

В. М. ТАТЕВСКИЙ

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ • В ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 X 1950)

Выдвинутое автором ^(1,2) представление об определенных качественно специфичных типах связей углерод — углерод в молекулах углеводородов позволяет объяснить закономерности в межатомных расстояниях СС в углеводородах и предсказать межатомные расстояния в связях углерод — углерод в молекулах разнообразных углеводородов, еще неизученных экспериментально.

Это представление о качественно специфичных типах связей углерод — углерод позволило нам ⁽³⁾ построить аддитивную схему для теплот образования углеводородов различных классов, в общем удовлетворительно отображающую закономерности в теплотах образования углеводородов и показывающую, что распространенное мнение о неаддитивности теплот образования для многих классов углеводородов является ошибочным.

Однако построенная нами ранее аддитивная схема для теплот образования углеводорода, основанная на представлении о типах связей СС и СН, не отображала изменений в теплотах образования, связанных со структурной изомерией углеводородов, таких, например, различий в теплотах образования, какие имеют место у нормальных и разветвленных парафинов, *о*-, *м*-, *п*-замещенных бензолов и т. п.

В настоящей работе мы расширяем изложенные ранее представления и для каждого типа связей СС и СН вводим еще подтипы связей СС и СН.

Введение подтипов связей СС и СН позволяет более полно учесть особенности химического строения углеводородов и, в частности, позволяет построить аддитивную схему, отображающую изменения теплот образования, связанные со структурной (и в ряде случаев — пространственной) изомерией.

В настоящей статье мы иллюстрируем наш подход к этому вопросу только на примере алканов, хотя аналогичные результаты получены автором для всех других главных классов углеводородов.

В алканах все связи СС принадлежат к типу $\text{>C} - \text{C} \text{<} \text{ } ^{(1)}$.

Введем следующие подтипы связей СС в алканах (см. табл. 1).

Все связи СН в алканах одного типа $\text{>C} - \text{H}$. Введем следующие подтипы связей СН в алканах (исключая метан) (см. табл. 2).

Таблица 1

Подтипы связей СС в алканах

Первый атом С	Второй атом С	Число связей данного подтипа	Обозначение для тепло-содержания связи
Первичн.	Первичн.	n_{11}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_1}$
"	Вторичн.	n_{12}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_2}$
"	Третичн.	n_{13}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_3}$
"	Четвертичн.	n_{14}	$\Delta H^\circ_{C_1-C_4}$
Вторичн.	Вторичн.	n_{22}	$\Delta H^\circ_{C_2-C_2}$
"	Третичн.	n_{23}	$\Delta H^\circ_{C_2-C_3}$
"	Четвертичн.	n_{24}	$\Delta H^\circ_{C_2-C_4}$
Третичн.	Третичн.	n_{33}	$\Delta H^\circ_{C_3-C_3}$
"	Четвертичн.	n_{34}	$\Delta H^\circ_{C_3-C_4}$
Четвертичн.	"	n_{44}	$\Delta H^\circ_{C_4-C_4}$

Таблица 2

Подтипы связей СН в алканах

Атом С	Число связей данного подтипа	Обозначение для тепло-содержания связи
Первичн.	n_1	$\Delta H^\circ_{C_1-H}$
Вторичн.	n_2	$\Delta H^\circ_{C_2-H}$
Третичн.	n_3	$\Delta H^\circ_{C_3-H}$

Легко показать, что для любого алкана справедливы уравнения

$$n_1 = 3n_{12} + 3n_{13} + 3n_{14},$$

$$n_2 = n_{12} + 2n_{22} + n_{23} + n_{24}, \quad (1)$$

$$n_3 = \frac{1}{3}n_{13} + \frac{1}{3}n_{23} + \frac{2}{3}n_{33} + \frac{1}{3}n_{34}.$$

С помощью этих уравнений уравнение аддитивной схемы для теплот образования алканов из атомов

$$\sum n_{ij} \Delta H^\circ_{C_i-C_j} + \sum n_k \Delta H^\circ_{C_k-H} = \Delta H^\circ_{C_n H_{2n+2}} \text{ (ат)} \quad (2)$$

можно привести к виду

$$\sum n_{ij} A_{ij} = \Delta H^\circ_{C_n H_{2n+2}} \text{ (ат)}, \quad (2a)$$

где

$$A_{12} = \Delta H^\circ_{C_1-C_2} + 3\Delta H^\circ_{C_1-H} + \Delta H^\circ_{C_2-H}, \quad (3)$$

$$A_{13} = \Delta H^\circ_{C_1-C_3} + 3\Delta H^\circ_{C_1-H} + \frac{1}{3}\Delta H^\circ_{C_3-H},$$

$$\begin{aligned}
A_{14} &= \Delta H_{C_1-C_4}^\circ + 3\Delta H_{C_1-H}^\circ, \\
A_{22} &= \Delta H_{C_2-C_2}^\circ + 2\Delta H_{C_2-H}^\circ, \\
A_{23} &= \Delta H_{C_1-C_3}^\circ + \Delta H_{C_2-H}^\circ + 1/3 \Delta H_{C_3-H}^\circ, \\
A_{24} &= \Delta H_{C_2-C_4}^\circ + \Delta H_{C_2-H}^\circ, \\
A_{33} &= \Delta H_{C_3-C_3}^\circ + 2/3 \Delta H_{C_3-H}^\circ, \\
A_{34} &= \Delta H_{C_3-C_4}^\circ + 1/3 \Delta H_{C_3-H}^\circ, \\
A_{44} &= \Delta H_{C_4-C_4}^\circ.
\end{aligned} \tag{3}$$

Если аддитивная схема выполняется, то уравнение (2) должно удовлетворяться для всех алканов с одними и теми же численными значениями постоянных (3), которые могут быть определены из теплот образования алканов каким-либо методом, например методом наименьших квадратов. Соответствующие расчеты показывают, что это действительно имеет место, и аддитивная схема такого типа хорошо отображает различия в теплотах образования нормальных и разветвленных алканов.

Численные значения теплот образования газообразных алканов из атомов газообразного атомарного углерода и газообразного атомарного водорода получаются путем пересчета теплот сгорания с использованием величины теплот сублимации углерода $\Delta H_{C_p}^\circ$, теплоты диссоциации молекулярного водорода $\Delta H_{H_2}^\circ$, теплоты образования углекислоты $\Delta H_{CO_2}^\circ$ и теплоты образования воды $\Delta H_{H_2O}^\circ$. Среди этих величин значение $\Delta H_{C_p}^\circ$ является до сих пор спорным. Существенным является вопрос, зависит ли возможность построения аддитивной схемы от численного значения всех указанных выше величин. Можно легко показать, что выполнимость или невыполнимость аддитивной схемы не зависит от численных значений всех указанных выше величин.

Действительно, $\Delta H_{C_nH_{2n+2}}^\circ$ (ат) следующим образом выражается через теплоту сгорания $\Delta H_{C_nH_{2n+2}}^\circ$ (сгор):

$$\begin{aligned}
\Delta H_{C_nH_{2n+2}}^\circ \text{ (ат)} &= n\Delta H_{CO_2}^\circ + (2n+2)^{1/2} \Delta H_{H_2O}^\circ - n\Delta H_{C_p}^\circ - \\
&- (2n+2)^{1/2} \Delta H_{H_2}^\circ - \Delta H_{C_nH_{2n+2}}^\circ \text{ (сгор)}.
\end{aligned} \tag{4}$$

Легко показать, что для всех алканов имеют место равенства

$$\begin{aligned}
n &= 3/2 n_{12} + 4/3 n_{13} + 5/4 n_{14} + n_{22} + 5/6 n_{23} + \\
&+ 3/4 n_{24} + 2/3 n_{33} + 7/12 n_{34} + 1/2 n_{44},
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
(2n+2) &= 4n_{12} + 10/3 n_{13} + 3n_{14} + 2n_{22} + 4/3 n_{23} + \\
&+ n_{24} + 2/3 n_{33} + 1/3 n_{34}.
\end{aligned} \tag{6}$$

Подставляя в уравнение (3) выражение (4) для $\Delta H_{C_nH_{2n+2}}^\circ$ (ат), перенося члены с $\Delta H_{CO_2}^\circ$, $\Delta H_{H_2O}^\circ$, $\Delta H_{C_p}^\circ$ и $\Delta H_{H_2}^\circ$ в левую часть и используя (5) и (6), получим

$$\begin{aligned}
n_{12}A'_{12} + n_{13}A'_{13} + n_{14}A'_{14} + n_{22}A'_{22} + n_{23}A'_{23} + n_{24}A'_{24} + \\
+ n_{33}A'_{33} + n_{34}A'_{34} + n_{44}A'_{44} = -\Delta H_{C_nH_{2n+2}}^\circ \text{ (сгор)},
\end{aligned} \tag{7}$$

где

$$\begin{aligned} A'_{12} &= A_{12} + \frac{3}{2} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + 4 (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{13} &= A_{13} + \frac{4}{3} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + \frac{4}{3} (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{14} &= A_{14} + \frac{5}{4} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + 3 (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{22} &= A_{22} + (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + 2 (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{23} &= A_{23} + \frac{5}{6} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + \frac{4}{3} (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{24} &= A_{24} + \frac{3}{4} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{33} &= A_{33} + \frac{2}{3} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + \frac{2}{3} (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{34} &= A_{34} + \frac{7}{12} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}) + \frac{1}{3} (\frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{H_2O}), \\ A'_{44} &= A_{44} + \frac{1}{2} (\Delta H^{\circ}_{C\beta} - \Delta H^{\circ}_{CO_2}). \end{aligned}$$

Следовательно, как показывает вывод уравнения (7), оно всегда будет удовлетворяться независимо от численного значения величин $\Delta H^{\circ}_{C\beta}$, $\Delta H^{\circ}_{CO_2}$, $\Delta H^{\circ}_{H_2}$, $\Delta H^{\circ}_{H_2O}$, если только уравнение (2а) удовлетворяется при каких-либо численных значениях этих величин. Следовательно, выполнение или невыполнение аддитивной схемы не зависит ни от численного значения теплоты сублимации углерода, использованного для расчета $\Delta H^{\circ}_{C_nH_{2n+2}}$ (ат), ни от численного значения величин $\Delta H^{\circ}_{H_2}$, $\Delta H^{\circ}_{CO_2}$, $\Delta H^{\circ}_{H_2O}$. Изменение численных значений этих величин приведет только к изменению численных значений постоянных A_{ij} (постоянные A'_{ij} не зависят от этих величин).

Следует заметить, что математический аппарат построения аддитивной схемы, развитый выше, приложим не только к построению аддитивной схемы для теплот образования, но и к построению аддитивной схемы для других величин, характеризующих молекулу углеводорода, в том числе для молекулярных объемов и молекулярных рефракций, однако вопрос о том, будет или не будет выполняться подобная аддитивная схема для каждой величины, должен решаться и анализироваться отдельно с помощью анализа соответствующих экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Татевский, ДАН, 74, № 2 (1950). ² В. М. Татевский, Вестн Моск. ун-та, № 10 (1950). ³ В. М. Татевский, В. В. Коробов и Э. А. Мендерицкий, ДАН, 74, № 4 (1950).