УДК 536.632

ОБЧИСЛЕННЯ СЕРЕДНЬОЇ ЩІЛЬНОСТІ СПОЛУК ЧЕРЕЗ СЕРЕДНІ МОЛЬНІ ОБ'ЄМИ ЕЛЕМЕНТІВ

Козуб Павло Анатолійович,
к.т.н., доцент
Харківський національний університет радіоелектроніки
Мігунов Володимир Лаврент'евич
Заступник директора
Художня школа Харківської міської ради
Мірошніченко Наталія Миколаївна
к.т.н., доцент
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
Лук'янова Вікторія Анатоліївна,
к.пед.н., доцент
Харківський національний університет радіоелектроніки
Козуб Світлана Миколаївна,
к.т.н., доцент
Харківський національний медичний університет
м. Харків, Україна

Анотація: запропоновано просту модель конденсованої речовини, основану на положенні про незалежність форми та об'ємів атомів від взаємного розташування, при залежності загального об'єму речовини від відносного розташування атомів. При випадковому відносному положенні атомів у речовині (аморфний стан, склоподібний, рідкий) об'єм суміші атомів буде сумою об'ємів окремих атомів, розташованих подібно м'яким шароподібним об'єктам. Статистична обробка експериментальних даних показала, що використання середніх молярних об'ємів дозволяє за хімічною формулою визначати щільність та молярний об'єм з середньою похибкою 12%, яка може бути знижена при врахуванні структурних особливостей сполук.

Ключові слова: середній молярний об'єм, хімічні елементи, сполуки, розрахунок.

Маса, об’єм та наявність неділимих часток - атомів є головними поняттями для визначення матерії в сучасній хімії, який призводить до формулювання головного принципу - закону збереження маси.

Тому всі стехіометричні розрахунки у хімії основані на принципі адитивності мас атомів та незалежності маси сполуки від її структури. Це дозволяє проводити розрахунки за хімічною формулою незалежно від його фазового стану, складу, або умов її отримання.

Логічним розвитком цього підходу має бути припущення щодо незмінності об’єму атомів при утворенні хімічних сполук. Але досі цей підхід є майже не розвинутий.

Основою сучасного підходу до розрахунків просторових характеристик сполук є моделювання їх структури на основі різних теоретичних моделей, структури зв’язків між атомами, і, саме головне, визначення молекул як окремих незалежних об’єктів.

В результаті, на сьогоднішній день, використовуються різні види радіусів як для окремих атомів, так і для функціональних груп, вводяться різні поправки на вплив заряду, взаємного розташування та ін.. Але загального та простого алгоритму розрахунку щільності або молярного об’єму, найбільш необхідних з точки зору практичного використання характеристик, досі не існує. Так і досі єдиним досягненням сучасної хімії в цьому питанні досі залишається закон сталого молярного об’єму газу.

Для вирішення цієї проблеми запропоновано просту модель конденсованої речовини. Основним принципом цієї моделі є положення про незалежність форми та об’ємів атомів від взаємного розташування. Другим принципом є положення про залежність загального об’єму від відносного розташування атомів.

Згідно цим положенням, при випадковому відносному положенні атомів у речовині (аморфний стан, склоподібний, рідкий) об’єм суміші атомів буде сумою об’ємів окремих атомів, розташованих подібно м’яким шароподібним об’єктам, які займають весь можливий міжатомний простір, і таким чином їх сумарний об’єм буде складатися з об’ємів кожного з атомів.

При наявності особливостей у формі атомів, можуть утворюватися їх групи (молекули, кристалічні гратки) з меншим, або більшим об’ємом за рахунок більш щільного розташування атомів (щільно упаковані кристали), чи з наявністю проміжків між атомами (слоїсті структури, молекулярні кристали, сотові структури). Середній мольний об’єм таких сполук буде закономірно відрізнятись від молярного об’єму рідини або аморфного стану.

Аналіз наявних експериментальних даних показав, що справді основним параметром, що визначає молярний об’єм, є хімічний склад речовини. Експериментальні значення молярного об'єму сполуки в залежності від температури, тиску, фазового стану, поліморфної модифікації відрізняються в середньому на 10% (хоча для деяких класів сполук досягає 300%), що дозволяє розрахувати молярний об'єм і щільність сполуки для конденсованого стану за хімічною формулою з такою точністю навіть без визначення його структурних особливостей.

Таким чином, для випадку коли середній об’єм речовини у конденсованому стані не залежить від конкретних умов (тобто від структури речовини та її складу), він може бути представлений сумою середніх об’ємів кожного з атомів і залежить тільки від кількості атомів у речовині.

$$V_c = \sum n_i \cdot V_i$$

де,

V_c – середній молярний об’єм сполуки, см^3/моль;

n_i – кількість атомів і-елементу у сполуці;

V_i – середній молярний об’єм і-елементу у сполуці, см^3/моль.

а середня щільність може бути отримана як відношення середньої молярної маси на середній молярний об’єм

$$d_c = \frac{M_c}{V_c}$$

$$M_c = \sum n_i \cdot M_i$$

де,

d_c – щільність сполуки, см^3/г;

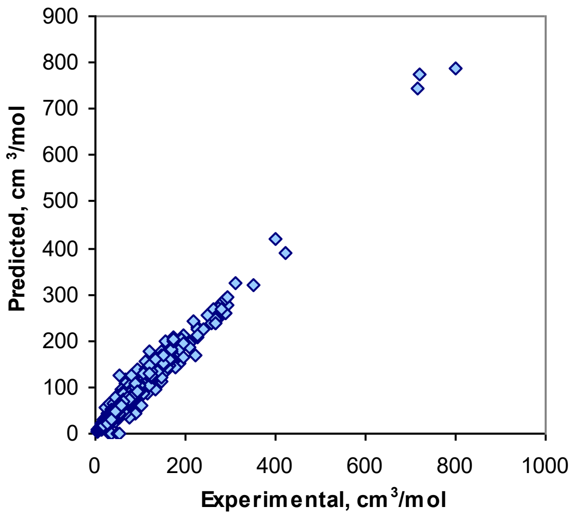
M_c – молярна масса сполуки, г/моль;

n_i – кількість атомів і-елементу у сполуці;

M_i – молярна (атомна) маса і-елементу, г/моль.

Для розрахунків середніх молярних об'ємів елементів було використано дані щодо експериментальних даних щільності 1233 сполук, кількість сполук для окремих елементів досягала 55, для деяких недосліджених елементів було взято всього 3 сполуки. Деякі сполуки були представлені декількома поліморфними модифікаціями, та різними фазами (твердою та рідкою).

Додатковою перевіркою надійності отриманих значень була наявність їх закономірних змін в залежності від періоду та групи елементу у періодичній системі.



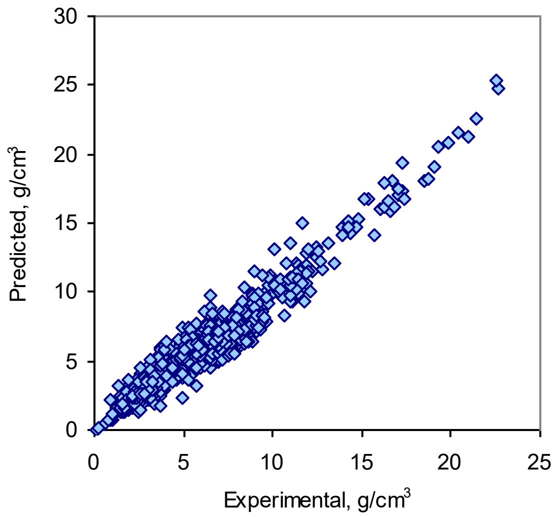


Рис.1. Результати розрахунків мольного об'єму та щільності

Таким чином, проведені дослідження дозволили отримати середні об'єми елементів (табл.1), які з середньою похибкою до 11.9% дозволяють обчислити молярний об'єм та з середньою похибкою до 11.5% щільність сполуки у конденсованій фазі лише за хімічною формулою (рис.1).

Таблиця 1

Значення середніх мольних об’ємів елементів, см^3/моль

H	4.1	Sc	7.9	Nb	8.8	Pm	12.6	Tl	12.5	Md	14.8
He	7.4	Ti	6.5	Mo	8.6	Sm	13.1	Pb	17.2	No	16.0
Li	5.4	V	5.8	Tc	9.3	Eu	13.7	Bi	20.4	Lr	10.0
Be	4.5	Cr	5.8	Ru	8.1	Gd	14.4	Po	24.5	Rf	8.4
B	4.4	Mn	6.8	Rh	7.8	Tb	17.3	At	30.0	Db	7.6
C	5.7	Fe	5.5	Pd	8.3	Dy	16.0	Rn	36.9	Sg	8.0
N	5.9	Co	4.6	Ag	11.3	Ho	15.8	Fr	30.0	Bh	8.6
O	6.7	Ni	4.8	Cd	13.0	Er	15.5	Ra	25.0	Hs	7.5
F	8.2	Cu	7.9	In	11.5	Tm	15.3	Ac	17.3	Mt	7.5
Ne	13.3	Zn	9.4	Sn	15.5	Yb	16.3	Th	15.4	Ds	8.5
Na	10.9	Ga	9.2	Sb	19.1	Lu	10.4	Pa	13.8	Rg	17.5
Mg	7.8	Ge	11.5	Te	23.0	Hf	8.8	U	12.4	Cn	20.0
Al	7.4	As	14.1	I	27.5	Ta	7.7	Np	11.0	Nh	14.0
Si	8.7	Se	17.4	Xe	31.0	W	8.1	Pu	11.7	Fl	20.0
P	10.3	Br	21.1	Cs	27.2	Re	8.7	Am	12.4	Mc	25.0
S	12.3	Kr	25.1	Ba	22.0	Os	7.7	Cm	13.2	Lv	30.0
Cl	14.9	Rb	21.3	La	19.4	Ir	7.6	Bk	16.2	Ts	36.0
Ar	19.2	Sr	16.6	Ce	17.4	Pt	8.6	Cf	15.0	Og	42.8
K	17.8	Y	11.4	Pr	15.6	Au	14.5	Es	14.9		
Ca	14.5	Zr	9.8	Nd	14.1	Hg	16.4	Fm	14.8		

Як і передбачалось, при обчисленнях було виявлено декілька груп сполук, які мали систематичні відхилення від загальної залежності, але всі вони можуть бути пояснені особливостями їх структури.

Так активні метали, інертні та двоатомні гази, координаційні сполуки мали більші молярні об’єми, з закономірностями, які будуть визначені в подальших дослідженнях.

Додавання до розрахунків нових сполук не призводило до збільшення похибки розрахунків та статистично значимих змін у значеннях середніх об’ємів елементів, що вказує на надійність отриманих даних.

Таким чином, використання середніх молярних об’ємів елементів дозволяє легко визначати не тільки масові характеристики сполук, але й такі важливі характеристики, як щільність та молярний об’єм тільки за хімічною формулою з середньою похибкою у 12%. А при врахуванні структурних особливостей сполук ця похибка може бути значно знижена.

Використана література

1. W. L. Bragg. The arrangement of atoms in crystals.Lond. Edinb. Dubl.

Phil.Mag., 40(236):169–189, 1920.

2. Mack, E., The Spacing of Non-Polar Molecules in Crys-tal Lattices: The Atomic Domain of Hydrogen, J. Am.Chem. Soc., 1932, vol. 54, no. 6, pp. 2141–2165.

3. Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond, Ithaca:Cornell Univ., 1960, 3rd ed.

4. Bondi, A., Van der Waals Volumes and Radii, J. Phys.Chem., 1964, vol. 68, no. 3, pp. 441–451

5. Waber JT, Cromer DT. Orbital radii of atoms and ions. J Chem Phys 1965; 42: 4116-23.

6. Ghosh DC, Biswas R. Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions. part 1. the atomic radii. Int J Mol Sci 2002; 3: 87-113.

7. P. Ganguly, "Atomic sizes and atomic properties," J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., vol. 41, no. 10, p. 105002, May 2008

8. A. Houari, "Hall determination of atomic radii," Inst. Phys., vol. 43, pp. 519–521, 2008.