ляется продуктом взаимодействия внутренних векториальных сил вещества с внешними факторами. С этой точки зрения трактуется ряд впервые обнаруженных и изученных автором явлений — модифицирующее действие растворителей, реакционная способность различных граней одного и того же кристалла, формирующее действие адсорбирующихся примесей, расстекловывание стекол в нерастворяющих средах и т. д.

Все эти явления рассматриваются, как различные случаи топохимических и топофизических превращений, чрезвычайно распространенных в природе и технике, однако, крайне мало изученных.

Практическая ценность описанного комплекса работ является вполне очевидной, если учесть, что обобщения, охватывающие самые разнообразные случаи топопревращений, распространяются на все виды контактных явлений и, в первую очередь, на процессы коррозии и гетерогенного катализа.

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ОБ ЭНТРОПИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. И. СТРЕЛКОВ

О величине химического сродства реагирующих веществ судят по изменению свободной энергии ΔF. Изменение ΔF для каждого соединения определяется выражением:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH — теплота его образования, а ΔS — разность между значением энтропии всего соединения и значением энтропий элементов, составляющих его. В настоящее время принято относить эти значения к комнатной температуре (25° С), т. е. к 298° К, что может быть представлено следующим уравнением:

$$\Delta F_{298°К} = \Delta H_{298°К} - T\Delta S_{298°К}.$$

Среди указанных величин особенно трудно определить энтропию интересующего нас соединения. Для этого необходимо знать изменение его теплоемкости в зависимости от температуры, что сопряжено с очень большими экспериментальными трудностями.

За последние 10—15 лет ряд ученых, главным образом американских, опубликовал десятки исследований, посвященных самому тщательному определению теплоемкостей органических соединений в интересующем нас интервале температур, т. е. от тем-

пературы жидкого воздуха 90°К (иногда и ниже — от 12—15°К) до 300—320°К.

Автором была сделана попытка дать, на основании этого ценного материала, упрощенный способ расчета энтропии органических соединений. Эта работа была опубликована в Укр. хім. журн., т. XI, за 1936 г.

На примере 125 твердых и жидких органических соединений самого разнообразного состава и строения в названной статье было показано, что энтропия органического соединения при 298°К $S_{298°К}$ равна его молекулярной теплоемкости при этой температуре C_p, умноженной на некоторую константу К, т. е.

$$S_{289°} = KC_p.$$

Для твердых тел эта константа оказалась равной 1,1, а для жидких — 1,4.

Данные работ, опубликованных за последние 5 лет, подтверждают справедливость приведенных соотношений. Поскольку же до самого последнего времени была исследована лишь одна соль органической кислоты (щавелевокислый кальций), мною было предпринято экспериментальное определение теплоемкостей безводного уксуснокислого натрия от 13,5°К до 315°К. На основании полученных данных была определена $S_{298°К}$ у этой соли, которая оказалась равной 29,3 э. ед., а молекулярная теплоемкость при той же температуре составила 23,85 *кал./г*, что дало соотношение:

$$\frac{S_{298°К}}{C_p} = 1{,}228.$$

Кроме того, на основании опубликованного в литературе материала нами были определены энтропии у виннокислой соли калия — натрия ($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$) и у бензойнокислого аммония ($C_6H_5COONH_4$).

Для первой соли было получено:

$$\frac{S_{298}^{\circ}}{C_p} = \frac{115{,}5}{92{,}5} = 1{,}24,$$

а для второй:

$$\frac{S_{298}^{\circ}}{C_p} = \frac{51{,}2}{51{,}5} = 0{,}995.$$

Полученные значения отклоняются от 1,1 не больше, чем и у ряда других соединений.

Найденное соотношение между энтропией и теплоемкостью было использовано для разбора реакции Вюрца, синтеза спиртов из галоидалкилов и других реакций.

Необходимо также отметить, что, пользуясь анализом размерностей, который иногда называют качественным физико-математическим анализом, нам удалось показать, что это отношение между энтропией (S) и теплоемкостью (C_p) действительно должно быть величиной постоянной для всех тел, но только лишь в соответственных состояниях, и должно зависеть от приведенной температуры.

Так как учение о соответственных состояниях опирается на еще более основной принцип механического подобия, то нами было рассмотрено отношение его к квантовой механике. Отношение его к старой квантовой механике было очень подробно исследовано А. Вук'ом в его больших работах 1921—1922 гг.

Нами показано, что при помощи новой квантовой механики вопрос о границах применимости принципа механического подобия разрешается очень просто. Как известно, квантовая механика переходит в классическую, когда длина волны λ, сопряженная с частицей массы m_0, имеющей скорость v, стремится к нулю, что следует из уравнения Луи де Бройли:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}.$$

В данном случае, для применимости классической механики к нашим телам необходимо, чтобы λ было мало, по сравнению с междумолекулярными расстояниями d, или в объемных единицах с величиной $\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}$. Как известно из кинетической теории газов, значение v можно заменить по порядку величины выражением:

$$v \cong \sqrt{\frac{K\vartheta}{m_0}}$$

где K — постоянная Больтцмана, а ϑ — абсолютная температура. Отсюда, после небольших преобразований сразу же получаем значение приведенного кванта действия, найденного Вук'ом в такой форме:

$$W \cong \frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(K\vartheta)^{1/2}}.$$

Этот результат показывает, что учение о соответственных состояниях применимо тем лучше, чем больше молекулярный вес соединения, чем больше его молекулярный объем и чем выше его критическая температура.