

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной
университет, 2013

УДК 541.1

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ «СТРУКТУРА АЛКИНОВ $C_2H_2 - C_9H_{16}$ – ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ»

В.В. Гребешков, В.М. Смоляков
Тверской государственный университет
170002, Тверь, Садовый пер., 35
smolyakov@inbox.ru

Аннотация: Для ряда алкинов C_nH_{2n-2} на основе аддитивно-группового метода (с учетом первого окружения по атомам) получена 8-константная аддитивная схема расчета их физико-химических свойств. Выявлены две линейных зависимости. По полученной формуле проведены численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{nb} алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$, не изученных экспериментально.

Ключевые слова: аддитивные схемы, алкины, теплота испарения, парные и кратные невалентные взаимодействия, аддитивно-групповой метод.

Для расчета и прогнозирования физико-химических свойств P веществ, молекулы которых содержат в цепи гетероатом, полезны аддитивные схемы [1,2].

Цель работы: 1) сформировать гомологический ряд алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$; 2) для структурных изомеров гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2} построить аддитивную схему, учитывающую парные и кратные невалентные взаимодействия не далее чем через один атом; 3) провести отбор опытных данных по L_{nb} для ряда алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$; 4) по полученной формуле провести численные расчеты теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{nb} алкинов, не изученных экспериментально и необходимых для практического использования.

Принципы построения феноменологических (аддитивных) методов просты. Для каждой молекулы гомологического ряда определяется число внутримолекулярных атом-атомные взаимодействия: одноцентровых (P_α), двухцентровых ($P_{\alpha\beta}$), трёхцентровых ($P_{\alpha\beta\gamma}$) и т. д. Постулируется, что некоторое (экстенсивное) свойство вещества (P) может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые, двухцентровые, тройные и т.д. [1,2].

$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} P_{\alpha\beta\gamma} + \dots \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем атомам (P_α), парам атомов ($P_{\alpha\beta}$), тройкам атомов ($P_{\alpha\beta\gamma}$), тройкам несвязных атомов около связи ($P_{\alpha\dots\beta\gamma}$) и т. д. Уравнение (1) распространяется на скалярные (энтальпия образования, энтропия, молярный объём и т. п.), векторные (электрический дипольный момент) и тензорные (поляризуемость) свойства веществ в разных

агрегатных состояниях [1,2]. При использовании уравнения (1) для молекул исследуемого ряда вводится определённая классификация их структурных элементов. Атомы, связи, пары несвязанных атомов, тройки несвязанных атомов через один, два и т.п. в молекулах ряда считаются приближенно одинаковыми (трансферабельность) [1,2].

По методике работы [3] для гомологического ряда алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$ установлено следующее количество структурных изомеров:

C_n	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	Всего
N изомеров	–	1	1	2	3	7	14	32	72	132

Для $C_{10}H_{18}$ – 405 структурных изомеров алкинов.

Для расчета физико-химического свойства алкинов в зависимости от полноты учета взаимного влияния атомов, связей, парных и (или) кратных взаимодействий несвязанных атомов через один атом можно построить аддитивные схемы с разным набором параметров (в разных приближениях) [2]. В качестве рабочей схемы для молекул алкинов выбрана систематика с классификацией молекулярных фрагментов с учетом полного первого окружения по атомам (аддитивно-групповой метод):

$$\begin{aligned}
 P(C_n H_{2n-2}) = & n_{H...C}^{-C=} P_{H...C}^{-C=} + n_{C^*...C}^{-C=} P_{C^*...C}^{-C=} + n_{=C-...HHH}^{-C*-} P_{=C-...HHH}^{-C*-} + \\
 & + n_{=C-...CHH}^{-C*-} P_{=C-...CHH}^{-C*-} + n_{=C-...CCH}^{-C*-} P_{=C-...CCH}^{-C*-} + n_{=C-...CCC}^{-C*-} P_{=C-...CCC}^{-C*-} + \\
 & + n_{H_3C}^C P_{H_3C}^C + n_{H_2CC}^C P_{H_2CC}^C + n_{HC_3}^C P_{HC_3}^C + n_{C_4}^C P_{C_4}^C
 \end{aligned} \quad (2)$$

где $P_{H...C}^{-C=}$, $P_{C^*...C}^{-C=}$, $P_{=C-...HHH}^{-C*-}$, $P_{=C-...CHH}^{-C*-}$, $P_{=C-...CCH}^{-C*-}$, $P_{=C-...CCC}^{-C*-}$, $P_{H_3C}^C$, $P_{H_2CC}^C$, $P_{HC_3}^C$, $P_{C_4}^C$ – эмпирические параметры, определяемые методом наименьших квадратов из опыта [4]; а $n_{H...C}^{-C=}$, $n_{C^*...C}^{-C=}$, $n_{=C-...HHH}^{-C*-}$, $n_{=C-...CHH}^{-C*-}$, $n_{=C-...CCH}^{-C*-}$, $n_{=C-...CCC}^{-C*-}$, $n_{H_3C}^C$, $n_{C_4}^C$ – их числа. Формула (2) содержит 10 постоянных, хотя число независимых констант среди этих постоянных равно только 8 (см. Таблицу 1). В рамках принятой схемы (2) имеется две линейные зависимости. Легко видеть, что числа фрагментов вида $n_{=C-...HHH}^{-C*-} = [C^* - (A)(H)_3]$ и $n_{=C-...CCC}^{-C*-} = [C^* - (A)(H)_3]$ в структурных формулах ряда молекул алкинов являются линейными комбинациями разновидностей других фрагментов схемы (2):

$$n_{=C-...HHH}^{-C*-} = n_{H...C}^{-C=} - 0,666 \cdot n_{=C-...CHH}^{-C*-} - 0,333 \cdot n_{=C-...CCH}^{-C*-} - 0,333 \cdot n_{H_3C}^C + 0,333 \cdot n_{HC_3}^C + 0,666 \cdot n_{C_4}^C \quad (3)$$

$$n_{=C-...CCC}^{-C*-} = -0,333 \cdot n_{=C-...CHH}^{-C*-} - 0,667 \cdot n_{=C-...CCH}^{-C*-} + 0,333 \cdot n_{H_3C}^C - 0,333 \cdot n_{HC_3}^C - 0,666 \cdot n_{C_4}^C \quad (4)$$

С учетом линейных зависимостей (3) и (4), схема (2) для практических расчетов свойства P $C_n H_{2n-2}$ с учетом полного первого

окружения по атомам переписывается в виде:

$$P(C_n H_{2n-2}) = n_{H...C}^{-C\equiv} P_{H...C}^{-C\equiv} + n_{C^*...C}^{-C\equiv} P_{C^*...C}^{-C\equiv} + n_{\equiv C...CHH}^{-C^*-} P_{\equiv C...CHH}^{-C^*-} +$$

$$+ n_{\equiv C...CCH}^{-C^*-} P_{\equiv C...CCH}^{-C^*-} + n_{H_3C}^C P_{H_3C}^C + n_{H_2CC}^C P_{H_2CC}^C + n_{HC_3}^C P_{HC_3}^C + n_{C_4}^C P_{C_4}^C \quad (5)$$

Формула (5) содержит 8 параметров и может быть использована как рабочая. Для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{nbt} 132 алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$ числовые значения параметров схемы (5), найденные методом наименьших квадратов, и статистические характеристики (N – число опытных даны, n – число постоянных в формуле (5), R – ранг матрицы коэффициентов схемы, r – коэффициент корреляции, $|\varepsilon|$ – среднее абсолютное отклонение, ε_{\max} – максимальное отклонение) приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Числовые значения параметров схемы (5) для расчета теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{nbt} алкинов, кДж/моль.

Группа	Параметр	Значения параметров оценки L_{nbt} ($C_n H_{2n-2}$)
$[A-(H)]$	$P_{H...C}^{-C\equiv}$	8,910
$[A-(C^*)]$	$P_{C^*...C}^{-C\equiv}$	12,876
$[C^*-(A)(H)_3]$	$P_{\equiv C...HHH}^{-C^*-}$	—**
$[C^*-(A)(C)(H)_2]$	$P_{\equiv C...CHH}^{-C^*-}$	1,171
$[C^*-(A)(C)_2(H)]$	$P_{\equiv C...CCH}^{-C^*-}$	0,921
$[C^*-(A)(C)_3]$	$P_{\equiv C...CCC}^{-C^*-}$	—**
$[C-(C)(H)_3]$	$P_{H_3C}^C$	1,041
$[C-(C)_2(H)_2]$	$P_{H_2CC}^C$	2,541
$[C-(C)_3(H)]$	$P_{HC_3}^C$	2,073
$[C-(C)_4]$	$P_{C_4}^C$	2,848
Статистические характеристики		
N		40
n		10
R		8
r		0,9446
$ \varepsilon $		0,989
ε_{\max}		6,30 в точке $HC \equiv CH$

*) (A) это $-C \equiv C -$ атом C, связанный с тройной связью с атомом C sp^3 гибридизации.

**) Обозначены линейно зависимые параметры схемы (2).

В Таблице 2 приведены рассчитанные по (5) числовые значения L_{nbt}

72 алкинов C_9 , кДж/моль, не изученных экспериментально. Из расчетов L_{nbt} по формуле (5) и Таблицы 2 видно, что схема с учетом первого окружения по атомам может быть использована для прогнозирования теплот испарения L_{nbt} алкинов (C_nH_{2n-2}), еще неизученных или малоизученных экспериментально.

Таблица 2. Рассчитанные по (5) значения теплот испарения при нормальной температуре кипения L_{nbt} алкинов C_9H_{16} , кДж/моль.

Молекула алкина	nC	Расчет L_{nbt}	Молекула алкина	nC	Расчет L_{nbt}
$HC\equiv C-(CH_2)_6CH_3$	9	36,70	$CH_3-C\equiv C-CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	35,44
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_5CH_3$	9	38,13	$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2C(CH_3)_3$	9	35,44
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-(CH_2)_4CH_3$	9	37,80	$CH_3(CH_2)-C\equiv C-C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	33,63
$CH_3(CH_2)_2-C\equiv C-(CH_2)_3CH_3$	9	37,80	$C(CH_3)_3-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3$	9	33,63
$HC\equiv C-CH(изоC_3H_7)(nC_3H_7)$	9	32,99	$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH_2C(CH_3)_3$	9	35,11
$HC\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$	9	34,95	$HC\equiv C-CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	31,02
$HC\equiv C-CH_2CH_2(CH_3)(CH_2)_3CH_3$	9	34,73	$HC\equiv C-C(CH_3)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	30,57
$HC\equiv C-(CH_2)_2CH_2(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	34,73	$HC\equiv C-C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$	9	30,57
$HC\equiv C-(CH_2)_3CH_2(CH_3)(CH_2)CH_3$	9	34,73	$HC\equiv C-CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	32,26
$HC\equiv C-(CH_2)_4CH_2(CH_3)_2$	9	34,73	$HC\equiv C-CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	9	32,26
$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$	9	36,38	$HC\equiv C-CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_3$	9	32,04
$CH_3-C\equiv C-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	36,16	$HC\equiv C-CH_2C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$	9	32,04
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	36,16	$CH_3-C\equiv C-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$	9	31,99
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3CH(CH_3)_2$	9	36,16	$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)C(CH_3)_3$	9	33,69
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	36,05	$C(CH_3)_3-C\equiv C-CH(CH_3)_2$	9	31,88
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	35,83	$HC\equiv C-C(CH_3)_2C(CH_3)_3$	9	29,84
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	9	35,83	$HC\equiv C-C(CH_3)(C_2H_5)(CH_2)_2CH_3$	9	32,53
$CH_3CH_2CH(CH_3)-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3$	9	36,05	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	32,99
$CH_3CH(CH_3)CH_2-C\equiv C-(CH_2)_2CH_3$	9	35,83	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)CH_2CH(CH_3)_2$	9	32,99

Продолжение Таблицы 2.

Молекула алкина	nC	Расчет L_{nbt}	Молекула алкина	nC	Расчет L_{nbt}
$HC\equiv C-$ $CH(CH_3)CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	9	32,99	$HC\equiv C-$ $CH(CH_3)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$	9	32,99
$HC\equiv C-$ $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	32,99	$HC\equiv C-$ $CH(\text{н}C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3$	9	34,95
$HC\equiv C-$ $CH(CH_3)(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	9	32,99	$HC\equiv C-$ $CH_2C(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_3$	9	34,01
$HC\equiv C-$ $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	32,77	$HC\equiv C-CH_2CH(C_2H_5)CH(CH_3)_2$	9	32,77
$HC\equiv C-$ $CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	9	32,77	$HC\equiv C-$ $CH_2CH(CH_3)CH(C_2H_5)_2CH_3$	9	33,63
$HC\equiv C-$ $(CH_2)_2CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	32,77	$HC\equiv C-$ $CH_2CH(\text{н}C_2H_5)CH_2CH_2CH_3$	9	34,73
$CH_3-C\equiv C-$ $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	34,41	$CH_3-C\equiv C-$ $C(C_2H_5)(CH_3)CH_2CH_3$	9	33,96
$CH_3-C\equiv C-$ $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	9	34,41	$HC\equiv C-$ $CH_2CH_2CH(\text{н}C_2H_5)CH_2CH_3$	9	34,41
$CH_3-C\equiv C-$ $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	34,19	$CH_3-C\equiv C-$ $CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_3$	9	34,73
$CH_3(CH_2)-C\equiv C-$ $CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	9	34,08	$CH_3-C\equiv C-CH_2CH(C_2H_5)_2$	9	36,38
$CH_3CH(CH_3)-C\equiv C-$ $CH(CH_3)CH_2CH_3$	9	34,30	$HC\equiv C-CH(\text{изо}C_3H_7)_2$	9	36,16
$CH_3CH(CH_3)-C\equiv C-$ $CH_2CH(CH_3)_2$	9	34,08	$HC\equiv C-$ $CH_2CH_2CH(\text{н}C_2H_5)CH_2CH_3$	9	31,02
$HC\equiv C-C(CH_3)_2(CH_2)_3CH_3$	9	32,53	$HC\equiv C-CH(C_2H_5)C(CH_3)_3$	9	32,26
$HC\equiv C-CH_2C(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$	9	34,01	$HC\equiv C-CH(\text{н}C_3H_7)_2$	9	34,95
$HC\equiv C-(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$	9	34,01	$HC\equiv C-C(C_2H_5)_2CH_2CH_3$	9	32,53
$HC\equiv C-(CH_2)_3C(CH_3)_3$	9	34,01	$HC\equiv C-$ $CH(C_2H_5)CH(C_2H_5)(CH_3)$	9	32,99
$CH_3-C\equiv C-C(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$	9	33,96	$HC\equiv C-C(C_2H_5)(C_3H_7)(CH_3)$	9	30,57

Заключение

Показана плодотворность использования феноменологических моделей для расчета физико-химических свойств (см. Таблицы 1 и 2) алкинов. Установлено, что аддитивно-групповой метод, учитывающий первое окружение по атомам с фрагментацией структурных элементов молекулы алкина не далее чем через один атом, применим для расчета свойств алкинов. По известным литературным данным по теплотам испарения L_{nbt} методом наименьших квадратов определены параметры (вклады групп) разработанной схемы. Отмечено, что рассчитанные

величины хорошо согласуются с экспериментальными данными. По предложенной аддитивной схеме впервые определены 92 значения теплот испарения при нормальной температуре кипения $L_{\text{нбт}}$ алкинов $C_2H_2 - C_9H_{16}$, не изученных экспериментально.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Государственный контракт П304 от 06.05.2010.

Библиографический список:

1. **Степанов, Н.Ф.** Методы линейной алгебры в физической химии / Н.Ф. Степанов, Н.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов. – М.: МГУ, 1976. – 300 с.
2. **Доди, Ж.-П.** Локализация и делокализация в квантовой химии / Ж.-П. Доди, О. Рожа; под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Изд-во Мир, 1978. – С. 179-240.
3. **Смоляков, В.М.** Рекуррентные формулы для перечисления изомеров гетероцепных молекул и радикалов / В.М. Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю. Нилов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 9. – С. 65-78.
4. **Yaws, C.L.** Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons / C.L. Yaws. – Norwich, NY: William Andrew Inc, 2008. – 809 p.