

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Г. МАСЛОВ

ОБЩАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПАРОВ *n*-АЛКАНОВ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

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

Ранее (1-3) мы уже указывали на принципиальную важность общих законов, хотя бы и приближенных, которым подчиняются термодинамические функции углеводородов как с изменением числа атомов углерода, так и с изменением температуры. Пользуясь разложениями термодинамических функций по параметрам молекулы (по коэффициентам влияния  $k_{ij}$  (4) и кинематическим коэффициентам  $a_{ij}$  (5)) (1), в работах (2, 3) была получена общая формула для теплоемкости  $C_p^0$  *n*-алканов, *n*-алкенов, *n*-алкинов, *n*-алкилциклоалканов в парообразной фазе ( $C_p^0$  — теплоемкость при давлении в 1 ат и в предположении, что газ подчиняется уравнению Менделеева (6):  $PV_0 = RT$ ). Более того, в статье (3) указывается, что есть возможность вычислять теплоемкости  $C_p^0$  всех неразветвленных *n*-углеводородов, альдегидов, меркаптанов и др. по единой формуле в интервале температур 250—1500° К.

Мы не сомневаемся, что подобные общие формулы удастся получить и для других термодинамических функций. Это вполне естественно, так как в любой молекуле с достаточно длинной неразветвленной углеродной цепочкой  $C-C-C-\dots-C$ , независимо от класса, к которому относится парообразная молекула, на каждую группу  $CH_2$ , при заданных одинаковых внешних условиях, всегда приходится одна и та же доля термодинамической функции. Так, при 298, 16° К и в молекулах *n*-алканов, и в молекулах *n*-алкинов, и в молекулах *n*-меркаптанов и *n*-альдегидов и др. на группу  $CH_2$  всегда приходится доля теплоемкости  $\Delta C_p^0 = 5,76$  кал/моль·град. Для всех классов молекул одинаков и характер зависимости доли данной термодинамической функции от температуры (3).

Такое заключение вытекает как из анализа разложений термодинамических функций по параметрам молекулы, так и из разбора опытного и спектроскопического материала.

Отсюда следует, что для определения термодинамических функций органических молекул, по крайней мере в газообразной фазе, нет необходимости производить исключительно трудоемкие и не всегда возможные расчеты моментов инерции всех молекул, интерпретировать и определять на опыте их спектры частоты и т. д. Такую работу следует выполнять только для одной-двух молекул каждого класса с достаточно длинной углеродной цепочкой; все остальное можно определить по формулам типа (5) (3) весьма быстро, просто и с меньшей точностью.

В развитие вышеизложенного ниже предлагается общая формула для свободной энергии  $\Delta Z^\circ$  образования паров  $n$ -алканов из элементов.

Анализируя результаты разложения термодинамических функций этана (<sup>1</sup>), пропана и бутана по параметрам  $\tau$  ( $\tau = k_{ij}^*, a_{ij}$ ), опытный материал и спектроскопические расчеты свободной энергии (<sup>2</sup>), мы нашли, что при давлении в 1 ат и справедливости уравнения Менделеева  $PV_0 = RT$  свободные энергии  $\Delta Z^\circ$  образования паров  $n$ -алканов из элементов в ккал/моль·град можно вычислять с весьма хорошей точностью в интервале температур 250–1500° К по формуле

$$\Delta Z^\circ = 6,56 + C_1 + (n - 9) C_2 + C_3, \quad (1)$$

где

$$C_1 = (0,01 T - 3) [27 \text{ th } (0,17 \ln T) - 7 \cdot 10^{-5} T (0,01 T - 10)] \quad (2)$$

— свободная энергия  $\Delta Z^\circ$  для  $n$ -нонана;

$$C_2 = 0,0255 T - 5,919 + e^{-0,000198 T^{1,5}} \quad (3)$$

— доля свободной энергии, приходящаяся на группу  $\text{CH}_2$ ;

$$C_3 = 1924,788 (m - 5) \left( nm^3 \sqrt{T} s_0 \cos \frac{\theta}{2} \right)^{-1} + (300 n^2)^{-1} \sqrt{n - 1} T \quad (4)$$

— поправка на взаимодействие метильных групп  $\text{CH}_3$ ;  $n, m$  — число атомов углерода и водорода, соответственно;  $s_0$  — равновесное значение длины связи С — С;  $\theta$  — угол между связями;  $T$  — абсолютная температура. Так как для  $n$ -алканов  $s_0 = 1,54 \text{ \AA}$  и  $\theta$  — тетраэдрический угол между валентными связями, то удобно для расчетов (4) заменить на

$$C_3 = 2164,87 (m - 5) (nm^3 \sqrt{T})^{-1} + \sqrt{n - 1} (300 n^2)^{-1} T. \quad (4')$$

Для ускорения расчетов формулой (1) следует пользоваться в следующем порядке: для фиксированной температуры  $T$  вычисляют  $C_1, C_2$  и  $C_3$ ; затем по формуле

$$C_1 + (n - 9) C_2 \quad (5)$$

при различных  $n$  получаются свободные энергии  $\Delta Z^\circ$  соответствующих  $n$ -алканов. Для всех  $n$ -алканов с  $n > 5$  вычисленные по (5)  $\Delta Z^\circ$  практически точно совпадают с опытом и спектроскопическими вычислениями. Однако для парообразных  $n$ -алканов с  $n \leq 5$  и с уменьшением  $n$  ошибки возрастают, что, по нашему мнению, обусловлено возрастанием взаимовлияния метильных групп  $\text{CH}_3$ . Поэтому к  $\Delta Z^\circ$   $n$ -алканов с  $n \leq 5$ , полученным по (5), следует еще прибавить поправку  $C_3$ .

В табл. 1 приведены свободные энергии  $\Delta Z^\circ$  для ряда  $n$ -алканов, вычисленные по формуле (1). Сравнивая данные табл. 1 с данными (<sup>7</sup>), легко убедиться, что формула (1) дает весьма хорошие результаты даже при  $n \leq 5$ .

В дальнейшем мы надеемся обобщить формулу (1) и на другие классы парообразных молекул, что позволит сделать весьма интересные выводы. Нам ясно уже сейчас, что как для  $\Delta Z^\circ$   $n$ -алкенов,  $n$ -алкинов, так и для  $n$ -алкилбензолов и  $n$ -алкилциклоалканов, в (1) член  $(n - 9) C_2$  войдет в формулы без изменений, член (2) будет отличаться лишь численными коэффициентами.

Таблица 1

Свободные энергии образования паров n-алканов из элементов в стандартном состоянии (в ккал/моль)

T°, K

$C_nH_{2n+2}$	T°, K												
	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$CH_4$	-12,105	-10,143	-7,960	-5,472	-3,420	-0,307	2,371	4,629	7,549	9,842	12,921	15,495	17,366
$C_2H_6$	-7,520	-3,380	1,240	6,045	10,590	16,224	21,457	26,282	31,753	36,655	42,312	47,481	51,590
$C_3H_8$	-5,57	0,94	7,99	15,27	22,31	30,44	38,19	45,53	53,53	60,94	69,12	76,50	83,80
$C_4H_{10}$	-3,61	5,29	14,78	24,55	34,08	44,76	55,02	64,90	75,44	85,38	96,09	106,02	115,84
$C_5H_{12}$	-1,62	9,68	21,63	34,02	45,94	59,44	71,94	84,35	97,43	109,92	123,18	135,64	148,01
$C_6H_{14}$	0,42	14,12	28,52	43,26	57,83	73,56	88,91	103,85	119,48	134,51	150,31	165,32	180,24
$C_7H_{16}$	2,48	18,57	35,42	52,65	69,75	88,00	105,90	123,38	141,56	159,13	177,48	195,04	212,50
$C_8H_{18}$	4,52	23,00	42,29	62,02	81,62	102,39	122,82	142,84	163,56	183,67	204,56	224,64	244,65
$C_9H_{20}$	6,56	27,43	49,20	71,40	93,51	116,82	139,78	162,39	185,61	208,27	231,71	254,34	276,89
$C_{10}H_{22}$	8,65	31,92	56,13	80,83	105,47	131,32	156,82	181,93	207,74	232,95	258,94	284,12	309,22
$C_{11}H_{24}$	10,74	36,40	63,07	90,27	117,42	145,81	173,85	201,52	229,88	257,64	286,17	313,90	341,55
$C_{12}H_{26}$	12,83	40,89	70,01	99,70	129,38	160,30	190,89	221,40	252,01	282,32	313,40	343,69	373,88
$C_{13}H_{28}$	14,92	45,37	76,95	109,14	141,34	174,79	207,92	240,68	274,44	307,00	340,63	373,47	406,21
$C_{14}H_{30}$	17,00	49,83	83,89	118,58	153,29	189,29	224,96	260,26	296,27	331,68	367,86	403,25	438,54
$C_{15}H_{32}$	19,09	54,34	90,83	128,01	165,25	203,78	241,99	279,84	318,40	356,36	395,09	433,03	470,88
$C_{16}H_{34}$	21,18	58,83	97,77	137,45	177,20	218,27	259,03	299,42	340,53	381,04	422,32	462,81	503,21
$C_{17}H_{36}$	23,27	63,31	104,71	146,88	189,16	232,76	276,06	319,00	362,66	405,72	449,55	492,59	535,54
$C_{18}H_{38}$	25,36	67,80	111,66	156,32	201,12	247,25	293,10	338,58	384,79	430,40	476,78	522,37	567,87
$C_{19}H_{40}$	27,45	72,28	118,60	165,76	213,07	261,75	310,13	358,16	406,92	455,08	504,02	552,15	600,20
$C_{20}H_{42}$	29,54	76,77	125,54	175,19	225,03	276,24	327,17	377,74	429,06	479,76	531,25	581,93	632,53

В заключение считаю приятным долгом поблагодарить М. А. Ельяшевича за дискуссию по работам этой серии.

Поступило  
26 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. Г. Маслов, ДАН, 84, № 5 (1952). <sup>2</sup> П. Г. Маслов, ДАН, 84, № 6 (1952). <sup>3</sup> П. Г. Маслов, ДАН, 86, № 4 (1952). <sup>4</sup> П. Г. Маслов, ЖФХ, 25, 594 (1951). <sup>5</sup> М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1, 1949, стр. 179. <sup>6</sup> Д. И. Менделеев, Об упругости газов, ч. 1, § 20, 1875. <sup>7</sup> E. Z. Prozen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 34, 255 (1945).