

П. Г. МАСЛОВ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 IV 1952)

Для объяснения огромного опытного материала, накопленного к настоящему времени по химии и термодинамике углеводородов, необходимо дальнейшее развитие теории химического строения органических молекул А. М. Бутлерова⁽¹⁾. Об этом особенно ярко свидетельствуют результаты недавно имевшей место дискуссии, вскрывшей порочность так называемой концепции „электронного резонанса“. Трудно отрицать, что для дальнейшего развития идей Бутлерова необходимо прежде всего условиться о количественной характеристике различных взаимовлияний в молекуле, о количественном описании распределения плотности электронов по объему молекулы; только при таком условии возможно описать существующие опытные закономерности и предсказать новые. Однако квантово-механическое решение вопроса сопряжено практически с непреодолимыми математическими трудностями, по крайней мере в настоящее время; поэтому разумно исходить из полуклассических методов построения теории строения молекул. В этом отношении заслуживают внимания работы В. М. Татевского^(2, 3), хотя с его выводами мы не совсем согласны.

Со своей стороны мы полагаем, что хотя бы в первом приближении за количественную характеристику взаимодействий в молекуле можно выбрать разложения термодинамических функций по отдельным видам взаимовлияния в молекуле, т. е. по коэффициентам влияния k_{ij} ⁽⁴⁾, по кинематическим коэффициентам a_{ij} ⁽⁵⁾ (в дальнейшем мы будем их называть параметрами τ). Такие разложения, как мы покажем в дальнейшем, особенно ценны при установлении и объяснении термодинамических закономерностей углеводородов. Как ни странно, быть может, но широко известный в литературе^(2, 5, 6) принцип аддитивности энергий, в основе которого лежит допущение, что полная энергия молекулы складывается только из ее долей, приходящихся на практически невзаимодействующие валентные связи, строго говоря, не имеет места и, если хотите, противоречит основным положениям теории А. М. Бутлерова⁽¹⁾; точнее говоря, величина энергии молекулы всегда существенно больше суммы ее долей, обусловленных силами вдоль валентных связей, так как значительную роль в образовании энергии играют различные виды взаимных влияний частей молекулы; следовательно, широко известные значения энергий связей^(6, 3) всегда включают в себя очень большие доли энергии взаимодействий связей и углов и потому они не могут дать истинной картины распределения энергии в молекуле. Тем не менее, принцип аддитивности можно согласовать с теорией Бутлерова, если при этом исходить из того, что энергия обусловлена не только силами вдоль валентных связей, но и силами различных взаимодействий связей и углов.

Здесь за неимением места мы познакомим читателя в очень кратком виде лишь с принципом получения формул разложения колебательных термодинамических функций по параметрам τ и лишь с некоторыми следствиями, вытекающими из разложений.

Итак, формулы разложения колебательных термодинамических функций, т. е. энергии E_{iv}^0 , теплоемкости C_{piv}^0 , энтропии S_{iv}^0 , теплоемкости H_{iv}^0 и свободной энергии F_{iv}^0 в стандартном состоянии для i -го нормального колебания молекулы нетрудно получить из следующих соображений: в известные формулы для термодинамических функций i -го нормального колебания молекулы⁽⁵⁾ надо подставить разложения частот ν_i по параметрам τ ⁽⁴⁾, т. е.

$$\nu_i = \sum_i \nu_i(\tau), \quad (1)$$

которые находятся методом, опубликованным в⁽⁷⁾; тогда после сложных преобразований нетрудно получить доли термодинамических функций, зависящие только от параметра τ :

$$E_{iv}^0(\tau) = E_{iv}^0(\tau) + E_{iv}^0(T, \tau) = \left[1,429 \nu_i(\tau) + \frac{2,858 \nu_i(\tau)}{e^{1,4385 \nu_i/T} - 1} \right] \text{ кал/моль}; \quad (2)$$

$$C_{piv}^0(\tau) = \left[\frac{E_{iv}^0(T) e^{1,4385 \nu_i/T}}{1,985 T^2} E_{iv}^0(T, \tau) \right] \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \quad (3)$$

$$S_{iv}^0(\tau) = \left[\frac{2E_{iv}^0(\tau) + E_{iv}^0(T, \tau)}{T} - 4,5706 \nu_i^{-1} \nu_i(\tau) \lg(e^{1,4385 \nu_i/T} - 1) \right] \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; \quad (4)$$

$$H_{iv}^0(\tau) = [2,858 \nu_i(\tau) (e^{1,4385 \nu_i/T} - 1)]^{-1} \text{ кал/моль}; \quad (5)$$

$$F_{iv}^0(\tau) = [4,5706 \nu_i^{-1} \nu_i(\tau) \lg(e^{1,4385 \nu_i/T} - 1) - 2E_{iv}^0(\tau)] \text{ кал/моль}, \quad (6)$$

где ν_i и $\nu_i(\tau)$ выражены в см^{-1} . Формулы (2)–(6) написаны при $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек; $c = 2,99776 \cdot 10^{10}$ см/сек; $k = 1,3804 \cdot 10^{-16}$ эрг/град; $N_{ab} = 6,024 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Суммируя (2)–(6) по τ , легко найти и E_{iv}^0 , E_{ov}^0 , C_{piv}^0 , S_{iv}^0 , H_{iv}^0 , F_{iv}^0 . Так, для этана по известным разложениям частот по параметрам τ ^(4,7) легко получить разложения (2)–(6), а затем и их доли, приходящиеся на каждую валентную связь, угол между ними и их отдельные взаимодействия (см. табл. 1). Из табл. 1 видно, что истинная нулевая колебательная энергия связей С—С и С—Н составляет 1737 и 4328 кал/моль, между тем как в литературе указывается 3910 и 6840 кал/моль соответственно, а общая энергия валентных связей составляет всего лишь 60% от общей колебательной энергии. Из приведенной к стандартным условиям опытной теплоемкости $C_p^0 = 12,446$ и ее колебательной доли (см. табл. 1) можно вычислить частоту крутильного колебания групп CH_3 вокруг связи С—С: она оказывается равной 243 см^{-1} вместо найденного в⁽⁸⁾ из тех же соображений значения 275 см^{-1} .

Далее, энергии E_{ov}^0 , E_v^0 , $E_{ov+крут}^0$ (обозначения см. табл. 2) любого нормального парафина $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ при 298,16° К можно определять как суммы их долей для различных видов взаимодействий:

$$E_{ov}^0 = (n-1) E_{ov}^0(q_C) + (2n+2) E_{ov}^0(q_H) + (n+4) (E_{ov}^0(q_\alpha) + E_{ov}^0(q_{H_i}, q_{H_k})) +$$

$$\begin{aligned}
 & + (4n - 2) (E_{0v(\beta)}^0 + E_{0v(q_C, \alpha, \beta)}^0 + E_{0v(q_C q_H)}^0) + (6n + 6) E_{0v(q_{H, \alpha, \beta})}^0 + (n + 2) E_{0v(\varphi)}^0 + (2n - 4) E_{0v(q_C \varphi)}^0 + (4n - 8) E_{0v(\varphi, \beta)}^0; \\
 & \qquad \qquad \qquad (7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{0v+крут}^0 &= E_{0v}^0 + E_{крут}^0 (n - 1); \\
 E_v^0 &= (n - 1) (E_{v(q_C)}^0 + E_{крут}^0) + (2n + 2) \times E_{v(q_H)}^0 + (n + 4) \times \prod (E_{v(\alpha)}^0 E_{v(q_{H_i} q_{H_k})}^0) + \dots
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + (4n - 2) (E_{v(\beta)}^0 + E_{v(q_C, \alpha, \beta)}^0 + E_{v(q_C q_H)}^0) + (6n + 6) \times E_{v(q_{H, \alpha, \beta})}^0 + (n - 2) E_{v(\varphi)}^0 + (2n - 4) E_{v(q_C \varphi)}^0 + (4n - 8) E_{v(\varphi, \beta)}^0; \\
 & \qquad \qquad \qquad (9)
 \end{aligned}$$

где n — число атомов углерода в молекуле, φ — угол $C - \hat{C} - C$,

Таблица 1
Распределение колебательных термодинамических функций этана по связям, углам и их взаимодействиям (кал/моль)*

Тип взаимодействия	C-C		C-C-H ⁱ , C-H ⁱ (q _H)		H ⁱ -C-H ^k с H ⁱ -C-H ^k (α)		C-C-H ^j с C-C-H ^j (β)		C-C с H ⁱ -C-H ^k или с C-C-H ^j (q _{C, α, β})		C-H ⁱ с H ⁱ -C-H ^k или с C-C-H ^j (q _{H, α, β})		C-H ⁱ с C-H ^j (q _{H_i, q_{H_j})}		Энергия всех связей, углов и их взаимодействий
	(q _C)	(q _C)	(q _H)	(q _H)	(α)	(β)	(q _{C, α, β})	(β)	(q _{C, α, β})	(q _{H, α, β})	(q _{H_i, q_{H_j})}	(q _{H_i, q_{H_j})}			
E _{0v} ⁰	1737,0368	4327,3398	4327,3398	4193,5610	1954,9324	1193,5610	-105,4430	-57,9394	-3,2269	0,1004	44897,705				
E _v ⁰ (T)	27,9198	0,1751	0,1751	18,1312	5,7842	18,1312	-1,3073	-0,0268	-0,1520	-0,0000	163,225				
F _v ⁰	1764,9566	4327,5149	4327,5149	1211,6922	1960,7172	1211,6922	-106,7503	-57,9662	-3,3789	0,1004	45060,930				
C ^{pv}	0,4478	0,0149	0,0149	0,2754	0,1141	0,2754	-0,0212	-0,0006	-0,0024	0,0000	2,722				
S _v ⁰	0,1206	0,0140	0,0140	0,0801	0,0392	0,0801	-0,0059	0,0016	-0,0006	0,0001	0,911				
H _v ⁰	27,9198	0,1751	0,1751	18,1312	5,7842	18,1312	-1,3073	-0,0268	-0,1520	-0,0000	163,225				
F _v ⁰	-8,0269	-3,9831	-3,9831	-5,7588	-5,9150	-5,7588	0,4428	-0,5005	0,0361	-0,0215	-108,232				

* Обозначения: E_{0v}⁰ — колебательная энергия при 0° K; E_v⁰ (T) — часть колебательной энергии, зависящая от температуры; E_v⁰ — колебательная энергия при температуре T = 298,16° K; C^{pv}, S_v⁰, H_v⁰, F_v⁰ — колебательные: теплоемкость, энтропия, теплосодержание и свободная энергия молекулы. Нуль справа сверху буквы обозначает, что все термодинамические функции взяты для стандартного состояния, т. е. при p = 1 ат.

β — углы $C-\hat{C}-H$, $\alpha-H_i-\hat{C}-H_k$, q_C — изменение валентной связи $C-C$, q_{H_k} — связи $C-H_k$.

Таблица 2

Колебательные энергии нормальных углеводородов
(в ккал/моль)*

C_nH_{2n+2}	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
E_{ov}^0	26,6	44,90	61,77	78,64	95,51	112,38	129,26	146,13	163,00	179,87
$E_{ov+крут}^0$	26,6	45,24	62,46	79,68	96,90	114,12	131,34	148,56	165,77	182,99
E_v^0	27,87	45,72	63,57	81,72	99,26	117,11	134,96	152,81	170,66	188,50

C_nH_{2n+2}	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{17}H_{36}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{19}H_{40}$	$C_{20}H_{42}$
E_{ov}^0	196,74	213,62	230,49	247,36	264,23	281,10	297,97	314,84	331,72	348,59
$E_{ov+крут}^0$	200,21	217,43	234,65	251,87	269,09	286,30	303,52	321,74	337,96	355,18
E_v^0	206,35	224,20	242,05	259,90	277,74	295,59	313,44	331,29	349,14	366,99

* Обозначения: E_{ov}^0 — нулевая колебательная энергия молекулы без учета крутильных колебаний; $E_{ov+крут}^0$ — то же с учетом крутильных колебаний; E_v^0 — полная колебательная энергия при $T = 298,16^\circ K$.

Так как в (7) — (9) на каждую группу CH_2 приходится энергия 16,871, 17,219 и 17,848 ккал/моль, соответственно (это следует из табл. 1 и того, что в среднем опытная частота угла $C-\hat{C}-C(\varphi)$ составляет 373 см^{-1}), то (7) — (9) целесообразнее выразить в виде:

$$E_{ov}^0 = (44,9 + (n - 2) 16,871) \text{ ккал/моль}; \quad (7')$$

$$E_{ov+крут}^0 = (45,24 + (n - 2) 17,219) \text{ ккал/моль}; \quad (8')$$

$$E_v^0 = (45,72 + (n - 2) 17,848) \text{ ккал/моль}, \quad (9')$$

где n — число атомов углерода в молекуле. Табл. 2 получена по формулам (7') — (9') в хорошем согласии с опытом, причем нулевые энергии метана E_{ov}^0 и его полная колебательная E_v^0 при $T = 298,16^\circ K$ получены по табл. 1 в соответствии с его видами взаимодействий.

В заключение заметим, что формулы типа (7) — (9) или (7') — (9') справедливы и для полных термодинамических функций молекулы, но с другими численными коэффициентами.

Ленинградский военно-механический институт

Поступило
20 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Бутлеров, Уч. зап. Казанск. ун-та, в. 1, отд. 1, 1 (1862). ² В. М. Татевский, ДАН, 74, 287 (1950); 75, 819 (1950). ³ В. М. Татевский, ЖФХ, 25, 241 (1951). ⁴ П. Г. Маслов и С. А. Антипина, ЖЭТФ, 22, 164 (1952). ⁵ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949, стр. 293. ⁶ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁷ П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 23, 360 (1952). ⁸ G. В. Kistiakowsky, J. K. Lacher and F. Stitt, J. Chem. Phys., 7, 289 (1939).