

И. Г. РЫС

**ВИРТУАЛЬНАЯ ЭНТРОПИЯ ФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ,
ВЫЧИСЛЕННАЯ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНСТАНТ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным [16 VI 1939])

Изучение диффракции электронов в газообразном фтористом кремнии, произведенное Броквейем и Воллом⁽¹⁾ и Брауне и Пинновым⁽²⁾ показало, что молекула SiF₄ обладает тетраэдрической структурой, причем межатомное расстояние Si—F $r = 1.54 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾ или 1.55 \AA ⁽²⁾. Принимая последнее значение r , легко вычислить момент инерции молекулы ($A_F = 19.00$; $N = 6.06 \cdot 10^{23}$)

$$J_1 = J_2 = J_3 = \frac{8}{3} \cdot \frac{A}{N} r^2 = 200.9 \cdot 10^{-40} \text{ г/см}^2.$$

Основные колебания SiF₄ установлены, исходя из изучения раман-спектра [Иост с сотрудниками⁽⁶⁾] и инфракрасного спектра [Бейли с сотрудниками⁽⁴⁾]. Значения их приведены в табл. 1. Несмотря на то, что колебания ν_2 и ν_4 , имеющие наибольшее значение для вибрационной энтропии SiF₄, неактивны в раман-спектре⁽³⁾ и выходили за

Таблица 1

Колебание	Степень вырождения	Волновое число в см ⁻¹	Автор и метод
ν_1	1	800	Иост—раман-спектр Бейли—инфракрасный спектр, полоса максимальной интенсивности
ν_3	3	1022	
ν_4	3	(420)	Бейли—рассчитаны из наблюдаемых в инфракрасном спектре комбинационных тонов
ν_2	2	(260)	

пределы области измерения инфракрасного спектра⁽⁴⁾, все же можно считать, что частоты их установлены с сравнительно малой погрешностью: максимальное отклонение наблюдаемого положения центра инфракрасной полосы от вычисленного равно— 35 см^{-1} (для $\nu_2 + \nu_4$).

Менее достоверны, но все же близки к приведенным в табл. 1 вычисленные Иостом с сотрудниками из соотношений между частотами других тетрагалогенидов значения $\nu_2 = 285$, $\nu_3 = 1000$ и $\nu_4 = 431 \text{ см}^{-1}$, а также и вычисленные аналогичным методом Бейли с сотрудниками величины $\nu_2 = 304$ и $\nu_4 = 447 \text{ см}^{-1}$.

Вычисление виртуальной энтропии SiF_4 произведено по известной приближенной формуле:

$$S = 4.573 \left\{ 4 \log T + \frac{3}{2} \log M + \frac{1}{2} \log J_1 J_2 J_3 - \log s + \log g_0 + \sum \left[\frac{\theta}{T} \frac{0.4343}{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1} - \log \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \right] \right] \right\} + 265.349.$$

Квантовый вес g_0 принят равным единице, как это известно для других тетраэдрических молекул; число симметрии $s=12$; молекулярный вес $M=28.06+4 \cdot 19.00=104.06$; J вычислено выше, значения частот приведены в табл. 1.

Результаты вычислений приведены в табл. 2:

Таблица 2

Виртуальная энтропия фтористого кремния от 298.2 до 573.2° абс.

Температура		Энтропия в кал /°С.·моль		
°С	°абс.	поступательная + ротационная	колебательная	общая
25.0	298.2	60.932	6.507	67.439
100.0	373.2	62.714	8.846	71.560
126.8	400.0	63.226	9.650	72.876
200.0	473.2	65.600	11.747	76.347
226.8	500.0	64.999	12.477	77.476
300.0	573.2	66.123	14.371	80.494

Величина отклонений рассчитанных значений энтропии от истинных определяется в основном неточностью значений ν_2 и ν_4 . Если например, принять $\nu_2=285 \text{ см}^{-1}$, то приведенные в табл. 2 величины энтропий должны быть уменьшены на 0.317 кал/°С. моль при 298.2° абс. и на 0.351 кал/°С. моль при 573.2° абс. Меньшую роль может играть ошибка в определении межатомного расстояния. Если например, принять $r=1.54 \text{ \AA}$ (Броквей и Волл), то $J=198.3 \cdot 10^{-40} \text{ г/см}^2$ и энтропия уменьшается на независящую от температуры и незначительную величину, равную 0.039 кал/°С. моль.

В связи с вышеизложенным можно полагать, что отклонения вычисленных значений энтропии от истинных не превосходят 0.5 кал/°С. моль. Подобная или даже вдвое большая ошибка будет играть при расчете равновесий, в которых участвует SiF_4 , меньшую роль, чем возможная неточность в определении теплоты образования SiF_4 .

Лаборатория общей химии
Металлургического института им. Сталина
Днепропетровск

Поступило
25 V 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Brokway, Wall, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2373 (1934). ² H. Braune, P. Pinnow, Z. Phys. Chem., 35, 239—256 (1937). ³ Yost, Lassetre, Gross, J. Chem. Phys., 4, 325 (1936). ⁴ Bailey, Hale, Thompson, J. Chem. Phys., 5, 274—275 (1937); Proc. Roy. Soc., A. 167, 555—567 (1938).