

**ВЫБРАНІЯ  
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ  
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА  
УНІВЕРСІТЭТА**

**У СЯМІ ТАМАХ**

**1921 – 2001**



**80 гадоў**

**МІНСК  
БДУ  
2001**

**ВЫБРАННЯЯ  
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ  
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА  
УНІВЕРСІТЭТА**

**У СЯМІ ТАМАХ**

**V  
ТОМ**

**ХІМІЯ**

**МІНСК  
БДУ  
2001**

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)  
ББК 72.4(4Бел)я43+24я43  
В92

Р е д а к ц и й н ы с а в е т:

- А. У. Казулін* (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;  
*С. К. Рахманаў* (нам. старшыні), доктар хімічных навук;  
*С. А. Максіменка* (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;  
*В. М. Анішчык*, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;  
*В. М. Гадунюў*, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;  
*А. І. Жук*, доктар педагагічных навук, прафесар;  
*І. І. Пірожнік*, доктар геаграфічных навук, прафесар;  
*В. В. Свірыдаў*, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;  
*М. І. Юрчук*, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;  
*А. А. Яноўскі*, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

Р е д а к ц и й н а я к а л е г і я:

- доктар хімічных навук, прафесар,  
акадэмік НАН Беларусі *В. В. Свірыдаў* (адказны рэдактар);  
кандыдат хімічных навук *Ю. В. Нечэпурэнка* (адказны сакратар);  
доктар хімічных навук, прафесар *Г. А. Браніцкі*;  
доктар хімічных навук *А. А. Івашкевіч*;  
доктар хімічных навук, прафесар *Г. Я. Каба*;  
доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі *Ф. М. Капуцкі*;  
доктар хімічных навук, прафесар *І. С. Станішэўскі*

*Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхспрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізіка-хімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lohis ТП», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта на навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтра фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»*

ISBN 985-445-534-3 (Т. 5)  
ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось целесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие – подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

*Редакционная коллегия*

Г. Я. КАБО, А. В. БЛОХИН, Е. В. ПАВЛЕЧКО

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОСТЯХ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СТЕКЛОВАНИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

Для многих органических веществ при фазовых переходах «кристалл (стекло) → жидкость → газ» происходят дискретные изменения термодинамических и физических свойств, характер которых может быть проиллюстрирован рис. 1, 2. Интерпретация причин изменения свойств при фазовых переходах чистых веществ обычно проводится на основе оценок степени разупорядоченности молекул в соответствующих фазах [1], снятия запретов на внутреннее вращение волчков в молекулах и замены решеточных колебаний кристаллов на поступательные и вращательные степени свободы в жидкостях и газах. Однако учета перечисленных факторов недостаточно даже для качественного объяснения эволюции некоторых свойств веществ при фазовых переходах и ответа на следующие вопросы:

1. Почему коэффициенты теплового расширения для жидкостей  $\alpha_{ж} = \frac{1}{V_{ж}} \left( \frac{\partial V_{ж}}{\partial T} \right)_p$  в несколько раз больше, чем для кристаллов?

2. Почему теплоемкости большинства органических жидкостей превышают теплоемкости соответствующих кристаллов и газов, хотя для энтропии характерно соотношение  $S_{кр}^{\circ}(T) < S_{ж}^{\circ}(T) < S_{г}^{\circ}(T)$ ?

3. Чем объяснить большой скачок теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость», хотя структура этих фаз вблизи  $T_g$  различается мало?

Названные выше особенности свойств жидкостей можно объяснить, используя дырочную теорию жидкостей, согласно которой объем жидкостей равен сумме объемов собственно молекул и дырок

$$V_{ж}(T) = N'_m V_m + N'_d V_d, \quad (1)$$

где  $N'_m$ ,  $N'_d$  – число молей молекул и дырок;  $V_m$ ,  $V_d$  – объем 1 моля молекул и 1 моля дырок соответственно. Тогда, согласно Хираи и Эйрингу [2], коэффициент объемного расширения жидкости

$$\alpha_{ж} = \frac{1}{V_{ж}} \left( \frac{\partial V_{ж}}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

можно представить как сумму

$$\alpha_{\text{ж}} = \alpha_{\text{анг}} + \alpha_{\text{д}}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{\text{анг}}$  – ангармонический вклад в коэффициент объемного расширения,  $\alpha_{\text{д}}$  – дырочная составляющая  $\alpha_{\text{ж}}$ . Ангармоническая часть коэффициента объемного расширения жидкостей вблизи температур фазовых переходов подобна решеточной составляющей для кристаллов или стекол

$$\alpha_{\text{анг}} = \frac{1}{V_{\text{м}}} \left( \frac{\partial V_{\text{м}}}{\partial T} \right)_p \approx \frac{1}{V_{\text{кр}}} \left( \frac{\partial V_{\text{кр}}}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

Дырочная составляющая коэффициента расширения обусловлена изменением при нагревании количества дырок в жидкости  $N_{\text{д}}(T)$ . При допущении постоянства отношения объемов молекулы и дырки (или 1 моля молекул и дырок) в жидкости  $n = V_{\text{м}}/V_{\text{д}} \approx \text{const}$  для равновесной жидкости в работе [2] получено

$$RT \ln \frac{N_{\text{д}} V_{\text{д}}}{V_0 + N_{\text{д}} V_{\text{д}}} + RT \ln \sigma + \Delta_{\text{д}} H = 0, \quad (5)$$

где  $N_{\text{д}} V_{\text{д}}$  – объем дырок;  $V_0 + N_{\text{д}} V_{\text{д}}$  – объем жидкости при температуре  $T$ ;  $N_{\text{д}}$  – количество дырок в молях на 1 моль молекул,

$$\ln \sigma = \frac{n}{n + N_{\text{д}}} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) - \frac{\Delta_{\text{д}} S}{R}, \quad (6)$$

где  $\Delta_{\text{д}} S$  и  $\Delta_{\text{д}} H$  – энтропия и энтальпия образования 1 моля дырок соответственно.

Для определения термодинамических параметров образования дырок на основании уравнения (5), как было показано нами [3], необходимы данные по температурной зависимости мольного объема жидкости. Достоверность определения  $\Delta_{\text{д}} H$  и  $\Delta_{\text{д}} S$  возрастает, если учесть вклад изменения объема молекул жидкости за счет ангармоничности (4).

Количество дырок в равновесной жидкости увеличивается при возрастании температуры, что должно приводить к соответствующему изменению теплоемкости жидкости

$$\Delta_{\text{д}} C_p = \left( \frac{\partial (\Delta_{\text{д}} H \cdot N_{\text{д}})}{\partial T} \right)_p. \quad (7)$$

Можно показать, что  $\Delta_{\text{д}} C_p$  составляет существенную часть изменения теплоемкости  $\Delta_{\text{кр}}^* C_p$ ,  $\Delta_{\text{ст}}^* C_p$ ,  $\Delta_{\text{г}}^* C_p$  при переходах соответственно «кристалл → жидкость», «стекло → жидкость» и «газ → жидкость», которые определяются по результатам калориметрических измерений и расчетов методами статистической термодинамики.

Для ответа на поставленные выше вопросы нами определены теплоемкости кристаллов, стеклообразных и жидких эфиров циклогексанола – формиата (I), ацетата (II), бутирата (III) и валерата (IV), проведены измерения температурной зависимости плотности жидких эфиров I–IV и выполнен термодинамический анализ эволюций их свойств при фазовых переходах.

## 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

### 1.1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Циклогексильные эфиры были синтезированы этерификацией циклогексанола соответствующими кислотами. В качестве катализаторов реакции использовались концентрированные растворы соляной и серной кислот. I и II очищали перегонкой при атмосферном давлении. Поскольку температуры кипения I и циклогексанола близки, то остатки непрореагировавшего циклогексанола предварительно удалялись из реакционной смеси путем промывания горячей дистиллированной водой. Очистка III и IV достигалась фракционной перегонкой при пониженном давлении ( $P = 4$  кПа). По данным ГЖХ, чистота препаратов составила 99,5 % (мас.) для IV и не менее 99,9 % (мас.) для остальных эфиров. По кривым плавления чистота веществ была 99,5 % (мол.) для I, 98,4 % (мол.) для III и 99,2 % (мол.) для IV.

### 1.2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Теплоемкость и энтальпии фазовых переходов веществ в конденсированном состоянии в интервале 5–310 К определены в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва). Калориметрические ампулы с жидкими образцами массой 0,90825 г для I, 0,51808 г для II, 0,88950 г для III и 0,56140 г для IV после дегазации в вакууме и заполнения теплообменным газом – гелием – герметизировались при помощи индиевого уплотнения. В опытах использовались две калориметрические ячейки с объемами 0,6 см<sup>3</sup> (в случае II и IV) и 1,0 см<sup>3</sup> (в случае I и III). Температура измерялась железородиевыми термометрами сопротивления  $R_{01} = 45,32$  Ом и  $R_{02} = 101,83$  Ом соответственно, расположенными на внутренней поверхности адиабатических экранов. Адиабатический режим поддерживался с использованием в качестве датчика разности температур экрана и калориметрической ампулы четырехспайной дифференциальной термопары.

Надежность работы калориметра подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты марки К-1 (99,995 %) и меди особой чистоты ОСЧ-11-4 (99,995 %). Относительная погрешность измерения теплоемкости в интервале 40–320 К составляет  $\pm 0,4$  %, постепенно увеличивается при понижении температуры от 40 К и становится равной  $\pm 2$  % в интервале 5–10 К. Надежность калориметрических измерений также подтверждается хорошим соответствием наших результатов по измерению теплоемкости циклопентанола в интервале 80–300 К [4] и хлорциклогексана в интервале 10–300 К [5] с данными аналогичных измерений [6, 7] соответственно.



### 1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВЕЩЕСТВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Температурные зависимости теплоемкости циклогексильных эфиров в конденсированном состоянии в интервале 5–310 К представлены на рис. 1, 2. Установлено, что при понижении температуры от 300 К со скоростью 0,02–0,03 К·с<sup>-1</sup> жидкости всех исследуемых соединений переохлаждаются и образуют стеклообразные фазы. Спонтанная кристаллизация стекол начиналась после их перехода в переохлажденное жидкое состояние при температурах на 5–23 К выше температур их стеклования. Для получения полностью закристаллизованных образцов калориметр выдерживался в течение 3–4 ч при температурах на 20–30 К ниже температуры плавления до тех пор, пока не прекращалось спонтанное выделение теплоты за счет кристаллизации вещества.

Нами были предприняты попытки измерить теплоемкость переохлажденных жидких эфиров в сериях отдельных опытов после их предварительного охлаждения до температур выше температур спонтанной кристаллизации переохлажденных жидкостей, полученных нагреванием стекол. Экспериментальные значения теплоемкости жидкости во всем интервале от температуры стеклования до температуры плавления удалось получить только для I. Во всех остальных случаях существуют области, недоступные для измерений из-за того, что нагрев в главном периоде калориметрического опыта инициирует кристаллизацию переохлажденных фаз. Для IV эта область достигает максимального значения в 35 К (от 165 К до 200 К). Значения теплоемкости в этих интервалах получены методом интерполяции и обозначены на рис. 1, 2 пунктирными линиями.

По результатам измерений вычислены термодинамические характеристики циклогексильных эфиров, представленные в табл. 1. Экстраполяция теплоемкости кристалла и стекла при  $T < 5$  К выполнена на основании уравнения Дебая  $C_{v,m} = 3 \cdot R \cdot D(\Theta_D/T)$ , где  $\Theta_D$  – усредненное значение характеристической температуры Дебая, полученное по экспериментальным значениям теплоемкости в интервале 5–12 К. Температуры плавления I, III и IV установлены методом фракционного плавления образца. Энтальпии плавления соединений определены как сред-

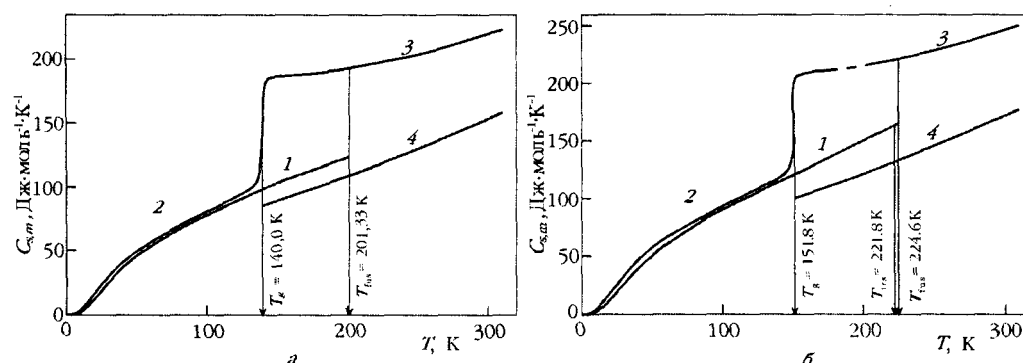


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости: а – циклогексилформата и б – циклогексилацетата. Кривые: 1 – кристалл, 2 – стекло, 3 – жидкость и переохлажденная жидкость, 4 – идеальный газ

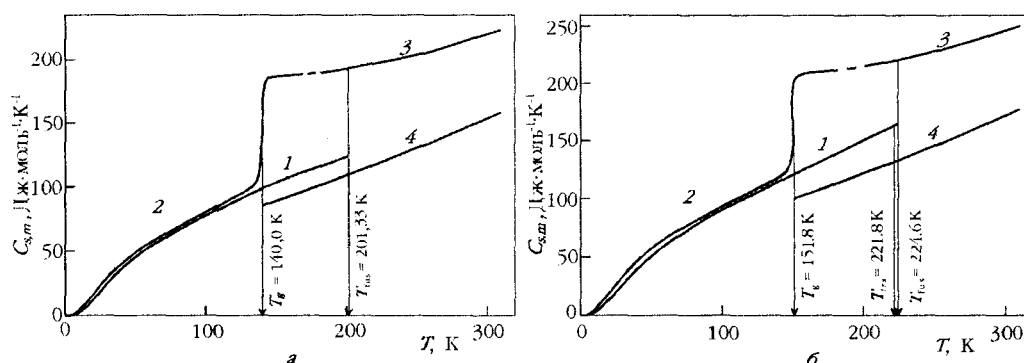


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости: а – циклогексилбутирата и б – циклогексилвалерата. Кривые: 1 – кристалл, 2 – стекло, 3 – жидкость и переохлажденная жидкость, 4 – идеальный газ

ние в сериях отдельных опытов, в которых вещество в результате непрерывного ввода теплоты нагревалось от температуры на 30–40 К ниже температуры плавления до температуры на 5–10 К выше температуры плавления. Скачки теплоемкости при плавлении  $\Delta_{\text{кр}}^* C_p(T_{\text{fus}})$  рассчитаны путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкости кристаллической и жидкой фаз до и после фазового перехода соответственно на температуру плавления.

Из всех изученных веществ только II имеет твердофазный переход «крII → крI» перед плавлением. Из-за малой разности между температурами твердофазного перехода и плавления II (примерно 2,8 К, см. табл. 1) этот переход происходит в области предплавления вещества, что проявляется в аномально высоких значениях теплоемкости крI даже после его выдерживания в течение 12 ч при температурах 222–223 К. В связи с этим определить температуру плавления II методом фракционного плавления оказалось невозможным, и она была найдена экстраполяцией температурной зависимости эффективной теплоемкости вещества на нисходящей ветви пика плавления на кривую теплоемкости жидкости с учетом поправки на чистоту образца и составила  $T_{\text{fus}} = (224,6 \pm 0,1)$  К. Указанная особенность термического поведения II позволяет также определить точно лишь сумму энтальпий его твердофазного перехода и плавления. Среднее значение этой суммы по результатам трех опытов составило  $(\Delta_{\text{тв}} H_m^{\circ} + \Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}) = (13224 \pm 43)$  Дж·моль<sup>-1</sup>, а значения ее отдельных составляющих ( $\Delta_{\text{тв}} H_m^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}$ , см. табл. 1) были оценены ориентировочно путем интегрирования эффективной теплоемкости вещества в области фазовых переходов.

За температуры стеклования  $T_g$  (см. табл. 1) приняты значения, соответствующие средней теплоемкости веществ в области их стеклования. Скачки теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость»  $\Delta_{\text{ст}}^* C_p(T_g)$  рассчитаны путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкости стекловидной и метастабильной фаз до и после области стеклования соответственно на  $T_g$ . Разности теплоемкостей между переохлажденной жидкостью и кристаллом при температурах стеклования веществ  $\Delta_{\text{ст}}^* C_p(T_g)$  получены аналогичным образом. Из данных табл. 1 видно, что в ряду II–IV значения  $\Delta_{\text{ст}}^* C_p(T_g)$  и  $\Delta_{\text{кр}}^* C_p(T_g)$  увеличиваются достаточно регулярно: примерно на  $(9,7 \pm 0,4)$  и  $(12,5 \pm 1,6)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> на каждую дополнительную СН<sub>2</sub>-группу. Напротив, эти скачки теплоемкости для I и II практически одинаковы в пределах погрешности их определения.

Таблица 1

**Термодинамические характеристики фазовых переходов циклогексильных эфиров  
в конденсированном состоянии**

Свойство	I	II	III	IV
Кристалл				
$\Theta_D / \text{K}$	$87,7 \pm 0,1$	$90,7 \pm 0,1$	$71,3 \pm 0,1$	$76,3 \pm 0,1$
$T_{\text{ис}} / \text{K}$	—	$221,8 \pm 0,1$	—	—
$\Delta_{\text{ис}} H_m^0 / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1})$	—	$5230 \pm 38$	—	—
$\Delta_{\text{ис}} S_m^0 / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	—	$23,58 \pm 0,17$	—	—
$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$201,33 \pm 0,01$	$224,6 \pm 0,1$	$219,60 \pm 0,14$	$222,40 \pm 0,08$
$\Delta_{\text{fus}} H_m^0 / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$10490 \pm 32$	$7994 \pm 33$	$16574 \pm 40$	$18315 \pm 39$
$\Delta_{\text{fus}} S_m^0 / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$52,10 \pm 0,16$	$35,59 \pm 0,15$	$75,47 \pm 0,19$	$82,35 \pm 0,18$
$\Delta_{\text{кр}}^* C_s (T_{\text{fus}}) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$69,7 \pm 0,9$	$55,5 \pm 1,1$	$77,5 \pm 1,3$	$75,3 \pm 1,5$
$\Delta_{\text{кр}}^* C_s (T_g) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$87,9 \pm 1,1$	$87,1 \pm 1,3$	$115,2 \pm 1,5$	$126,1 \pm 1,6$
Стекло				
$\Theta_D / \text{K}$	$69,9 \pm 0,1$	$66,6 \pm 0,1$	$65,6 \pm 0,1$	$63,1 \pm 0,1$
$T_g / \text{K}$	$140,0 \pm 0,1$	$151,8 \pm 0,1$	$145,2 \pm 0,1$	$145,8 \pm 0,1$
$S_m^0(T \rightarrow 0) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$13,2 \pm 1,2$	$16,0 \pm 1,3$	$22,1 \pm 1,6$	$24,9 \pm 1,7$
$H_m^0(T \rightarrow 0) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$5,25 \pm 0,13$	$7,42 \pm 0,15$	$8,62 \pm 0,17$	$9,79 \pm 0,18$
$\Delta_{\text{ст}}^* C_s (T_g) / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$81,2 \pm 1,2$	$82,8 \pm 1,4$	$101,7 \pm 1,6$	$112,0 \pm 1,7$
Жидкость при $T = 298,15 \text{ K}$				
$C_p / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$219,7 \pm 1,0$	$245,4 \pm 1,2$	$300,7 \pm 1,4$	$323,0 \pm 1,6$
$\Delta_0^T H_m^0 / T / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$150,3 \pm 0,6$	$170,7 \pm 0,6$	$209,6 \pm 0,8$	$228,7 \pm 0,8$
$\Delta_0^T S_m^0 / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$275,5 \pm 1,1$	$305,6 \pm 1,1$	$376,8 \pm 1,5$	$408,9 \pm 1,6$
$\Phi_m^0 / (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$125,1 \pm 1,3$	$134,9 \pm 1,2$	$167,2 \pm 1,7$	$180,2 \pm 1,8$

Остаточные энтропии  $S_m^0(T \rightarrow 0)$  стеклообразных фаз циклогексильных эфиров (см. табл. 1) определены по общепринятой процедуре как разность энтропий в жидком состоянии при температуре плавления, полученных, с одной стороны, по температурной зависимости теплоемкости кристаллов (и энтропий фазовых переходов в конденсированном состоянии) и, с другой стороны, по теплоемкости стекла и переохлажденной жидкости. Остаточные энтальпии стекол  $H_m^0(T \rightarrow 0)$  получены аналогичным образом. Значения  $S_m^0(T \rightarrow 0)$  регулярно возрастают при переходе от I ( $13,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) к IV ( $24,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) примерно на  $2,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  в расчете на каждую дополнительную  $\text{CH}_2$ -группу.

На основании сглаженных значений теплоемкости и энтальпий фазовых переходов рассчитаны термодинамические функции исследуемых соединений в кристаллическом, жидком и стеклообразном состояниях (табл. 2, 3).

### 1.4. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ ЖИДКОСТИ И ОСТАТОЧНАЯ ЭНТРОПИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

На основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных мы можем определить конфигурационную энтропию исследуемых соединений в жидком и стеклообразном состоянии и число молекул в доменах согласно теории Адама–Гиббса. Температурные зависимости конфигурационной энтропии (рис. 3) рассчитаны с использованием процедуры, описанной в [8], на основании

Таблица 2

Стандартные термодинамические функции циклогексилформата  
и циклогексилацетата в конденсированном состоянии

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^T H_m^*}{R}$	$\frac{\Delta_0^T S_m^*}{R}$	$\frac{\Phi_m^*}{R}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^T H_m^*}{R}$	$\frac{\Delta_0^T S_m^*}{R}$	$\frac{\Phi_m^*}{R}$
ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТ					ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТ				
Кристалл					Кристалл II				
5	0,0433	0,0108	0,0144	0,00361	5	0,0395	0,00987	0,0132	0,00334
10	0,3103	0,08239	0,1109	0,02851	10	0,2971	0,07643	0,1025	0,02608
20	1,547	0,4749	0,6631	0,1882	20	1,622	0,4844	0,6685	0,1841
50	5,502	2,408	3,771	1,363	50	6,083	2,586	4,005	1,419
100	9,336	4,976	8,848	3,872	100	10,83	5,612	9,801	4,190
150	12,42	6,954	13,23	6,275	150	14,48	7,971	14,90	6,926
200	14,79	8,620	17,13	8,511	200	18,08	10,04	19,55	9,506
201,33	14,85	8,661	17,23	8,568	221,8	19,67	10,91	21,50	10,59
Жидкость					Кристалл I				
201,33	23,23	14,93	23,50	8,568	221,8	19,67	13,75	24,34	10,59
250	24,50	16,67	28,66	11,99	224,6	19,88	13,83	24,59	10,76
298,15	26,42	18,08	33,13	15,05	Жидкость				
310	26,86	18,41	34,17	15,76	224,6	26,55	18,11	28,87	10,76
Стекло, переохлажденная жидкость					250	27,43	19,01	31,76	12,75
5	0,0854	0,0215	0,0285	0,00704	298,15	29,52	20,53	36,76	16,23
10	0,5398	0,1521	0,2066	0,05451	310	30,11	20,88	37,92	17,04
20	2,099	0,7178	1,034	0,3164	Стекло, переохлажденная жидкость				
50	5,926	2,816	4,629	1,813	5	0,0987	0,0247	0,0330	0,00824
100	9,679	5,359	9,957	4,599	10	0,6074	0,1726	0,2353	0,06271
150	22,47	8,027	15,21	7,185	20	2,327	0,8016	1,158	0,3565
200	23,20	11,71	21,76	10,05	50	6,900	3,210	5,246	2,037
201,33	23,23	11,79	21,91	10,12	100	11,22	6,198	11,44	5,247
					155	24,96	8,940	17,43	8,492
					200	25,86	12,65	23,91	11,26
					224,6	26,55	14,14	26,95	12,82

Таблица 3

 Стандартные термодинамические функции циклогексилбутирата  
и циклогексилвалерата в конденсированном состоянии

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^+ H_m^*}{R}$	$\frac{\Delta_0^+ S_m^*}{R}$	$\frac{\Phi_m^*}{R}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta_0^+ H_m^*}{R}$	$\frac{\Delta_0^+ S_m^*}{R}$	$\frac{\Phi_m^*}{R}$
ЦИКЛОГЕКСИЛБУТИРАТ					ЦИКЛОГЕКСИЛВАЛЕРАТ				
Кристалл					Кристалл				
5	0,0805	0,0202	0,0269	0,00722	5	0,06569	0,01643	0,02191	0,005478
10	0,4983	0,1387	0,1890	0,05030	10	0,4776	0,1254	0,1686	0,04316
20	2,167	0,6977	0,9947	0,2970	20	2,270	0,7146	1,001	0,2865
50	7,395	3,247	5,160	1,913	50	7,984	3,456	5,441	1,985
100	12,93	6,798	12,11	5,315	100	14,18	7,367	13,01	5,645
150	17,40	9,593	18,21	8,615	150	18,88	10,44	19,67	9,233
200	21,47	12,05	23,77	11,72	200	24,02	13,18	25,80	12,61
219,60	23,06	12,97	25,85	12,89	222,40	26,34	14,39	28,47	14,08
Жидкость					Жидкость				
219,60	32,38	22,04	34,93	12,89	222,40	35,40	24,30	38,37	14,08
250	33,48	23,36	39,19	15,83	250	36,43	25,58	42,57	16,99
298,15	36,17	25,21	45,32	20,11	298,15	38,85	27,51	49,18	21,67
310	36,70	25,64	46,74	21,10	310	39,57	27,96	50,71	22,75
Стекло, переохлажденная жидкость					Стекло, переохлажденная жидкость				
5	0,1031	0,02586	0,03462	0,008765	5	0,1160	0,02910	0,03880	0,009708
10	0,6657	0,1858	0,2523	0,06644	10	0,7225	0,2049	0,2789	0,07397
20	2,614	0,8897	1,279	0,3893	20	2,807	0,9597	1,385	0,4249
50	7,905	3,637	5,919	2,282	50	8,496	3,904	6,358	2,455
100	13,73	7,296	13,28	5,985	100	14,97	7,878	14,31	6,436
150	30,89	10,74	20,27	9,534	150	33,69	11,60	21,88	10,28
200	31,81	15,87	29,26	13,39	200	34,63	17,21	31,66	14,45
219,60	32,38	17,32	32,26	14,94	222,40	35,40	19,00	35,38	16,38

энтропии плавления  $\Delta_{\text{fus}}S$  (разности энтропий крII – жидкость для II) и разности теплоемкостей жидкости (стекла ниже  $T_g$ )  $C_p(\text{ж})$  и кристалла  $C_p(\text{кр})$  по формуле

$$S_c(T) = \Delta_{\text{fus}}S - \int_T^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p(\text{ж}) - C_p(\text{кр})}{T'} dT' \quad (8)$$

Теплоемкость жидкости ниже  $T_g$  экстраполирована квадратичными или линейными (IV) полиномами, полученными на основании экспериментальных значений теплоемкостей переохлажденных жидкостей. Теплоемкость кристаллов описывалась суммами дебаевского и энштейновских вкладов и поправки  $C_p - C_v = AC_v^2 T$ . Соответствующие характеристические температуры и параметр  $A$  были найдены методом наименьших квадратов по экспериментальным данным от 5 К до начала предплавления.

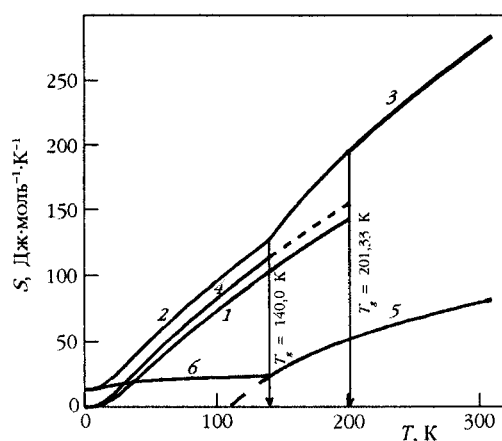


Рис. 3. Энтروпийная диаграмма циклогексилформата: 1 – кристалл; 2 – стекло; 3 – жидкость; 4 – гипотетическое стекло без остаточной энтропии; 5 – конфигурационная энтропия жидкости; 6 – конфигурационная энтропия стекла. Пунктиром обозначены экстраполированные зависимости

конфигурационной энтропии жидкости из формулы (8) по соотношению

$$z = s_c^* N_A / S_c. \quad (10)$$

Величины  $z$  при  $T_g$  составляют от 4 до 7 (см. табл. 4), что позволяет предположить, что домены исследуемых эфиров при  $T_g$  состоят в среднем из 4–7 молекул.

Конфигурационная энтропия стекла ниже  $T_g$  или жидкости ниже  $T_{fus}$  может быть представлена в виде суммы:

$$S_c = \Delta_{\phi} S + S_m^{\circ}(T \rightarrow 0) = \Delta_{\phi} S + [\Delta_{\text{конф}} S + \Delta_{\text{ноз}} S + \Delta_{\text{ориент}} S], \quad (11)$$

где  $\Delta_{\phi} S$  – разность фонных составляющих стекла и кристалла;  $S_m^{\circ}(T \rightarrow 0)$  – остаточная энтропия стекла;  $\Delta_{\text{конф}} S$  – вклад, обусловленный замораживанием различных конформационных форм молекул при переходе от жидкости к стеклу;  $\Delta_{\text{ноз}} S$  и  $\Delta_{\text{ориент}} S$  – позиционная энтропия и энтропия ориентационного беспорядка молекул в жидкости при  $T_g$ .

Таблица 4

Некоторые характеристики циклогексильных эфиров

Параметр / Вещество	I	II	III	IV
$T_0$ , К	109,5	123,7	110,2	98,6
$s_c^* N_A$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	159	164	179	172
$z(T_g)$	6,8	6,7	5,1	3,8
$\Delta_{\text{конф}} S(T_g)$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	6,7	6,9	11,4	14,5
$\Delta_{\text{ноз}} S(T_g)$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	1,5	1,6	1,6	1,6
$\Delta_{\text{ориент}} S(T_g)$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	5,0	7,5	9,1	8,8
$\Delta_{\phi} S(T_{fus})$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	11,7	7,9	16,4	17,7
$\Delta_{\text{конф}} S(T_{fus})$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	8,1	8,8	17,0	22,1
$\Delta_{\text{ноз}} S(T_{fus})$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	2,6	2,8	2,7	2,8
$\Delta_{\text{ориент}} S(T_{fus})$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	29,7	39,7	39,4	39,8

Температуры Каузмана  $T_0$  (табл. 4), при которых конфигурационная энтропия жидкости равна нулю, найдены по температурной зависимости  $S_c$ . В соответствии с теорией Адама–Гиббса [9] конфигурационная энтропия жидкости при повышении температуры стремится к постоянному значению  $s_c^* N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $s_c^*$  – конфигурационная энтропия домена, не зависящая от его размера. Значения  $s_c^* N_A$  определены как пределы функций

$$S_c = (a + bT) / (1 + cT), \quad (9)$$

использованных для интерполяции температурной зависимости  $S_c$  в интервале от  $T_0$  до 310 К при  $T \rightarrow \infty$ .

Числа молекул в доменах  $z$  рассчитаны на основании величины конфигура-

Разность фононных составляющих может быть найдена как

$$\Delta_{\text{ф}} S = (S_m^{\circ}(\text{ст}) - S_m^{\circ}(\text{ст}, T \rightarrow 0)) - (S_m^{\circ}(\text{кр}) - S_m^{\circ}(\text{кр}, T \rightarrow 0)). \quad (12)$$

Она увеличивается с ростом температуры и составляет около 50 %  $S_c$  при  $T_g$ . Эта разность, вероятно, обусловлена менее плотной упаковкой молекул в стекле по сравнению с кристаллом, что приводит к уменьшению энергии фононных колебаний и увеличению теплоемкости и энтропии стеклообразной фазы.

Вклады конформационных превращений в энтропию жидких эфиров (см. табл. 4) были оценены согласно [10] на основании разностей энергии между конформерами вещества, определенных методом молекулярной механики с силовым полем MM3 [11] (табл. 5). При этом принято, что межмолекулярное взаимодействие в жидкости не оказывает существенного влияния на разности энергий между конформерами. В расчете также учитывалось и то, что для III и IV могут реализоваться не все конформеры, получаемые при независимом вращении волчков. Данный факт имеет место для молекул с числом атомов в цепи более пяти вследствие перекрывания различных частей молекул в некоторых конформерах.

Величины позиционной энтропии  $\Delta_{\text{поз}} S$  (см. табл. 4), предполагая, что она определяется в основном смешением объемов, занимаемых молекулами и дырками в жидкости, рассчитаны по формуле:

$$\Delta_{\text{поз}} S = -R \cdot (x_m^v \ln x_m^v + x_d^v \ln x_d^v), \quad (13)$$

где  $x_m^v = (N_m V_m) / V_{\text{ж}}$  и  $x_d^v = (N_d V_d) / V_{\text{ж}}$  — доли объемов, занимаемых молекулами и дырками в жидкости, рассчитанные по уравнению (20) на основании  $\Delta_d H$  (табл. 9 в разд. 2.2).

Ориентационные вклады в остаточную энтропию стекол (см. табл. 3) найдены из соотношения (11) как  $\Delta_{\text{орент}} S \approx S_m^{\circ}(T \rightarrow 0) - \Delta_{\text{конф}} S - \Delta_{\text{поз}} S$ .

Таблица 5

## Относительные энергии конформеров циклогексильных эфиров

Соединение	Вид движения	Число конформеров	$\frac{\Delta H}{\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}}$
I	Инверсия цикла	2	4,49
	Вращение Н(C=O)O-	3	0; 6,69
	Вращение Н(C=O)-	2	16,54
II	Инверсия цикла	2	4,14
	Вращение СН <sub>3</sub> (C=O)O-	3	0; 7,50
	Вращение СН <sub>3</sub> (C=O)-	2	40,44
III	Инверсия цикла	2	4,04
	Вращение С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> (C=O)O-	3	0; 7,49
	Вращение С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> (C=O)-	2	41,62
	Вращение С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -	3	6,06; 6,06
	Вращение С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> -	3	3,24; 3,24
IV	Инверсия цикла	2	4,03
	Вращение С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> (C=O)O-	3	0; 7,48
	Вращение С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> (C=O)-	2	41,58
	Вращение С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub> -	3	5,97; 5,97
	Вращение С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> -	3	3,24; 3,24
	Вращение С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> -	3	3,52; 3,52

Аналогичным образом были рассчитаны вклады в конфигурационную энтропию жидкостей при  $T_{\text{fus}}$  (см. табл. 4). В соответствии с данными табл. 4 основную часть  $S_c$  при  $T_{\text{fus}}$  составляет ориентационный вклад.

## 2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОСТЯХ

### 2.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Для измерения плотности использовались два пикнометра типа пикнометров Гей-Люссака объемом  $1,2 \text{ см}^3$  с капиллярным горлышком, имеющим внутренний диаметр 1 мм и плоский верхний срез. Такая конструкция обеспечивает воспроизводимость объема жидкости, содержащейся в пикнометре, и точность определения плотности не хуже  $10^{-4} \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Пикнометры помещались в ячейки массивного медного блока, находящегося в термостате с областью рабочих температур 0–100 °С и точностью поддержания температуры  $\pm 0,02$  °С. Температура термостата измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления  $R_0 = 10,0606$  Ом с использованием потенциометра Р348 класса точности 0,002.

Температурные зависимости объемов пикнометров описываются уравнениями

$$V_1 = (1,21542 \pm 0,00007) + (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} (T - 273,15), \quad (14)$$

$$V_2 = (1,22130 \pm 0,00011) + (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} (T - 273,15) \quad (15)$$

с коэффициентами корреляции 0,988 и 0,965 соответственно, как получено ранее в работе [3] на основании опытов с бидистиллированной водой с использованием данных по плотности воды в интервале 288–373 К, приведенных в [10].

Пикнометры первоначально заполнялись исследуемой жидкостью до верхнего среза горловины при температуре около 293 К. В предварительных опытах было установлено, что выделение газов, растворенных в жидких эфирах, с ростом температуры не наблюдается, поэтому дополнительная дегазация, как в случае экспериментов с водой [3], не проводилась. В каждом опыте время термостатирования составляло не менее 10 мин. Выделившаяся при этом за счет расширения жидкость удалялась с плоского среза горловины пикнометра тефлоновым шпателем. После снятия избытка жидкости для предотвращения испарения на пикнометры надевались тефлоновые колпачки, затем пикнометры охлаждались до 293 К и взвешивались на весах AG-240 фирмы Mettler с точностью до  $10^{-5}$  г. При расчете плотности масса вещества приводилась к вакууму. Затем измерения повторялись при более высокой температуре.

Зависимости плотности веществ от температуры были аппроксимированы линейными уравнениями  $d / \text{г}\cdot\text{см}^{-3} = a - b(T - 273,15)$ , где  $T$  – температура, К (табл. 6).



## 2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Согласно формуле (1), мольный объем жидкости  $V_m(T)$  при температуре  $T$  в рамках дырочной теории равен сумме объемов, занимаемых молекулами и дырками:

$$V_m(T) = V_m + N_d V_d \quad (16)$$

Увеличение объема жидкого вещества с ростом температуры обусловлено увеличением собственного объема молекул за счет ангармоничности колебаний и свободного объема жидкости. Можно предположить, что для органических веществ, не образующих пластических кристаллов, тепловое расширение кристаллов в пределах одной фазы полностью определяется увеличением собственного объема молекул. Тогда зависимость ангармонической составляющей увеличения объема жидкости может быть найдена экстраполяцией температурной зависимости объема кристалла в область существования жидкой фазы. На основании анализа сведений по плотности 10 органических соединений (табл. 7), приведенных в [12], была установлена следующая корреляция между относительным изменением плотности при плавлении вещества ( $d_{кр}/d_{ж}$ ) и его температурой плавления ( $r^2 = 0,8501$ ):

$$d_{кр}/d_{ж} = (1,039 \pm 0,041) + (4,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-4} T_{fus} \quad (17)$$

В результате аналогичного анализа температурных зависимостей плотностей кристалла и жидкости 7 органических веществ из [12] (см. табл. 7) было найдено, что при температурах, близких к температуре плавления, выполняется следующее соотношение:

$$(\partial d_{кр} / \partial T)_p / (\partial d_{ж} / \partial T)_p = (0,40 \pm 0,12) \quad (18)$$

По данным табл. 7 и согласно уравнениям (17) и (18) температурная зависимость плотности кристаллов циклогексильных эфиров в области измерения плотности жидкостей может быть оценена по уравнениям

$$\begin{aligned} d_{кр}(T) / \text{г}\cdot\text{см}^{-3} &= (1,039 + 4,0 \cdot 10^{-4} T_{fus}) d_{ж}(T_{fus}) + 0,40 (\partial d_{ж} / \partial T)_p (T - T_{fus}) = \\ &= a - b(T - T_{fus}), \end{aligned} \quad (19)$$

параметры которых представлены в табл. 8.

Таблица 6

Температурные зависимости плотности жидких циклогексильных эфиров,  
 $d = a + b(T - T_{fus})$

Соединение	$a, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\pm \Delta a \cdot 10^4, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$b \cdot 10^5, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$	$\pm \Delta b \cdot 10^5, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$	Число измерений	$r^2$	Температурный интервал, К
I	1,01338	1,4	96,0	0,3	17	0,99998	293–338
II	0,99001	0,6	97,1	0,1	22	0,999993	299–350
III	0,95749	4,4	87,6	0,8	41	0,99911	295–352
IV	0,94860	0,8	84,8	0,2	27	0,99998	300–347

\*  $r$  – коэффициент корреляции.

Таблица 7

## Плотность и коэффициенты объемного расширения органических веществ

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$d_{\text{кр}}(T_{\text{пл}}), \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$d_{\text{ж}}(T_{\text{пл}}), \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$d_{\text{кр}}(T_{\text{пл}})/d_{\text{ж}}(T_{\text{пл}})$	$(\partial d_{\text{кр}}/\partial T)_P, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$(\partial d_{\text{ж}}/\partial T)_P, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$(\partial d_{\text{кр}}/\partial T)_P/(\partial d_{\text{ж}}/\partial T)_P$
бензойная кислота	395,5	1291	1082	1,193	-0,30	-0,91	0,33
o-ксилол	247,8	1018	915,8	1,111	—	—	—
антрацен	489,0	1205	972,4	1,239	-0,24	-0,82	0,29
пальмитиновая кислота	336,0	983,8	853,2	1,153	—	—	—
стеариновая кислота	342,8	1011	847,7	1,193	-0,29	-0,72	0,40
гексан	177,8	847,1	757,4	1,118	-0,40	-0,78	0,52
гептан	182,5	863,0	774,4	1,114	-0,30	-0,77	0,39
октан	216,4	852,9	762,5	1,119	-0,29	-0,76	0,38
декан	243,5	895,8	766,4	1,169	-0,36	-0,70	0,51
хлороформ	209,6	1835	1643	1,117	—	—	—

Если предположить, что  $\ln \sigma$  и  $\Delta_d H$  практически не зависят от температуры в интервале измерения плотности, то в соответствии с уравнением (5) зависимость  $\ln(N_d V_d/V_m) = f(1/T)$  будет линейной, и данные величины (табл. 9) могут быть найдены на основании температурных зависимостей плотностей жидкости и кристалла по уравнению

$$\ln \frac{N_d V_d}{V_m} = \ln \frac{V_m - V_{\text{кр}}}{V_m} = \ln \left( 1 - \frac{d_{\text{ж}}}{d_{\text{кр}}} \right) = - \frac{\Delta_d H}{RT} - \ln \sigma. \quad (20)$$

Отличие вычисленных параметров для II от других эфиров обусловлено наличием твердофазного перехода, что вносит дополнительную погрешность в рассчитанные величины.

Таблица 8

## Параметры температурных зависимостей плотности кристаллов циклогексильных эфиров

Соединение	$a, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$b \cdot 10^4, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	$T_{\text{пл}}, \text{K}$
I	1,21	3,8	201,33
II	1,13	3,6	224,6
III	1,13	3,5	219,60
IV	1,12	3,4	222,40

Таблица 9

## Термодинамические параметры образования дырок в жидких циклогексильных эфирах

Соединение	$\langle T \rangle, \text{K}$	$\Delta_d H, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\ln \sigma$	$\sigma$	$r^2$	Температурный интервал, K
I	316,2	$2,71 \pm 0,05$	$0,756 \pm 0,020$	2,13	0,9994	293–338
II	324,2	$2,94 \pm 0,05$	$0,686 \pm 0,020$	1,99	0,9994	298–348
III	323,5	$2,78 \pm 0,05$	$0,761 \pm 0,020$	2,14	0,9994	298–348
IV	323,4	$2,74 \pm 0,05$	$0,785 \pm 0,020$	2,19	0,9993	298–348

**3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СКАЧКОВ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДАХ «КРИСТАЛЛ → ЖИДКОСТЬ», «СТЕКЛО → ПЕРЕОХЛАЖДЕННАЯ ЖИДКОСТЬ» И «ЖИДКОСТЬ → ГАЗ»**

**3.1. СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ «КРИСТАЛЛ → ЖИДКОСТЬ»**

Разности теплоемкостей между жидкостью и кристаллом  $\Delta_{кр}^* C_p$  циклогексильных эфиров при температурах их стеклования и плавления приведены в табл. 10.

Скачки теплоемкости при переходе «кристалл → жидкость» могут быть представлены в виде следующей суммы:

$$\Delta_{кр}^* C_p = \Delta_{конф} C_p + \Delta_{конфиг} C_p(кр \rightarrow ж) - 3R, \tag{21}$$

где  $\Delta_{конф} C_p$  – вклад, обусловленный существованием конформационного равновесия в жидкости. При переходе «кристалл → жидкость» 6 колебательных степеней свободы молекул в кристаллической решетке переходят в 3 поступательные и 3 вращательные, что, если пренебречь взаимодействием молекул в жидкости, должно приводить к уменьшению теплоемкости вещества на величину  $3R$  (уравнение (21)). Вклады в теплоемкости кристалла и жидкости внутримолекулярных колебаний, вероятнее всего, близки, и их изменением при рассматриваемом переходе можно пренебречь. Наличие силового поля молекул приводит к появлению дополнительного конфигурационного вклада в теплоемкость жидкости, равного

$$\Delta_{конфиг} C_p(кр \rightarrow ж) = \Delta_{д} C_p + \Delta_{ориент} C_p(кр \rightarrow ж), \tag{22}$$

где  $\Delta_{д} C_p$  – вклад, обусловленный установлением дырочного равновесия;  $\Delta_{ориент} C_p$  – вклад, обусловленный наличием энергетически неэквивалентных ориентаций молекул при их заторможенном общем вращении в жидкости.

Вклады  $\Delta_{конф} C_p$  (табл. 10), учитывающие изменение конформационного состава вещества с температурой, определены на основании разностей энергий между конформерами, приведенных в табл. 5.

Величины  $\Delta_{д} C_p$ , физически интерпретируемые как вклады в теплоемкость за счет изменения равновесного содержания дырок в жидкости с температурой, рассчитаны на основании значений  $\Delta_{д} H$  и  $s$ , приведенных в табл. 9, по уравнению, предложенному Хираи и Эйрингом [2,13]:

Таблица 10

Скачки теплоемкости при переходе «кристалл → жидкость» и их составляющие

Вещество	T, К	$\Delta_{кр}^* C_p$	$\Delta_{кр}^* C_p + 3R$	$\Delta_{конф} C_p$	$\Delta_{д} C_p$	$\Delta_{ориент} C_p(кр \rightarrow ж)$
		Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>				
I	$T_g = 140,0$	87,9	112,8	2,9	50,6	59,3
	$T_{fus} = 201,3$	69,7	94,6	4,8	49,5	40,3
II	$T_g = 151,8$	87,1	112,0	3,5	53,2	55,3
	$T_{fus} = 224,6$	55,5	80,4	4,8	51,3	24,3
III	$T_g = 145,2$	115,2	140,1	12,0	59,7	68,4
	$T_{fus} = 219,6$	77,5	102,4	13,9	56,8	31,7
IV	$T_g = 145,8$	126,1	151,0	17,3	59,8	73,9
	$T_{fus} = 222,4$	75,3	100,2	17,8	55,5	26,9

$$\Delta_{\text{л}} C_p = \Delta_{\text{л}} H \left( \frac{\partial N_{\text{л}}}{\partial T} \right) \cong \frac{\Delta_{\text{л}} H}{RT^2 \sigma} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta_{\text{л}} H}{RT} \right) \cdot \Delta_{\text{ког}} E, \quad (23)$$

где  $\Delta_{\text{ког}} E$  – энергия когезии жидкости при температуре  $T$ , определенная из энтальпии испарения по формуле

$$\Delta_{\text{ког}} E(T) = \Delta_{\text{исп}} H(T) - RT. \quad (24)$$

Энтальпии испарения циклогексильных эфиров при  $T_g$  и  $T_{\text{fus}}$  получены на основании экспериментальных данных с учетом средних разностей теплоемкостей газа и жидкости в соответствующих интервалах пересчета.

Ориентационные составляющие теплоемкости жидкости (табл. 10) определены исходя из соотношений (21) и (22) как

$$\Delta_{\text{ориент}} C_p(\text{кр} \rightarrow \text{ж}) = \Delta_{\text{кр}}^* C_p + 3R - \Delta_{\text{конф}} C_p - \Delta_{\text{л}} C_p. \quad (25)$$

Из данных табл. 10 видно, что дырочные вклады составляют существенную часть величин  $(\Delta_{\text{кр}}^* C_p + 3R)$ : так, например, для I доля этого вклада равняется 45 % и 52 % при  $T_g$  и  $T_{\text{fus}}$ , а для IV – 40 % и 55 % соответственно. Доли конформационных вкладов значительно меньше и увеличиваются как с ростом температуры, так и при переходе от I к IV, составляя от 3 % (для I) до 11 % (для IV) при  $T_g$  и от 5 % (для I) до 18 % (для IV) при  $T_{\text{fus}}$ . Доли ориентационных вкладов для всех эфиров уменьшаются с ростом температуры в 1,2–1,8 раза. Следует отметить также, что если с увеличением температуры значения дырочных вкладов уменьшаются незначительно (не более чем на 7 %), то значения ориентационных вкладов уменьшаются в 1,5–2,7 раза.

### 3.2. СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ «СТЕКЛО → ПЕРЕОХЛАЖДЕННАЯ ЖИДКОСТЬ»

Разности теплоемкостей между стеклом и переохлажденной жидкостью циклогексильных эфиров при температурах их стеклования и плавления представлены в табл. 11. Теплоемкости стекол при температурах плавления определены путем экстраполяции температурных зависимостей теплоемкостей стеклообразных эфиров в интервалах от 5 К до температур начала расстеклования. Теплоемкости стекол в указанных интервалах описывались суммами дебаевских и энштейновских вкладов и поправки  $C_p - C_v = AC_v^2 T$ , при этом соответствующие характеристические температуры и параметры  $A$  находились методом наименьших квадратов.

Если предположить, что в процессе стеклования замораживается равновесная структура жидкости при  $T_g$ , которая не меняется при дальнейшем охлаждении вещества вплоть до  $T \rightarrow 0$ , то скачок теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость» можно представить в виде суммы, аналогичной уравнению (21):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ст}}^* C_p &= \Delta_{\text{конф}} C_p + [\Delta_{\text{конфи}} C_p(\text{ст} \rightarrow \text{ж})] - 3R = \\ &= \Delta_{\text{конф}} C_p + [\Delta_{\text{л}} C_p + \Delta_{\text{ориент}} C_p(\text{ст} \rightarrow \text{ж})] - 3R. \end{aligned} \quad (26)$$

Расчет конформационных, дырочных и ориентационных вкладов, представленных в табл. 11, выполнен по методике, предложенной в предыдущем разделе.

Таблица 11

**Скачки теплоемкости при переходе «стекло → переохлажденная жидкость» и их составляющие**

Вещество	T, К	$\Delta_{ст}^* C_p$	$\Delta_{ст}^* C_p + 3R$	$\Delta_{конф} C_p$	$\Delta_{\lambda} C_p$	$\Delta_{орент} C_p (ст \rightarrow ж)$
		Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>				
I	$T_g = 140,0$	81,2	106,1	2,9	50,6	52,6
	$T_{fus} = 201,3$	66,1	91,0	4,8	49,5	36,7
II	$T_g = 151,8$	82,8	107,7	3,5	53,2	51,0
	$T_{fus} = 224,6$	61,1	86,0	4,8	51,3	29,9
III	$T_g = 145,2$	101,7	126,6	12,0	59,7	54,9
	$T_{fus} = 219,6$	74,3	99,2	13,9	56,8	28,5
IV	$T_g = 145,8$	112,0	136,9	17,3	59,8	59,8
	$T_{fus} = 222,4$	78,6	103,5	17,8	55,5	30,2

Таким образом, значительное увеличение теплоемкости при переходе из стеклообразной в жидкую фазу, сопровождающееся снятием запретов на конформационные превращения, образование дырок в жидкости и общее заторможенное вращение молекул, обусловлено в основном двумя последними вкладками (табл. 11). При этом для всех эфиров дырочные и ориентационные вклады в теплоемкость жидкости очень близки при температурах стеклования, а при температурах плавления отличаются в 1,4–2 раза, что связано с существенным уменьшением величин  $\Delta_{орент} C_p (ст \rightarrow ж)$  с ростом температуры (табл. 11).

**3.3. СКАЧКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ «ГАЗ → ЖИДКОСТЬ»**

Для нахождения скачков теплоемкости при переходе «газ → жидкость» нами были рассчитаны теплоемкости газообразных циклогексильных эфиров методами статистической термодинамики [10]. Использованные параметры внутреннего вращения представлены в табл. 5, произведения главных моментов инерции молекулы и приведенные моменты инерции волчков, полученные по геометрическим параметрам, определенными методами молекулярной механики, даны в табл. 12. Для всех волчков в I и II и метильных волчков в III и IV вклад в теплоемкость внутреннего вращения рассчитывался по уровням энергии. Для остальных волчков в III и IV – по соответствующей частоте и поправкам на изменение равновесного конформационного состава вещества с температурой, что обусловлено тем, что для них могут реализоваться не все конформеры, получающиеся при независимом вращении волчков, и расчет по уровням энергии приводит к завышенным значениям вкладов в теплоемкость вещества.

Таблица 12

**Молекулярные параметры, использованные для расчета свойств циклогексильных эфиров в состоянии идеального газа**

Параметр	Соединение			
	I (R = H)	II (R = CH <sub>3</sub> )	III (R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	IV (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
$I_A I_B I_C \cdot 10^{135}, \text{ кг}^3 \cdot \text{м}^6$	196,6	415,4	1780	3474
$I_{пр} (R(C=O)O-) \cdot 10^{47}, \text{ кг} \cdot \text{м}^2$	63,20	65,58	— <sup>1</sup>	— <sup>1</sup>
$I_{пр} (R(C=O)-) \cdot 10^{47}, \text{ кг} \cdot \text{м}^2$	17,29	64,98	— <sup>1</sup>	— <sup>1</sup>
$I_{пр} (CH_3) \cdot 10^{47}, \text{ кг} \cdot \text{м}^2$	—	5,34	5,31	5,32

<sup>1</sup> Для III и IV расчет вкладов внутреннего вращения проводился по смешению конформеров.

Таблица 13

Скачки теплоемкости при переходе «газ → жидкость» и их составляющие

Вещество	T, К	$\Delta_{\text{ж}} C_p$			
		$\Delta_r^* C_p$	$\Delta_r^* C_p + R$	$\Delta_{\text{л}} C_p$	$\Delta_{\text{ориент}} C_p(\text{г} \rightarrow \text{ж})$
I	$T_g = 140,0$	100,4	108,7	50,6	58,1
	$T_{\text{пл}} = 201,3$	84,0	92,3	49,5	42,8
	$\langle T \rangle = 316,2$	63,6	71,9	35,5	36,4
II	$T_g = 151,8$	107,8	116,1	53,2	62,9
	$T_{\text{пл}} = 224,6$	87,9	96,2	51,3	44,9
	$\langle T \rangle = 324,2$	71,0	79,3	39,2	40,1
III	$T_g = 145,2$	123,2	131,5	59,7	71,8
	$T_{\text{пл}} = 219,6$	93,8	102,1	56,8	45,3
	$\langle T \rangle = 323,5$	69,1	77,4	42,4	35,0
IV	$T_g = 145,8$	127,5	135,8	59,8	76,0
	$T_{\text{пл}} = 222,4$	96,7	105,0	55,5	49,5
	$\langle T \rangle = 323,4$	70,1	78,4	41,1	37,3

Вклады инверсии циклов вычислялись для всех соединений по частоте с учетом поправки на изменение конформационного состава с температурой.

Разности теплоемкостей между жидкими и газообразными циклогексильными эфирами при температурах их стеклования и плавления, а также средних температурах интервалов определения плотности жидких веществ ( $\langle T \rangle$ ) приведены в табл. 13.

Если предположить, что при переходе от газа к жидкости не происходит изменения конформационного состава вещества, то скачки теплоемкости при переходе «газ → жидкость» могут быть представлены в виде следующей суммы:

$$\Delta_r^* C_p = \Delta_{\text{конфиг}} C_p(\text{г} \rightarrow \text{ж}) - R = [\Delta_{\text{л}} C_p + \Delta_{\text{ориент}} C_p(\text{г} \rightarrow \text{ж})] - R. \quad (27)$$

где  $\Delta_{\text{конфиг}} C_p(\text{г} \rightarrow \text{ж})$  — конфигурационный вклад в теплоемкость жидкости, обусловленный наличием силового поля молекул в жидкой фазе и равный сумме дырочного и ориентационного вкладов. Слагаемое ( $-R$ ) равно разности вкладов свободного поступательного движения молекул в теплоемкости  $C_p$  жидкости и газа ( $3/2R$  и  $5/2R$  соответственно).

Значения  $\Delta_{\text{л}} C_p$  рассчитаны на основании значений  $\Delta_{\text{л}} H$  и  $\sigma$ , приведенных в табл. 9, по уравнению (23). Ориентационные вклады получены из соотношения (27) как

$$\Delta_{\text{ориент}} C_p(\text{г} \rightarrow \text{ж}) = \Delta_r^* C_p + R - \Delta_{\text{л}} C_p. \quad (28)$$

Из данных табл. 13 следует, что дырочные вклады в теплоемкости жидкостей I–IV уменьшаются в среднем в 1,4 раза с увеличением температуры от  $T_g$  до  $\langle T \rangle$ . Более существенное уменьшение в указанном интервале скачков теплоемкости  $\Delta_r^* C_p$  исследуемых эфиров (в 1,5–1,8 раза) обусловлено уменьшением ориентационных вкладов в 1,6–2,1 раза.

#### 3.4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВКЛАДОВ В ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ СКАЧКОВ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Ориентационные составляющие теплоемкости жидкостей ( $\Delta_{\text{ориент}} C_p$ ) I–IV при температурах стеклования и плавления веществ, определенные в предыдущих разделах, сведены в табл. 14.

Таблица 14

Ориентационные вклады в теплоемкости жидких эфиров, полученные при анализе скачков теплоемкости при переходах «кристалл → жидкость», «стекло → переохлажденная жидкость» и «жидкость → газ»

Вещество	$T, \text{K}$	$\Delta_{\text{орист}} C_p(\text{кр} \rightarrow \text{ж})$	$\Delta_{\text{орист}} C_p(\text{ст} \rightarrow \text{ж})$	$\Delta_{\text{орист}} C_p(\text{г} \rightarrow \text{ж})$
I	$T_g = 140,0$	59,3	52,6	58,1
	$T_{\text{жл}} = 201,3$	40,3	36,7	42,8
II	$T_g = 151,8$	55,3	51,0	62,9
	$T_{\text{жл}} = 224,6$	24,3	29,9	44,9
III	$T_g = 145,2$	68,4	54,9	71,8
	$T_{\text{жл}} = 219,6$	31,7	28,5	45,3
IV	$T_g = 145,8$	73,9	59,8	76,0
	$T_{\text{жл}} = 222,4$	26,9	30,2	49,5

Из данных табл. 14 видно, что значения  $\Delta_{\text{орист}} C_p$  для I–IV, полученные в результате интерпретации скачков теплоемкости при существенно различных по природе фазовых переходах («кристалл → жидкость» и «газ → жидкость») и расстекловывания веществ («стекло → переохлажденная жидкость»), довольно близки и определяют вклад в теплоемкость, обусловленный наличием энергетически неэквивалентных ориентаций молекул при их заторможенном общем вращении в жидкости. Наблюдаемые различия в их значениях, вероятно, вызваны используемыми при анализе приближениями. Следует отметить, однако, что для всех эфиров и всех значений  $\Delta_{\text{орист}} C_p$  определенных из скачков теплоемкости при различных переходах, наблюдается одна общая тенденция: их довольно значительное уменьшение с ростом температуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что коэффициенты теплового расширения жидких органических веществ более чем в два раза выше, чем для соответствующих кристаллов вследствие появления в жидкости «дырочного объема», доля которого увеличивается при возрастании температуры.
2. Разработана методика определения термодинамических параметров образования дырок в жидкостях по температурной зависимости их мольных объемов.
3. Теплоемкость органических жидкостей существенно выше теплоемкости кристаллов прежде всего вследствие реализации в жидкости равновесных процессов образования дырок и переориентации молекул с энергетически неэквивалентными минимумами энергии при заторможенном общем вращении. Эти особенности жидкостей исчезают при переходе «жидкость → газ», что приводит к уменьшению теплоемкости газов.
4. Возрастание теплоемкости при переходе «стекло → жидкость» также в значительной мере определяется снятием энергетических запретов на процессы образования дырок и вращение – переориентации молекул в жидкости.
5. Ориентационные вклады в теплоемкости эфиров циклогексанола, рассчитанные из термодинамических параметров трех различных процессов «кристалл → жидкость», «стекло → жидкость» и «газ → жидкость», находятся в удовлетворительном согласии, что может служить косвенным подтверждением справедливости модели жидкостей, принятой для оценки их теплоемкостей.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Guthrie G. B., McCullough J. P. // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 18, № 1. P. 53.
2. Hirai N., Eyring H. J. // J. Polym. Science. 1959. V. 37. P. 51.
3. Кабо Г. Я., Блохин А. В., Траханова О. В., Павлічко Е. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 3. С. 27.
4. Kabo G. J., Diky V. V., Kozyro A. A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 953.
5. Diky V. V., Kabo G. J., Kozyro A.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. P. 1001.
6. Parks G. S., Kennedy W. D., Gates R. R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 56.
7. Kobashi K., Oguni M. // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 979.
8. Takahara et al. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9589.
9. Adam G., Gibbs J. H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
10. Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N. et al. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. College Station, USA: TRC, 1994. V. 1-2.
11. Allinger N. L., Yuh Y. H., Lii J.-H. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8551.
12. TRC Thermodynamics Tables. Hydrocarbons and non-hydrocarbons. TRC, Texas A&M University: College Station, USA: TRC, 1998. d-tables.
13. Wunderlich B. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1052.