calculations of an enthalpy of formation thermal capacity of thioalcohols 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:*

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

БЕЛОВА Алёна Александровна – магистрант, химико-технологический факультет Тверского государственного университета, кафедра физической химии