

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, оснований 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.

УДК 536.632

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СЕРЕДНІХ МОЛЬНИХ ОБ'ЄМІВ
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: в результаті статистичної обробки експериментальних даних отримано просту математичну модель для розрахунку середніх атомних мольних об'ємів хімічних елементів для конденсованої речовини тільки за їх хімічною формулою. Запропонована модель дозволяє відмовитись від використання табличних даних і використовує лише дані щодо електронної структури атомів, які можуть бути легко розраховані за допомогою номера елемента. Використання моделі зменшує точність розрахунків не більше ніж на 2% у порівнянні з використанням експериментальних табличних даних.

Ключові слова: середній атомний молярний об'єм, хімічні елементи, сполуки, математична модель.

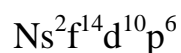
Як було зауважено раніше, на відміну від газоподібного стану розрахунок

об'єму речовини у конденсованому стані є не тривіальним завданням.

Проведені раніше дослідження показали такі розрахунки можуть бути проведені, якщо прийняти можливість використання середніх мольних об'ємів елементів у сполуці, як суми їх парціальних значень згідно хімічної формули.

Наведені табличні дані дозволяють проводити розрахунки з середньою точністю 12% для більше ніж 4000 хімічних речовин для яких є експериментальні дані, Але використання табличних даних є не дуже зручним при створенні програмного забезпечення, тому за допомогою статистичної обробки даних було отримано математичні залежності, які дозволяють проводити розрахунки отриманих значень середніх молярних атомних об'ємів за положенням елементу у періодичній системі.

В результаті було встановлено, що для розрахунку значення середнього молярного об'єму елементу достатньо невеликого набору простих залежностей (див. рис. 1), які використовують в якості вихідних параметрів тільки дані щодо електронної структури елементу, яка в свою чергу може завжди бути отримана за положенням елемента у періодичній таблиці з використанням стандартного запису зовнішньої електронної оболонки атому



де

N - номер періоду у періодичній системі елементів;

s - кількість електронів у s-блоці (2 для всіх f,d,p елементів);

f - кількість електронів у f-блоці (14 для d, p елементів, 0 для для N<6,)

d - кількість електронів у d-блоці (10 для p елементів, 0 для для N<3,)

p - кількість електронів у p-блоці.

В цьому випадку функція для розрахунку буде мати вигляд

$$V = k \cdot V_x(N, s, f, d, p) \quad (1)$$

V_x - функція відносного об'єму атома, од.;

k - розмірний коефіцієнт, 0.9 см³/моль;

x - індекс, який відповідає блоку в якому знаходиться елемент;

V - середній експериментальний об'єм атому у хімічних сполуках, $\text{см}^3/\text{моль}$;

Найбільш простими є формули для s та p елементів.

Додавання s -електронів зменшує об'єм атому пропорційно їх кількості від значення об'єму найближчого інертного газу, тобто для періоду $N-1$

$$V_s = (N-1) \cdot (7-s), \quad (2)$$

а додавання p -електронів навпаки збільшує об'єм атому до максимального значення для інертних газів в цьому ж періоді

$$V_p = N \cdot (p+1) \quad (3)$$

Для f та d елементів значення атомних об'ємів можуть бути розраховані за набором формул для визначених інтервалів (див. рис. 1)

$$V_f = 31 - 2 \cdot N - \Delta V_f \quad (4)$$

$$\Delta V_f = 2f - 4 \quad \text{для } f \in [1;4] \quad (5)$$

$$\Delta V_f = 10 - f \quad \text{для } f \in [5;8] \quad (6)$$

$$\Delta V_f = 8 - N \quad \text{для } f \in [9;13] \quad (7)$$

$$V_d = 16 - N - \frac{7}{N-3} + \Delta V_d \quad \text{для } d \in [1;8] \quad (8)$$

$$\Delta V_d = 1 + \frac{3}{d} \quad \text{для } d \in [1;4] \quad (9)$$

$$\Delta V_d = \frac{3}{(d-4)} \quad \text{для } d \in [5;8] \quad (10)$$

$$V_d = 4 \cdot (N-1) - 2 \cdot (11-d) \quad \text{для } d \in [9;10] \quad (11)$$

Результати розрахунків наведено в табл.1, а рис.1 ілюструє форму залежностей та межі варіювання їх значень у прив'язці до структури періодичної системи елементів.

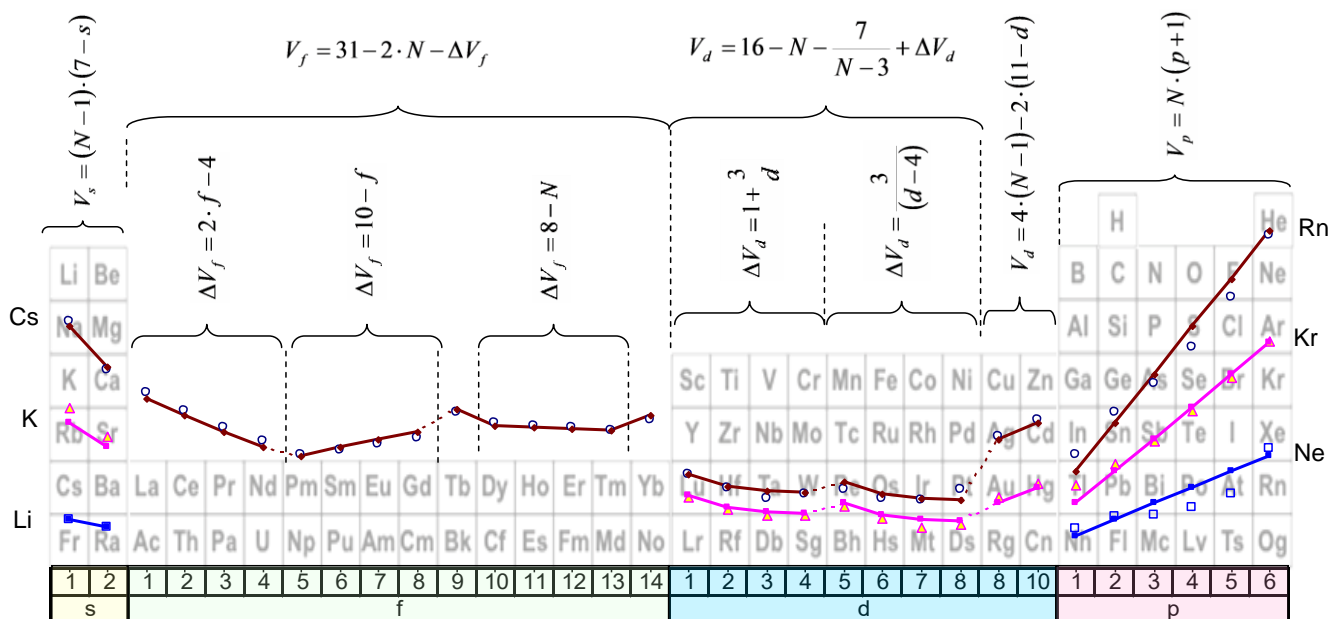


Рис. 1 Відповідність розрахункових формул структурі періодичної таблиці елементів

Таблиця 1

Результати розрахунку середніх атомних молярних об'ємів

| Елемент | Молярний атомний об'єм, см ³ /моль | | Елемент | Середній молярний атомний об'єм, см ³ /моль | | Елемент | Середній молярний атомний об'єм, см ³ /моль | |
|---------|---|------------|---------|--|------------|---------|--|------------|
| | середній | розрахунок | | середній | розрахунок | | середній | Розрахунок |
| H | 4.1 | 3.6 | Nb | 8.8 | 8.3 | Tl | 12.5 | 10.8 |
| He | 7.4 | 6.3 | Mo | 8.6 | 8.1 | Pb | 17.2 | 16.2 |
| Li | 5.4 | 5.4 | Tc | 9.3 | 8.6 | Bi | 20.4 | 21.6 |
| Be | 4.5 | 4.5 | Ru | 8.1 | 7.7 | Po | 24.5 | 27.0 |
| B | 4.4 | 3.6 | Rh | 7.8 | 7.4 | At | 30.0 | 32.4 |
| C | 5.7 | 5.4 | Pd | 8.3 | 7.2 | Rn | 36.9 | 37.8 |
| N | 5.9 | 7.2 | Ag | 11.3 | 10.8 | Fr | 30.0 | 32.4 |
| O | 6.7 | 9.0 | Cd | 13.0 | 12.6 | Ra | 25.0 | 27.0 |
| F | 8.2 | 10.8 | In | 11.5 | 9.0 | Ac | 17.3 | 17.1 |
| Ne | 13.3 | 12.6 | Sn | 15.5 | 13.5 | Th | 15.4 | 15.3 |
| Na | 10.9 | 10.8 | Sb | 19.1 | 18.0 | Pa | 13.8 | 13.5 |
| Mg | 7.8 | 9.0 | Te | 23.0 | 22.5 | U | 12.4 | 11.7 |
| Al | 7.4 | 5.4 | I | 27.5 | 27.0 | Np | 11.0 | 10.8 |
| Si | 8.7 | 8.1 | Xe | 31.0 | 31.5 | Pu | 11.7 | 11.7 |
| P | 10.3 | 10.8 | Cs | 27.2 | 27.0 | Am | 12.4 | 12.6 |
| S | 12.3 | 13.5 | Ba | 22.0 | 22.5 | Cm | 13.2 | 13.5 |
| Cl | 14.9 | 16.2 | La | 19.4 | 18.9 | Bk | 16.2 | 15.3 |
| Ar | 19.2 | 18.9 | Ce | 17.4 | 17.1 | Cf | 15.0 | 14.4 |
| K | 17.8 | 16.2 | Pr | 15.6 | 15.3 | Es | 14.9 | 14.4 |
| Ca | 14.5 | 13.5 | Nd | 14.1 | 13.5 | Fm | 14.8 | 14.4 |
| Sc | 7.9 | 7.2 | Pm | 12.6 | 12.6 | Md | 14.8 | 14.4 |
| Ti | 6.5 | 6.3 | Sm | 13.1 | 13.5 | No | 16.0 | 15.3 |
| V | 5.8 | 6.0 | Eu | 13.7 | 14.4 | Lr | 10.0 | 8.6 |
| Cr | 5.8 | 5.9 | Gd | 14.4 | 15.3 | Rf | 8.4 | 7.7 |
| Mn | 6.8 | 6.3 | Tb | 17.3 | 17.1 | Db | 7.6 | 7.4 |
| Fe | 5.5 | 5.4 | Dy | 16.0 | 15.3 | Sg | 8.0 | 7.2 |
| Co | 4.6 | 5.1 | Ho | 15.8 | 15.3 | Bh | 8.6 | 7.7 |
| Ni | 4.8 | 5.0 | Er | 15.5 | 15.3 | Hs | 7.5 | 6.8 |

| | | | | | | | | |
|----|------|------|----|------|------|----|------|------|
| Cu | 7.9 | 7.2 | Tm | 15.3 | 15.3 | Mt | 7.5 | 6.5 |
| Zn | 9.4 | 9.0 | Yb | 16.3 | 17.1 | Ds | 8.5 | 6.3 |
| Ga | 9.2 | 7.2 | Lu | 10.4 | 9.9 | Rg | 17.5 | 18.0 |
| Ge | 11.5 | 10.8 | Hf | 8.8 | 9.0 | Cn | 20.0 | 19.8 |
| As | 14.1 | 14.4 | Ta | 7.7 | 8.7 | Nh | 14.0 | 12.6 |
| Se | 17.4 | 18.0 | W | 8.1 | 8.6 | Fl | 20.0 | 18.9 |
| Br | 21.1 | 21.6 | Re | 8.7 | 9.0 | Mc | 25.0 | 25.2 |
| Kr | 25.1 | 25.2 | Os | 7.7 | 8.1 | Lv | 30.0 | 31.5 |
| Rb | 21.3 | 21.6 | Ir | 7.6 | 7.8 | Ts | 36.0 | 37.8 |
| Sr | 16.6 | 18.0 | Pt | 8.6 | 7.7 | Og | 42.8 | 44.1 |
| Y | 11.4 | 9.5 | Au | 14.5 | 14.4 | | | |
| Zr | 9.8 | 8.6 | Hg | 16.4 | 16.2 | | | |

Середня точність розрахунків середніх атомних мольних об'ємів складає $0.67 \text{ см}^3/\text{моль}$, що збільшує похибку розрахунку середніх мольних об'ємів речовин всього на 2% до 15% (рис. 2), але при цьому не вимагає використання таблиці експериментальних значень.

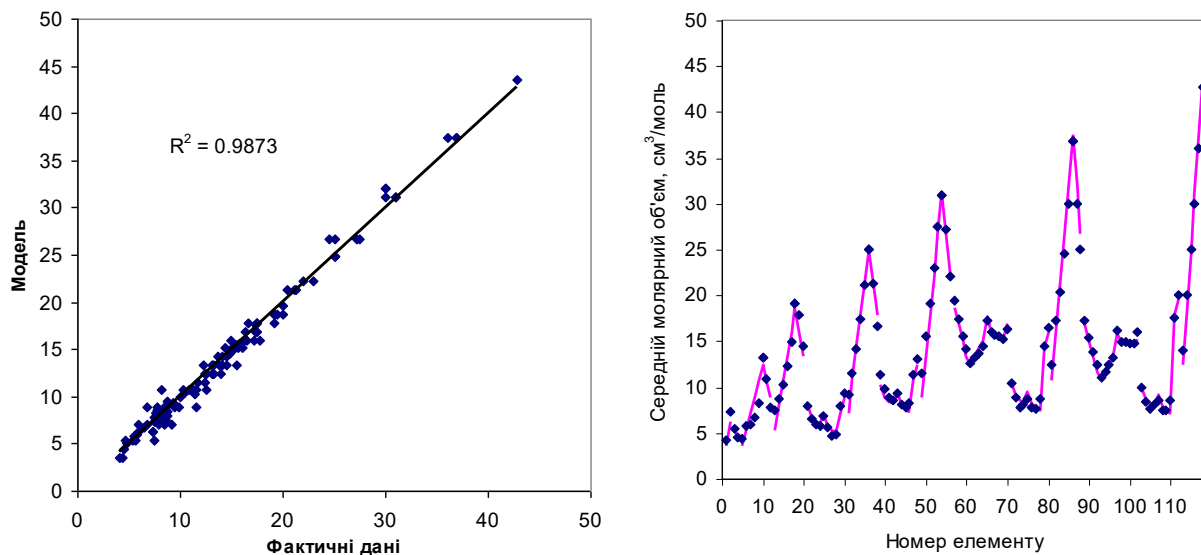


Рис.2. Графічне відображення точності розрахунків моделі

Таким чином, в результаті статистичної обробки експериментальних даних було отримано математичну модель, яка дозволяє розраховувати середні мольні об'єми та середню щільність хімічних сполук тільки за їх хімічною формулою. Запропонована модель дозволяє відмовитись від використання табличних даних і використовує лише дані щодо електронної структури атомів, які можуть бути легко розраховані за допомогою номера елементу. Використання моделі зменшує точність розрахунків не більше ніж на 2% у порівнянні з використанням експериментальних табличних даних.

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 Crystal 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.