

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Г. МАСЛОВ

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ C_p^0 АЛКИЛЦИКЛОАЛКАНОВ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИНЫ ЛИНЕЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПОЧКИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 VII 1952)

Для практики важно знать общие законы, которым подчинено поведение термодинамических функций углеводородов как с изменением длины углеродной цепочки, так и с изменением температуры. В этом отношении особенно ценно разложение термодинамических функций по параметрам молекулы⁽¹⁾. Пользуясь подобными разложениями и опытным материалом, в работе⁽²⁾ была получена единая формула для определения теплоемкостей C_p^0 (при постоянном давлении $p = 1$ ат и стандартных условиях) всех n -алканов и n -алкенов в интервале температуры 250—1500° К в очень хорошем согласии с опытом и новейшими спектроскопическими расчетами. Последующий анализ показал, что в любой молекуле углеводородов (алканов, алкенов, алкилбензолов, алкилциклоалканов, алкилциклоалкенов и т. д.), содержащей неразветвленную углеродную цепь с 3—4 и более атомами углерода $C-C-C-\dots-C$, на каждую вновь присоединенную к углеродной цепочке молекулы группу CH_2 при заданной одинаковой температуре T всегда приходится одна и та же доля термодинамической функции. Так, при $T = 298,16^\circ K$ и только что отмеченных условиях каждая группа CH_2 , вновь присоединенная к молекуле, изменяет теплоемкость C_p^0 любой молекулы на 5,76 кал / моль·град.

Очевидно, что при различных фиксированных температурах каждой группе CH_2 отвечает своя численная доля термодинамической функции. Уже теперь можно утверждать, что теплоемкость C_p^0 любой неразветвленной молекулы алканов, алкенов, спиртов меркаптанов, альдегидов и др. при фиксированной температуре определяется по формуле вида

$$C_p^0 = a + b(z - z_0), \quad (1)$$

где z — число углеродных атомов в неразветвленной углеродной цепочке молекулы; a — известная теплоемкость молекулы того же класса углеводородов, имеющей достаточно длинную неразветвленную углеродную цепочку с числом атомов углерода z_0 ; b — доля теплоемкости, приходящаяся на группу CH_2 .

При $T = 298,16^\circ K$ формула (1) переходит в

$$C_p^0 = a + 5,76(z - z_0). \quad (2)$$

Из формул (1) — (2) вытекает, что на опыте совсем незачем находить теплоемкости всех молекул данного класса углеводородов, надо

Таблица 1

Теплоемкости C_p паров *n*-алкилциклогексанов, вычисленные по формуле (5') (в кал·моль·град)

Название молекулы	T															
	250	288,16	350	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Циклогексан	19,75	25,26	30,94	36,05	45,21	53,08	59,78	65,42	70,14	74,04	77,27	79,94	82,16	84,08	85,85	87,47
Метилциклогексан	25,56	32,66	38,90	44,49	55,07	64,19	71,97	78,57	84,12	88,76	92,62	95,85	98,59	100,97	103,18	105,22
Этилциклогексан	30,59	37,82	45,70	51,66	63,46	73,63	82,33	89,77	95,92	101,13	105,38	109,1	112,23	114,44	117,46	119,79
Пропилциклогексан	35,61	43,58	52,49	58,84	71,85	83,08	92,69	100,85	107,73	113,51	118,35	122,41	125,88	128,94	131,73	134,35
Бутилциклогексан	40,63	49,35	59,29	66,02	80,24	92,52	103,41	111,99	119,54	125,89	131,21	135,70	139,52	142,88	145,61	148,91
Пентилциклогексан	45,66	55,10	66,08	73,49	88,63	102,96	113,41	123,13	131,35	138,26	144,07	148,98	153,17	156,85	160,28	163,47
Гексилциклогексан	50,68	60,87	72,88	80,37	97,12	111,32	123,75	134,20	143,16	150,64	156,94	162,26	166,81	170,82	174,56	178,04
Гептилциклогексан	55,70	66,63	79,48	87,54	105,41	120,85	134,11	145,40	154,15	161,50	167,81	173,14	177,80	181,40	184,18	187,06
Октилциклогексан	60,73	72,39	86,48	94,72	113,80	130,30	144,46	156,54	166,77	175,41	182,66	188,82	194,11	198,75	203,11	207,16
Нонилциклогексан	65,75	78,15	93,27	101,89	122,19	139,74	154,54	167,88	178,58	187,77	195,53	202,11	207,74	212,72	217,38	221,72
Децилциклогексан	70,77	83,91	100,07	109,07	130,58	149,19	165,18	178,78	189,38	198,20	205,28	211,83	217,82	223,29	228,26	232,89
Ундецилциклогексан	75,80	89,67	106,87	115,24	138,66	158,63	175,53	189,96	202,19	212,53	221,25	228,68	235,31	241,66	247,25	252,85
Додецилциклогексан	80,82	95,43	113,66	123,42	147,35	168,88	187,61	203,11	215,91	226,41	234,82	241,94	248,38	254,63	260,21	265,41
Тридецилциклогексан	85,84	101,19	120,46	130,59	155,74	177,52	196,21	212,23	225,81	237,28	246,68	255,22	262,32	268,61	274,48	279,97
Тетрадецилциклогексан	90,87	106,95	127,25	137,77	164,13	186,96	206,60	223,31	237,61	249,66	259,84	268,58	275,96	282,57	288,76	294,54

н. т. д.

определить точное значение теплоемкости лишь для двух из молекул данного класса с достаточно длинными углеродными цепочками, например с числом углеродных атомов z_0 и z_1 .

Пусть теплоемкости их будут a и C , соответственно; тогда в (1)

$$b = \frac{a - C}{z_0 - z_1}, \quad (3)$$

и теплоемкости всех других молекул данного класса определяются по формуле (1), т. е.

$$C_p^0 = a + \frac{a + C}{z_0 - z_1}(z - z_0). \quad (1')$$

Разумеется, теплоемкости молекул, содержащих в углеродной цепочке 3 и менее атомов углерода, по формулам (1) — (2) определяются с меньшей точностью; однако в этом случае всегда можно ввести поправку в формулы (1) — (2). Мы полагаем, что величины других термодинамических функций подчинены аналогичным закономерностям.

Для паров *n*-алканов, *n*-алкенов коэффициент (3) в интервале 250—1500° К зависит от температуры T и числа z углеродных атомов в цепочке так:

$$b = \frac{a - C}{z_0 - z_1} = (0,43026 + 21,14 \cdot 10^{-3}T - 116,95 \cdot 10^{-7}T^2 + 2,502 \cdot 10^{-9}T^3) \cdot (z - z_0). \quad (4)$$

Мы допускаем, что (4) справедливо и для других классов парооб-

разных углеводородов, содержащих неразветвленную углеродную цепочку $C-C-C-\dots-C$. Поэтому (1) можно обобщить на любые молекулы и температуры в интервале $250-1500^\circ K$, а именно,

$$C_p^0 = a + (0,43026 + 21,14 \cdot 10^{-3} T - 116,95 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,502 \cdot 10^{-9} T^3) (z - z_0). \quad (5)$$

При пользовании формулой (5) необходимо точно знать лишь зависимость $a = f(T)$ для одной из молекул каждого из классов углеводородов, углеродная цепочка которой содержит достаточно большое число z_0 углеродных атомов. Например, для n -алканов достаточно определить $C_p^0 = a = f(T)$ хотя бы для n -гептана; для n -алкилбензолов — для октилбензола и т. д. Тогда теплоемкости других молекул определяются с большой точностью по формуле (5).

Исключение составляют лишь C_p^0 молекул, в неразветвленной углеродной цепочке которых содержится 2 и 1 атом С. Для таких молекул теплоемкость C_p^0 иногда может уклоняться от истинной величины больше, чем ошибки опыта. Однако в (5) можно ввести поправочный член, так что и для таких молекул теплоемкости C_p^0 определяются с хорошей точностью.

На основании вышесказанного мы нашли, что теплоемкости алкилциклоалканов в парообразном состоянии при давлении $p = 1$ ат и при справедливости уравнения $p v_0 = kT$ можно определять по единой формуле типа (5), т. е.

$$C_p^0 = -16,555 + 0,14 n_0 + 167,82 \cdot 10^{-3} T - 963,81 \cdot 10^{-7} T^2 + 20,653 \cdot 10^{-9} T^3 + (0,43026 + 21,14 \cdot 10^{-3} T - 116,95 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,502 \cdot 10^{-9} T^3) z, \quad (5')$$

или, если ввести поправку на взаимодействие кольца с метильной группой CH_3 :

$$a \left[n \left(s_0 \cos \frac{\theta}{2} \right) \right] e^{-0,001 n^2 T} = 18,954 n e^{-0,001 n^2 T}, \quad (6)$$

где n — общее число атомов углерода в молекуле, $s_0 = 1,54 \text{ \AA}$ — равновесное значение длины связи $C-C$, θ — тетраэдрический угол между связями $C-C$, a — постоянное число, T — абсолютная температура, по формуле

$$C_p^0 = -16,555 + 0,14 n_0 + 167,82 \cdot 10^{-3} T - 963,81 \cdot 10^{-7} T^2 + 20,653 \cdot 10^{-9} T^3 + (0,4303 + 21,14 \cdot 10^{-3} T - 116,95 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,502 \cdot 10^{-9} T^3) z + 18,954 n^{-1} e^{-0,001 n^2 T}, \quad (5'')$$

причем n , T и z обозначают то же, что и выше, а n_0 — число атомов углерода в кольце молекулы, иначе, число атомов C в соответствующем циклоалкане. Теплоемкости C_p^0 алкилциклоалканов в парообразном состоянии, вычисленные по формуле (5''), находятся в весьма хорошем соответствии с опытом⁽³⁾ и спектроскопическими расчетами⁽⁴⁾ в интервале температур $250-1600^\circ K$.

Однако теплоемкости C_p^0 циклоалканов, вычисленные по (5''), существенно больше их опытных величин, поэтому из них следует вычитать поправку:

$$0,0234 n_0^{-1} (n_0 - 2) T^{1/2}, \quad (7)$$

где n_0 — число атомов углеродов в кольце, т. е. в молекуле циклоалкана. Заметим, что теплоемкости паров n -алкилциклопропанов и, повидимому, n -алкилциклобутанов при $z < 3$ и при $T \leq 400^\circ K$ по формуле (5'') опре-

деляются с меньшей точностью, причем она тем меньше, чем меньше T , z и n_0 . В остальных случаях точность расчета теплоемкостей по (5'') в среднем порядке 0,2—0,4%. Поправку (6) следует учитывать лишь при $n < 6$ и при $T \leq 900^\circ \text{K}$ для алкилциклопропанов, при $T \leq 600^\circ \text{K}$ — для алкилциклобутанов и при $T \leq 400^\circ \text{K}$ — для алкилциклопентанов.

Формулой (5'') лучше пользоваться так: для данной температуры надо вычислить член в круглых скобках и сумму первых 5 слагаемых; постепенно прибавляя к последней сумме полученное вместо выражения в скобках число 1 раз, 2 раза, 3 раза, ..., z раз, мы получаем теплоемкости n -алкилциклоалканов, неразветвленная углеродная цепочка которых содержит 1, 2, 3, ..., z атомов углерода; затем к найденным теплоемкостям C_p^0 n -алкилциклоалканов следует прибавить соответствующую поправку (6); наконец, из только что найденных величин теплоемкостей циклоалканов надо еще вычесть поправку (7).

Теплоемкости C_p^0 вычислены в предположении, что парообразные алкилциклоалканы можно считать идеальными газами, т. е. для них имеет место закон $p\nu_0 = RT$ и что давление $p = 1$ ат. Для перехода к теплоемкости реального газа следует пользоваться уравнением (4)

$$C_p - C_p^0 = \frac{81}{32} \frac{RT_{\text{кр}}^3}{T^3} \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \quad (8)$$

где $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$ — критическая температура и критическое давление, T и p — температура и давление, при которых определяется теплоемкость паров алкилциклоалкана.

Поступило
26 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Г. Маслов, ДАН, 84, № 5 (1952). ² П. Г. Маслов, ДАН, 84, № 6 (1952). ³ R. Spitzer, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 68, 2537 (1946). ⁴ Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, в. 1, 113 (1945).