

В. М. ТАТЕВСКИЙ, В. В. КОРОБОВ и Э. А. МЕНДЖЕРИЦКИЙ

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 X 1950)

Анализ закономерностей в межатомных расстояниях в молекулах углеводородов, проведенный одним из авторов (1, 2), показывает, что для объяснения и предсказания особенностей геометрической конфигурации молекул углеводородов необходимо ввести представление о типах химических связей углерод — углерод.

В нашей предшествующей работе (3) мы показали, что, исходя из 12 типов связей углерод — углерод в молекулах углеводородов, можно построить аддитивную схему для теплот образования углеводородов, хорошо передающую в общих чертах экспериментально установленные закономерности в теплотах образования углеводородов различных классов.

Однако построенная нами аддитивная схема, основанная на указанных типах связей СС и СН, не могла передать различий в теплотах образования углеводородов с нормальной и разветвленной цепью.

Дальнейшее развитие указанных выше представлений о типах связей СС и СН, основанное на введении подтипов связей СС и СН, проведенное одним из авторов (4), позволило дать метод построения аддитивной схемы, отображающей различие в теплотах образования углеводородов с нормальной и разветвленной цепью.

Для алканов (парафиновых углеводородов) уравнение аддитивной схемы имеет вид (4):

$$n_{12} A_{12} + n_{13} A_{13} + n_{14} A_{14} + n_{22} A_{22} + n_{23} A_{23} + n_{24} A_{24} + n_{33} A_{33} + n_{34} A_{34} + \\ + n_{44} A_{44} = \Delta H_{C_n H_{2n+2}}^0 \text{ (ат)}, \quad (1)$$

где n_{12} — число связей $C_1 - C_2$, т. е. связей между первичным и вторичным атомами углерода; n_{13} — число связей $C_1 - C_3$, т. е. связей между первичным и третичным атомами углерода, и т. д.; A_{ij} — некоторые постоянные, выражения для которых приведены в работе (4); $\Delta H_{C_n H_{2n+2}}^0 \text{ (ат)}$ — изменение теплосодержания при образовании 1 моля

Таблица 1

Значения постоянных A_{ij}
для температур 0 и 298,16° К
(в ккал)

Постоян- ные	$T=0^\circ \text{ К}$	$T=298,16^\circ \text{ К}$
A_{12}	—403,950	—410,418
A_{13}	—347,248	—352,866
A_{14}	—319,088	—324,250
A_{22}	—231,992	—235,482
A_{23}	—174,553	—177,321
A_{24}	—145,874	—148,227
A_{33}	—116,495	—118,233
A_{34}	— 86,675	— 87,996
A_{44}	— 56,172	— 56,990

Таблица 2

Теплоты образования алканов в газообразном состоянии из атомов по экспериментальным данным и рассчитанные по аддитивной схеме (в ккал)

№№	Углеводород	ΔH_f° (ат) эксп.	ΔH_f° (ат) рассчит.	ΔH_f° 298,16 (ат) эксп.	ΔH_f° 298,16 (ат) рассчит.
1	Метан	347,552	(347,552)	352,607	(352,607)
2	Этан	576,347	(576,347)	585,494	(585,494)
3	Пропан	807,607	807,900	820,618	820,836
4	<i>n</i> -бутан	1039,852	1039,892	1056,150	1056,318
5	2-метилпропан	1041,12	1041,74	1057,790	1058,60
6	<i>n</i> -пентан	1271,985	1271,88	1291,88	1291,80
7	2-метилбутан	1273,37	1273,00	1293,80	1293,47
8	2,2-диметилпропан	1276,01	1276,35	1296,55	1297,00
9	<i>n</i> -гексан	1503,99	1503,88	1527,38	1527,28
10	2-метилпентан	1505,04	1504,99	1529,08	1528,95
11	3-метилпентан	1504,37	1504,25	1528,44	1528,34
12	2,2-диметилбутан	1507,53	1507,09	1531,77	1531,39
13	2,3-диметилбутан	1505,83	1505,50	1529,91	1529,70
14	<i>n</i> -гептан	1735,96	1735,87	1762,85	1762,76
15	2-метилгексан	1736,88	1736,98	1764,56	1764,43
16	3-метилгексан	1736,25	1736,25	1763,92	1763,83
17	3-этилпентан	1735,39	1735,51	1763,30	1763,22
18	2,2-диметилпентан	1739,29	1739,08	1767,25	1766,88
19	2,3-диметилпентан	1737,58	1736,74	1765,58	1764,57
20	2,4-диметилпентан	1738,27	1738,10	1766,26	1766,11
21	3,3-диметилпентан	1738,21	1737,82	1766,13	1765,79
22	2,2,3-триметилбутан	1738,86	1738,41	1766,92	1766,48
23	<i>n</i> -октан	1967,94	1967,86	1998,32	1998,25
24	2-метилгептан	1969,03	1968,97	2000,00	1999,92
25	3-метилгептан	1968,25	1968,24	1999,34	1999,31
26	4-метилгептан	1968,24	1968,24	1999,20	1999,31
27	3-этилгексан	1967,32	1967,50	1998,90	1998,70
28	2,2-диметилгексан	1970,84	1971,07	2002,21	2002,36
29	2,3-диметилгексан	1968,37	1968,73	1999,63	2000,05
30	2,4-диметилгексан	1969,35	1969,35	2000,94	2000,98
31	2,5-диметилгексан	1970,22	1970,09	2001,71	2001,59
32	3,3-диметилгексан	1969,51	1969,81	2001,11	2001,27
33	3,4-диметилгексан	1968,13	1968,00	1999,41	1999,44
34	2-метил-3-этилпентан	1967,57	1968,00	1998,98	1999,44
35	3-метил-3-этилпентан	1968,29	1968,55	1999,88	2000,18
36	2,2,3-триметилпентан	1969,38	1969,69	2001,11	2001,35
37	2,2,4-триметилпентан	1970,34	1972,18	2002,07	2004,03
38	2,3,3-триметилпентан	1968,62	1969,17	2000,23	2000,87
39	2,3,4-триметилпентан	1968,53	1969,23	2000,47	2000,80
40	2,2,3,3-тетраметилбутан	1970,70	(1970,70)	2002,49	(2002,49)
41	<i>n</i> -нонан	2199,90	2199,85	2233,78	2233,73
42	<i>n</i> -декан	2431,87	2431,85	2469,25	2469,21
43	<i>n</i> -додекан	2895,81	2895,83	2940,18	2940,17
44	<i>n</i> -гексадекан	3823,68	3823,80	3882,05	3882,10

Примечания. 1. Экспериментальные значения ΔH_f° (ат) вычислены на основании данных последних лет по ΔH_f° образования алканов из элементов и следующих значений теплоты сублимации графита ΔH_f° (гр.) и теплоты диссоциации молекулярного водорода ΔH_f° (вод.):

$$\Delta H_f^\circ \text{ (гр.)} = 125,055 \text{ ккал,} \quad \Delta H_f^\circ \text{ 298,16 (гр.)} = 126,362 \text{ ккал,}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ (вод.)} = 103,240 \text{ ккал.} \quad \Delta H_f^\circ \text{ 298,16 (вод.)} = 104,178 \text{ ккал.}$$

Как уже указывалось в предыдущей статье, выбор этих значений из имеющихся в литературе данных не влияет на выполнение аддитивной схемы.

2. Рассмотрение табл. 2 показывает, что только в трех случаях разница между рассчитанными значениями $\Delta H_{C_n H_{2n+2}}^\circ$ (ат) и экспериментальными значительно больше

углеводорода в стандартном газообразном состоянии из атомов газообразного углерода и газообразного водорода.

Значения девяти постоянных A_{ij} были вычислены нами из значений $\Delta H_{C_n H_{2n+2}}^0$ (ат) для 44 алканов. Экспериментальные значения $\Delta H_{C_n H_{2n+2}}^0$ (ат) были рассчитаны нами из экспериментальных данных по теплотам сгорания соответствующих углеводородов, приведенных в сводках (5, 6) для температур 298,16 и 0° К.

Для 44 алканов, приведенных в табл. 2, значения постоянных A_{ij} , позволяющие наилучшим образом построить аддитивную схему для $\Delta H_{C_n H_{2n+2}}^0$ (ат) при температурах 0 и 298,16° К, приведены в табл. 1.

Так как применение способа наименьших квадратов в его полном виде здесь было бы очень громоздким, значения постоянных A_{ij} (см. табл. 1) были рассчитаны следующим упрощенным способом.

A_{12} и A_{22} были определены методом наименьших квадратов из уравнений для нормальных алканов (табл. 2, №№ 3, 6, 9, 14, 23, 41, 42, 43, 44).

A_{13} и A_{23} были определены методом наименьших квадратов из уравнений для алканов (№№ 5, 7, 10, 11, 15, 16, 17, 20, 24, 25, 26, 27, 30, 31) с использованием известных численных значений A_{12} и A_{22} .

A_{14} и A_{24} были определены методом наименьших квадратов из уравнений для алканов (№№ 8, 12, 18, 21, 28, 32, 35) также с использованием известных численных значений A_{12} и A_{22} .

Аналогичным образом были определены A_{33} из уравнений для алканов №№ 13, 19, 29, 33, 34, 39; A_{34} — из уравнений для алканов №№ 22, 36, 38 и A_{44} — из алкана № 40 (в уравнении для других алканов табл. 2 A_{44} не входит).

На основе данных табл. 1 были рассчитаны по аддитивной схеме (уравнение (1)) значения $\Delta H_{C_n H_{2n+2}}^0$ (ат) для температур 0 и 298,16° К, приведенные в табл. 2.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Татевский, ДАН, 74, № 2 (1950). ² В. М. Татевский, Вест. Московск. ун-та, № 10 (1950). ³ В. М. Татевский, В. В. Коробов и Э. А. Менджерцкий, ДАН, 74, № 4 (1950). ⁴ В. М. Татевский, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁵ В. В. Коробов и А. В. Фрост, Физико-химические свойства углеводородов, в. 3, дополнения к в. 1 и 2, 1950. ⁶ E. J. Prosen and oth., Jour. Res. Nat. Bur. St., 34, No. 4 (1945).

ошибок эксперимента, именно, для 2-метилпропана, 2,3-диметилпентана и 2,2,4-триметилпентана. Во всех остальных случаях совпадение экспериментальных и рассчитанных значений оказывается вполне удовлетворительным и позволяет считать, что представления о подтипах связей С—С и С—Н действительно отображают реальные различия в отдельных связях С—С и С—Н в молекулах алканов и что практически аддитивная схема для энергий образования алканов как нормальных, так и разветвленных имеет место.