



УДК 541.11

В. В. ДИКИЙ, Г. Я. КАБО

О ДОПУСТИМОСТИ КЛАССИЧЕСКОГО ПОДХОДА К РАСЧЕТУ ВКЛАДОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

При статистическом расчете термодинамических функций веществ, молекулы которых имеют несколько вращающихся групп или несимметричные волчки либо претерпевают сложные конформационные превращения, чаще всего возникают два рода проблем:

1) получение обоснованного описания энергетических состояний молекул при таких изменениях;

2) разработка способов учета в статистических расчетах изменения инерционных свойств молекул при конформационных переходах и взаимодействия нескольких вращающихся групп.

Принципы решения последней задачи уже рассматривались [1, 2], и было показано, что учет изменений инерционных свойств молекул может приводить к небольшому изменению вращательных вкладов в термодинамические функции (обычно меньше 0,1—0,5 % от суммарных величин).

Однако для относительно сложных асимметричных молекул с числом атомов больше 15 энергетические параметры, связанные с внутренним вращением и конформационными переходами, как правило, находятся с невысокой точностью. Поэтому усложнение процедуры расчета не оправдано в тех случаях, когда вычисляемые величины термодинамических свойств согласуют с экспериментальными в результате подбора части молекулярных параметров: эффективных барьеров или потенциальной функции $V(\varphi)$ внутреннего вращения, приведенных моментов инерции, числа и различий в энергиях конформеров и т. п.

В таких случаях, по-видимому, допустимо использование классического приближения при расчетах вкладов внутреннего вращения в термодинамические функции, если возможная погрешность из-за пренебрежения квантованием энергии не будет превышать 10 % от величины соответствующего вклада, что, как правило, составляет менее 1 % от суммарной величины термодинамического свойства.

Нами проведено сравнение значений вкладов внутреннего вращения в термодинамические свойства, вычисленных на основе квантового и классического подхода. Для сравнения были использованы таблицы Питцера — Гвинна [3], в которых термодинамические свойства представлены как функции двух параметров V_0/RT и $1/Q_{св}$. Наши расчеты выполнены для тех же значений V_0/RT и $1/Q_{св}$, что и в таблицах [3], при гармонической потенциальной функции внутреннего вращения на основе известных соотношений, реализующих классическое приближение:

$$S = R \left(\frac{1}{2} + \ln B + \ln Z_0 \right) + \frac{Z_1}{TZ_0}; \quad C = R \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{(RT)^2} \left(\frac{Z_2}{Z_0} - \left(\frac{Z_1}{Z_0} \right)^2 \right) \right);$$

$$\frac{H - H_0}{T} = \frac{1}{2} R + \frac{Z_1}{TZ_0}; \quad G = R (\ln B + \ln Z_0),$$

$$\text{где } B = \frac{(2\pi I k T)^{1/2}}{nh}; \quad Z_0 = \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{RT}\right) d\varphi, \quad Z_1 = \int_0^{2\pi} V \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{RT}\right) d\varphi;$$

$$Z_2 = \int_0^{2\pi} V^2 \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{RT}\right) d\varphi.$$

Мы представили результаты расчетов вкладов внутреннего вращения в классическом приближении в виде таблицы разностей соответствующих величин, вычисленных нами и взятых из таблиц Питцера — Гвинна (табл. 1—4) (выраженных в % от квантовомеханического вклада). Как следует из этих таблиц, существует достаточно обширная область значений V_0/RT и $1/Q_{\text{св}}$, где расхождение вкладов внутреннего вращения меньше 10 %.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при расчете термодинамических свойств сложных молекул с большими асимметричными волчками, несколькими волчками и для конформационных изменений с усложненным характером потенциальной функции эффективно использование классического подхода в интервале значений V_{max}/RT и $1/Q_{\text{св}}$, обозначенном в таблицах 1—4 (особенно если производится подбор параметров $V(\varphi)$, ΔE , $I_{\text{пр}}$ для согласования рассчитанных величин $S^0(T)$, C с экспериментальными).

Таблица 1

Расхождения значений $S^0(T)$ внутреннего вращения, вычисленных в классическом приближении, от табличных значений Питцера — Гвинна, %

V_0/RT	$1/Q_{\text{св}}$										
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1
0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1
1,0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-2
1,5	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-2	-2	-3
2,0	0	0	0	0	-1	-1	-2	-2	-3	-5	-6
2,5	0	0	0	-1	-1	-2	-3	-4	-5	-7	-9
3,0	0	0	0	-1	-1	-2	-4	-5	-7	-10	-13
3,5	0	0	-1	-1	-2	-3	-5	-6	-9	-13	-17
4,0	0	0	-1	-1	-2	-4	-6	-8	-12	-16	-21
4,5	0	0	-1	-2	-3	-5	-7	-10	-14	-20	-26
5,0	0	0	-1	-2	-3	-5	-8	-12	-17	-24	-31
6,0	0	0	-1	-2	-4	-7	-11	-17	-24	-33	-44
7,0	0	0	-1	-3	-5	-9	-14	-22	-32	-49	-60
8,0	0	0	-1	-3	-7	-11	-18	-28	-40	-57	-78
9,0	0	0	-2	-4	-8	-14	-22	-34	-50	-72	
10,0	0	-1	-2	-5	-9	-16	-27	-41	-61	-89	
12,0	0	-1	-3	-6	-12	-22	-37	-58	-88		
14,0	0	-1	-3	-8	-16	-29	-49	-78			
16,0	0	-1	-4	-10	-20	-36	-62				
18,0	0	-1	-5	-12	-24	-45	-78				
20,0	0	-2	-6	-14	-29	-55	-96				

Таблица 2

Расхождения значений $S_p(T)$ внутреннего вращения,
вычисленных в классическом приближении,
от табличных значений Питцера — Гвинна, %

V_0/RT	$1/Q_{CB}$										
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
0,2	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1
0,4	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2
0,6	0	0	0	1	1	1	2	2	3	3	4
0,8	0	0	0	1	1	2	3	3	4	5	6
1,0	0	0	1	1	2	3	3	4	5	7	8
1,5	0	0	1	2	3	4	6	8	10	12	14
2,0	0	1	1	2	4	6	8	10	13	15	19
2,5	0	1	2	3	4	7	9	12	15	18	21
3,0	0	1	2	3	5	7	10	14	17	21	25
3,5	0	1	2	3	5	8	11	15	19	23	28
4,0	0	1	2	4	6	9	12	16	20	25	30
4,5	0	1	2	4	6	9	13	17	22	27	33
5,0	0	1	2	4	7	10	14	19	24	29	36
6,0	0	1	3	5	8	12	17	22	28	35	43
7,0	0	1	3	6	10	15	20	26	34	42	52
8,0	0	2	4	7	12	17	24	31	40	51	62
9,0	0	2	5	9	14	20	28	37	47	59	73
10,0	0	2	5	10	15	23	31	42	55	70	86
12,0	1	3	7	12	19	28	40	54	70	90	
14,0	1	3	8	14	23	34	48	66	87		
16,0	1	4	9	17	27	40	57	78			
18,0	1	4	11	19	31	47	66	91			
20,0	1	5	12	22	35	53	76				

Таблица 3

Расхождения значений $(H(T) - H(0))/T$ внутреннего вращения,
вычисленных в классическом приближении,
от табличных значений Питцера — Гвинна, %

V_0/RT	$1/Q_{CB}$										
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
0,2	4	7	10	13	15	16	16	17	18	18	19
0,4	4	8	12	17	22	26	28	30	32	33	34
0,6	4	9	14	20	26	32	36	40	43	46	47
0,8	5	10	16	22	28	35	41	46	51	56	59
1,0	5	11	17	23	30	37	44	51	58	64	68
1,5	5	12	18	25	33	41	50	59	68	77	86
2,0	6	13	20	28	36	45	55	65	76	87	98
2,5	6	14	21	30	39	49	60	72	83	96	
3,0	7	15	23	33	43	54	66	79	92		
3,5	8	16	25	36	47	59	72	87			

V_0/RT	$1/Q_{CB}$										
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
4,0	8	17	28	39	51	65	79	95			
4,5	9	19	30	42	56	71	87				
5,0	9	20	32	46	60	77	95				
6,0	11	23	37	52	70	90					
7,0	12	25	41	59	80						
8,0	13	28	45	66	89						
9,0	14	30	49	72	99						
10,0	14	32	53	78							
12,0	16	36	61	90							
14,0	18	40	68								
16,0	19	44	75								
18,0	21	47	82								
20,0	22	51	89								

Таблица 4

Расхождения значений $G^\circ(T)$ внутреннего вращения, вычисленных в классическом приближении, от табличных значений Питцера — Гвинна, %

V_0/RT	$1/Q_{CB}$										
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55
0,2	-1	-2	-3	-4	-7	-8	-9	-11	-12	-14	-16
0,4	-1	-2	-4	-7	-12	-15	-17	-20	-23	-27	-31
0,6	-1	-3	-6	-9	-16	-20	-24	-28	-33	-38	-45
0,8	-1	-4	-7	-11	-19	-24	-29	-35	-42	-49	-58
1,0	-2	-4	-8	-12	-22	-28	-34	-42	-50	-60	-71
1,5	-2	-6	-11	-17	-33	-41	-51	-61	-73	-87	
2,0	-3	-7	-14	-22	-39	-50	-63	-78	-94		
2,5	-3	-9	-16	-27	-46	-60	-76	-95			
3,0	-3	-10	-19	-32	-53	-71	-91				
3,5	-4	-11	-22	-37	-60	-82					
4,0	-4	-13	-26	-43	-68	-94					
4,5	-5	-14	-29	-49	-77						
5,0	-5	-16	-32	-54	-86						
6,0	-6	-19	-38	-66							
7,0	-7	-21	-45	-79							
8,0	-8	-24	-51	-92							
9,0	-8	-27	-58								
10,0	-9	-30	-65								
12,0	-10	-35	-79								
14,0	-12	-41	-93								
16,0	-13	-47									
18,0	-15	-52									
20,0	-16	-58									

Размер области десятипроцентного согласования двух вариантов расчета существенно различается для разных термодинамических функций; наибольшую область имеет энтропия и наименьшую — приведенная энтальпия.

Список литературы

1. Зайцев А. А., Демин С. Н. // Исследование структуры и энергетики молекулы. Иваново, 1986. С. 39.
2. Мосин А. М., Шаулов Ю. Х., Михайлов А. М. // Журн. физ. хим. 1971. Т. 46. № 12. С. 3057.
3. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., 1956.

УДК 678.744:532.771/541.24

В. М. СИДЕРКО, Н. В. КЛЫГО

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Структура полимерных материалов закладывается в растворах, из которых они формируются. Поэтому детальное изучение свойств растворов имеет первостепенное значение [1].

Растворы привитых и блок-сополимеров имеют ряд особенностей: конформация их макромолекул существенно зависит от специфического взаимодействия входящих в них компонентов друг с другом и с молекулами растворителя, особенно если он является смешанным [2].

Ранее были изучены гидродинамические свойства привитых сополимеров поликапроамида (ПКА) с полистиролом, полиметилметакрилатом (ПММА) и полиметакриловой кислотой в смешанных растворителях [3, 4]. Целью данной работы явилось исследование гидродинамических свойств разбавленных растворов привитых сополимеров ПКА — полиакриловая кислота (ПАК) и ПКА — ПММА в смешанных растворителях с участием муравьиной кислоты.

Таблица 1

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров ПКА — ПММА

ММА, моль/л	Инициатор	Инициатор, ммоль/л	Амин	Амин, ммоль/л	Температура, °С	Время реакции, ч	Степень прививки ПММА, мас. %	Мас. % ПММА в сополимере	Молекулярная масса привитых цепей, $\times 10^{-3}$
4,7	ПБ	19	ДМА	19	30	24	25,5	20,3	8,1
4,7	ПБ	19	ДМА	2,9	30	24	32	24,2	28
4,7	ПЛ	11,2	ДМА	33,6	30	24	58	36,7	6,3
4,7	ПБ	19	ТЭА	57	30	24	66	39,7	8,1
2,7	ПСА	11	—	—	70	4	75,4	42,8	3,6
4,7	ПБ	19	ДМА	6,3	30	24	108	51,8	4,9
4,7	ПЛ	5,6	ДМА	11,2	30	24	144	59	2,4
4,7	ПБ	19	ДМА	19	30	24	170	62,9	6,3
4,7	ПБ	19	ДЭАЭ	57	30	24	274	73,2	7,0
4,7	ПБ	19	ТЭА	76	30	24	365	78,5	8,1
0,9	ПБ	6,1	ДМА	12,2	60	4	11,2	10,1	5,0
0,9	ПБ	6,1	—	—	60	4	34,5	25,6	8,0

Примечания: ПБ и ПЛ — пероксиды бензонла и лаурилла; ПСА — персульфат аммония; ДМА — диметиланилин; ТЭА — триэтанолламин; ДЭАЭ — диэтиламиноэтанол. Растворитель — метанол. Модуль ванны 24 (1—4, 6—10), 28 (5), 20 (11, 1).