

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

На правах рукопису

НЕДОСТУПІ Олег Вадимович

СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНИЙ МЕТОД ПРОГНОЗУВАННЯ
ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

Спеціальність 05.14.05 - Теоретичні основи теплотехніки

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Одеса-1995



Науковий керівник - доктор технічних наук
професор Кессельман П.М.

Офіційні опоненти -

доктор технічних наук
професор Мазур В.А.
кандидат фіз.-мат.наук доцент Р.Л.Левський

Провідна організація - Державний морський університет
м.Одеса

Захист дисертації відбудеться 28.03.1995р.
11 годин на засіданні спеціалізованої Ради К 0682701
Одеської Державної академії холоду за адресою
270100, м.Одеса, вул.Петра Великого 1/3 ОДАХ
Відгуки (завірені печаткою в двох примірниках) просимо
надіслати за адресою : 2700100, м.Одеса, вул.Петра Великого 1/3,
Одеська Державна Академія холоду

Автореферат розіслано 24.02.1995р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради
д.т.н., професор Р.К.Нікульшин

Загальна характеристика роботи.

Актуальність проблеми. Надійна інформація про властивості речовин, котра наведена в компактній формі у вигляді рівняння стану, узагальнених співвідношень, є необхідною для розв'язання багатьох задач, пов'язаних з проектуванням і створенням холодильних і енергетичних систем, підприємств нафтохімічної і газопереробної промисловості та інш. Проблема забезпечення науки та техніки надійними даними про властивості визнана актуальною в міжнародному масштабі та стала однією з сфер співробітництва ряду передових країн. Україна в цій галузі знання займає одне з значних місць.

Ураховуючи величезну чисельність технічно важливих речовин, що використовуються в сучасній технології, а також постійне виникнення нових, проблема забезпечення промисловості докладними даними про властивості, не може бути розв'язана коштними і неоперативними експериментальними методами. З іншого боку, методи статистичної фізики не дозволяють "з перших принципів" розрахувати з необхідною точністю властивості багатомольних речовин. Це визначає актуальність розв'язання проблеми прогнозування властивостей малодосліджених, або зовсім недосліджених речовин на основі закономірностей, котрі можуть бути отримані з узагальнення експериментального матеріалу, який є в наявності та досягнень фізичних теорій. Особливе значення набувають методи прогнозування, що не спираються на вихідну експериментальну інформацію про властивості, а використовують відомості про структуру молекул. Це пов'язано, в першу чергу з тим, що синтез будь-якої молекули обов'язково супроводжується аналізом його структури, а крім того, такі методи дозволяють в перспективі розв'язати проблему створення речовин із заданими термодинамічними властивостями.

Дисертаційна робота виконана у відповідності з Програмою фундаментальних і пошукових досліджень Державного Комітету з науки та технології України від 07.08.92, номер державної реєстрації 01930017916 та держбюджетної ЦДР, котра виконується на основі Наказу Мінвузу України N 78 від 21.03.91, номер держреєстрації 01910028545.

Метою роботи є обґрунтування та вибір структурно-молекулярних критеріїв термодинамічної подоби речовин і розробка на їх основі методів прогнозування властивостей газів.

Наукова новина роботи. Вперше поставлена та розв'язана задача пошуку критеріїв термодинамічної подоби неполярних та полярних сполук, котрі пов'язані з енергією міжмолекулярної взаємодії, для визначення котрих достатньо відомостей про структуру молекул; обгрунтовано вибір цих критеріїв для прогнозування властивостей газів і рідин.

Практична цінність роботи міститься в побудові послідовної методології прогнозування властивостей газів на основі запроваджених структурно-хімічних критеріїв подоби, що були отримані в роботі, зручних для практичного застосування узагальнених співвідношень для ряду властивостей газів і рідин, а також в наметі програм, що були розроблені в процесі виконання дисертації.

Наукові результати роботи :

1. Розроблено сферична модель багатоатомної молекули з радіусом, котрий дорівнює радіусу інерції системи атомів з одиничними масами, що розподілені в просторі.
2. Запропоновано метод визначення густини рихлоділу по сфері таких характеристик молекули як: електронегативність, поляризаємність, полярність зв'язків та інші.
3. З аналізу підінтегральної функції віріального рівняння для внутрішньої енергії та тиску оцінено вплив на термодинамічні властивості відштовхуючої та притягуючої частин енергії міжмолекулярної взаємодії і на основі цього зроблені висновки про достатність кількості критеріїв для прогнозування властивостей.
4. Обгрунтовані структурно-молекулярні величини, котрі пов'язані з інтенсивністю основних складових міжмолекулярного потенціалу: стрімкості відштовхування, прямої електростатичної взаємодії.
5. Розроблена методика вибору оптимальних за стрімкістю відштовхування трьохпараметричних потенціалів : потенціалу сферичної оболонки, Кіхари, Букінгема exp-6, Мі n-6.
6. Розроблена методика розрахунку термодинамічних властивостей газів при високих температурах з використанням трьохпараметричних потенціалів.
7. Розроблені узагальнені співвідношення для розрахунку критичних параметрів, кривих пружності, других віріальних коефіцієнтів, густини насиченої рідини та інших властивостей.

8. Розроблені програми INERT та ZARYAD (котрі складаються з ряду підпрограм), які дозволяють за структурними характеристиками, властивостями атомів і зв'язків розрахувати властивості сферичної моделі багатоатомних молекул, критерії термодинамічної подоби та інші величини, котрі необхідні для розрахунку властивостей за запропонованою методикою.

Структура та обсяг роботи.

Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновку, списку літератури з 105 найменувань та Додатка.

Робота викладена на сторінках, у тому числі 28 таблиць та 13 малюнків.

Наукові положення, котрі захищаються в роботі.

- відомості про молекулярну структуру дозволяють отримати критерії термодинамічної подоби, пов'язані з енергією міжмолекулярної взаємодії.
- запропонована в дисертації сферична модель багатоатомних молекул дозволяє розробити послідовну методологію прогнозування властивостей від вибору оптимального модельного потенціалу до простих узагальнених співвідношень.

Апробація роботи.

Основні положення та результати дисертації обговорювались на VII-й Міжнародній конференції з теплотехніки (Будапешт, Угорщина, 1991р.), на Першій Загальносоюзній конференції з теоретичної органічної хімії (Волгоград, Росія, 1991р.), на IV-му Міжнародному семінарі "Структура та динаміка молекул і молекулярних систем" (Чорноголовка, Росія, 1992 р.), на Міжнародній теплофізичній школі "Теплофізичні проблеми промислового виробництва (Тамбов, Росія, 1992р.), на Теплофізичній конференції країн СНД (Махачкала, Росія, 1992р.), на XIII-й Європейській конференції з теплофізичних властивостей (Лісабон, Португалія, 1993р.), XII-му симпозіумі з теплофізичних властивостей (Боулдер, США, 1994р.)

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 робіт.

Зміст роботи.

У Вступі обгрунтована актуальність теми, намічені шляхи її розв'язання, сформульовані основні результати, наведені відомості про структуру роботи, зміст глав і т.д.

Перший розділ приєднаний аналізу теоретичних та прикладних аспектів використання теорії термодинамічної подоби для прогнозування властивостей речовин. При цьому виділено два напрямки: один - пов'язан

з використанням концепції конформності потенціалу міжмолекулярної взаємодії, другий - з використанням визначаючих критеріїв подоби. Перший напрямок в основному присвячено побудові узагальнених рівнянь стану з перемінними потенціальними параметрами (або з параметрами опорних точок подоби), а також із запровадженням так званих трансформуючих функцій або множників, що забезпечують поєднання поверхонь стану. До цього напрямку належать роботи Роулінсона, П.М.Кессельмана, Я.З.Казавчинського, В.О.Мазура, Н.Д.Захарова, Брандля, Леланда і співавторів та інш.) Другий напрямок, що пов'язан з побудовою узагальнених співвідношень для різних властивостей, одержав найбільший розвиток в практичній термодинаміці. Цей напрямок широко висвітлено у роботах Л.П.Філіпова. У ряді робіт, присвячених розробці узагальнених рівнянь стану (Леланд та співавтори, Брандль і т.д.) обидва напрямки поєднані. Як критерії подоби (Пітцера, Ріделя, Л.П.Філіпова та інш.) використовують величини, які були визначені з експериментальних даних, котрих, природно, немає для нових речовин, нещодавно синтезованих у лабораторії. Крім цього, усі критерії подоби, що використовуються в практичних розрахунках, не мають чітко спостережасмого зв'язку з потенціалом міжмолекулярної взаємодії. Тому питання про необхідність і достатню кількість критеріїв подоби розв'язується на інтуїтивному рівні.

З виконаного аналізу випливає, що розроблений та широко використовуєний апарат розрахунку властивостей є непридатним для нових, недосліджених сполук. Коректна постановка задачі базується на використанні критеріїв, що пов'язані з енергією міжмолекулярної взаємодії і визначаються з тієї першої інформації, котра безпосередньо йде за синтезом молекули - відомостей про її структуру.

Другий розділ присвячено розробці структурної моделі багатомісних молекул. Відомо, що молекулярна структура є фактором, що домінує, котрий визначає інтенсивність та характер міжмолекулярної взаємодії. Тому в дисертації на основі теоретичних уявлень про складові міжмолекулярної взаємодії проаналізовані величини, котрі виходять з структурних характеристик молекул, що впливають на внесок цих складових до загальної енергії. Взаємодія багатомісних молекул відображується складною поверхнею, але в практичній термодинаміці у розрахунках та теоретичних аналізах використовуються ізотропні потенціали, в котрих ефективно усереднено вплив просторових орієнтацій молекул. Процес переходу від потенціальної поверхні до

ізотропної кривої є по суті еквівалентним переходу від розглядання взаємодії складних багатоатомних молекул до взаємодії псевдосферичних молекул.

Проаналізовані сучасні теоретичні уявлення про природу короткодіючих сил та основних компонентів притягання. Показано, що стрімкість відштовхуючої частини потенціалу (у області незначного перекриття електронних оболонок) визначається переважно геометричними факторами молекули. Дальнодіючі сили виявляють зв'язок із структурою молекули, вони пов'язані з розподілом таких властивостей як поляризуємість атомів і зв'язків, електронегативність, розподіл позитивних та негативних зарядів та інші.

Для розрахунку розглядаємих структурних характеристик, що визначають міжмолекулярну взаємодію, була вибрана механічна модель молекули, основні принципи котрої такі :

1. Молекула розглядається як система взаємодіючих атомів, причому для великої кількості задач можна прийняти, що хімічно пов'язані атоми сполучені тонкими стержнями.
2. Структура кожної молекули характеризується значеннями валентних кутів і довжин зв'язків, а також торсіонних кутів, що визначають відносне положення стійких атомних груп, радикалів та інші. Ця модель використовувалась у двох варіантах : для властивостей, сконцентрованих навколо ядер (наприклад, маса) - проста механічна модель; для властивостей розподілених за зв'язком (заряд, поляризуємість, електронегативність, поляриність та інші) - реберна модель, де ребра імітують валентні зв'язки атомів.

У зв'язку із запропонованими уявленнями про квазісферичність багатоатомних молекул, що взаємодіють за ізотропним потенціалом, виникає задача "сферизації" молекули, котра природно пов'язана зі структурою та забезпечує внутрішнє узгодження і відповідність властивості реальної молекули та її сферичного аналога. Найбільш обгрунтований метод впливає з уявлень про вільне обертання конструкції, що складається з атомів, котрі займають чітко визначене місце в реальній молекулі. Однією з фундаментальних характеристик тіла, що обертається, є момент інерції. Для даного тіла, що складається з розподілених у просторі мас - це головні моменти інерції, котрі визначають і форму тіла, що обертається.

Була розроблена програма розрахунку моментів інерції молекули за

конформаційними характеристиками INERT. Важливим елементом цієї програми є урахування концентрації конформерів, так званих зворотних ізомерів. У рівноважній суміші міститься велика кількість n_1, n_2, \dots конформерів, котрим відповідають енергетичні стани E_1, E_2 та інші. Частка кожного з них визначається за формулою:

$$n_i/N = \{ 1 + \sum \text{Exp}[(E_i - E_1)/RT] \}^{-1} \quad (1)$$

Для розрахунку енергії внутрішнього обертання та координат кожного з зворотних ізомерів була використана одна з версій програми MNDO. Визначив концентрацію кожного конформера в рівноважній суміші, момент інерції можливо розрахувати за формулою:

$$I = \sum (n_i/N) I_i \quad (1a)$$

Зазначимо, що частка конформерів урахувувалась при розрахунку кожної з характеристик багатоатомних молекул. На основі даних про головні моменти інерції розраховується радіус інерції за обґрунтованою в класичній механіці формулою. Для того, щоб виключити вплив мас на величину, котра отримана в результаті, було запроваджено поняття "конформаційний радіус", для визначення котрого кожному атому приписується маса, що дорівнює 1.

$$R_{\text{conf}} = \sqrt{(I_x + I_y + I_z)/2N} \quad (2)$$

Виконаний аналіз показав, що отриманий за формулою (2) радіус, дорівнює коректно усередненій відстані атомів до геометричного центра молекули.

Відповідно до цього виникає задача визначення властивостей сферичної моделі багатоатомної молекули, радіуса R_{conf} . Нами запропонована така схема розподілу сферичної властивості по сфері. Розраховується аналог головного моменту інерції Θ_{xyz} .

При цьому, якщо властивість розподілена за зв'язком: поляризуємість зв'язку, енергія зв'язку та інш., то в розрахунках використовується реберна модель молекули. Тоді величина Ω_i має значення середнього значення i -ї властивості, розподіленої по сфері радіуса R_{conf} .

$$\Omega_i = (\Theta_x^i + \Theta_y^i + \Theta_z^i)/2R_{\text{conf}}^2 \quad (3)$$

У розрахунках були використані літературні дані з поляризуємість

зв'язку (Ле Февра), дипольні моменти зв'язку (Папулов) та інші. За допомогою програми ELSA, котра реалізує метод Хінца і Джаффе, а за програмою CNDO - заряди зв'язків, які потім за формулою (3) усереднили для сфери R_{conf} . В цьому розділі були отримані такі властивості сферичного аналога молекули: радіус поляризуємості оболонки сфери, дипольний момент між точкою на сфері та її центром, середня електронегативність зв'язку між точкою на сфері та її центром, середній заряд та інші. Одночасно за спеціально розробленою програмою були визначені центри позитивних і негативних зарядів і відстань між ними l_{ch} . У світлі загальних обговорень цього розділу були отримані розмірні величини, що є молекулярними властивостями сферичної моделі.

З метою їх отримання був розроблен внутрішньо узгоджений механізм, а вхідними даними були відомості про конформацію та найбільш доступні та вірогідні дані про властивості атомів і валентних зв'язків.

Третій розділ присвячено питанню формування з одержаних сферичних властивостей багатоатомних молекул критеріїв подоби та визначення деяких умов необхідності та достатності. З цією метою нами був проведений розрахунок розподілу потенціальної енергії взаємодії $U(r)g(r, T, \rho)r^2$ та віріала сили $r \frac{dU}{dr} g(r, T, \rho)r^2$ підінтегральних виразів рівнянь для внутрішньої енергії та тиску. Як радіальну функцію розподілу брали її ефективну форму, котра була отримана методом ідеальних кривих (В.І. Недоступ, Журнал тех. фізики, 1979, Т49, N11).

В результаті, досліджувався вплив температури та густини на поведінку таких підінтегральних виразів:

$$I_1 = U(r) \text{Exp}\left[-\frac{U(r)}{kT} (1 - \rho/\rho_0)\right] r^2 \quad (4)$$

$$I_2 = r \frac{dU(r)}{dr} \text{Exp}\left[-\frac{U(r)}{kT} (1 - \rho/\rho_0)\right] r^2 \quad (5)$$

Прикладом $U(r)$ було обрано потенціал Мі ($n = 6$) із значеннями $n=10, 12, 18$. Вплив прямої електростатичної взаємодії оцінювався додатком до притягання $-\frac{2}{3} kT (\mu^4/r^6)$.

Кожний з виразів виявляє 2 екстремуми: один у короткодіючій

частині $r < r_0$, другий - в точці мінімуму потенціалу або віріалу.

Положення максимума в короткодійчій частині потенціала для співвідношень (4) та (5) відповідає умовам :

$$\left. \begin{aligned} U &= \left(1 - \frac{2}{n}\right) kT / (1 - \rho/\rho_0) \\ r_{\max} &= \left(\left(1 - \frac{2}{n}\right) kT / (1 - \rho/\rho_0)\right)^{-1/n} \end{aligned} \right\} (6).$$

З розрахунків випливає, що тах підінтегральних виразів тим більше, чим більше температура і густина а також чим стрімніше відштовхування. Розрахунки показали, що значення мінімумів, котрі характеризують максимальне притягання, суттєво менші за максимуми в області відштовхування. Так, для потенціала (10-6) в інтервалі T^* від 1,5 до 10 максимуми збільшуються від 1 до 7, мінімуми зменшуються від 0,4 до 0,25; для потенціала 12-6, максимуми змінюються від 1,6 до 11, мінімуми - 0,52 до 0,3; для потенціала 18-6 - 5,7- 13,8 - максимуми і від 0,7 до 0,5 - мінімуми, відповідно.

Як показали подальші обговорення, показник n для багатоатомних молекул сягає 30 та більш. З аналізу сказаного випливає домінуючий внесок відштовхування до властивості. З ростом дипольного момента трохи збільшується внесок притягання та збільшується значення \min , але воно залишається все ж меншим ніж максимум, в області відштовхування з ростом температури. З ростом температури цей ефект зменшується, а при $T_0^* > 7$ стає зневажливо малим. З цих розрахунків випливає висновок, що внесок полярності до властивості повинен бути помітним тільки при низьких температурах.

Інші складові притягання, зокрема, не розглянуті тут індукційні, складають значно меншу частину від прямої електростатичної взаємодії, і відповідно, внесок її до властивості слід вважати ще менш значним.

Проведені розрахунки показали особливу роль відштовхування та побічно обгрунтовують успіх однопараметричної коєценції закону відповідних станів, тобто можливість розв'язання практичних задач прогнозування, опираючись на один критерій подоби. Це тим більш вірно, що всі критерії подоби, котрі використовуються в світовій практиці, були отримані з властивостей речовини у стані насичення, а модельні розрахунки, котрі були проведені для потенціалів n -6,

показують, що крива пружності тим круче, чим більший параметр стримкості відштовхування потенціала.

Як було зазначено вище, величиною, котра визначає відштовхування ϵ , в першу чергу, геометричний розмір сфери. Запроваджується уявлення про ефективний радіус сфери, до которого, крім конформаційного радіуса, входить шар електронної хмари. За своєю фізичною суттю об'єм електронної хмари, котра здібна до поляризації у зовнішньому полі, називається поляризуємстю. Отримана нами величина Ω_a - є середня поляризуємість сферичної оболонки радіуса R_{conf} . Тоді товщина цього шару з високою точністю дорівнює $[\Omega_a]^{1/3}$, тобто ефективний радіус молекули становить:

$$R_{eff} = R_{conf} + [\Omega_a]^{1/3} \quad (7)$$

Очевидно, що товщина електронного шару характеризує еластичність молекули при штовхуваннях, чим ближче величини R_{eff} и R_{conf} , тим більш жорстка молекула, тим більш стримка крива відштовхувань. На основі цих міркувань запроваджується величина F .

$$F = 1 + \Omega_a^{1/3} / R_{conf} \quad (8)$$

Ця величина є структурний критерій подоби, котрий пов'язаний із потенціалом відштовхування.

Як було зазначено раніш, найбільший внесок до "неконформності" потенціала притягання вносить пряма електростатична взаємодія, що пов'язана з дипольним моментом. Показано, що просто використовувати дипольний момент як характеристику не можна, по-перше тому, що для більшості полярних молекул він є невідомим, по-друге тому, що значення дипольного моменту залежить від методу визначення, інтервалу параметрів і т.д., що, зокрема, приводить до того, що літературні дані іноді відрізняються у два рази.

В роботі пропонується схема розрахунку структурного аналога дипольного моменту, котрий не претендує на точність, але забезпечує теоретично обгрунтовану рангову кореляцію. Схема розрахунку така. Спираючись на дані про різницю електронегативностей за рівняннями Джозлі и Перри (Програма EISA) розраховуються заряди атомів. Далі за програмою ZARYAD визначаються відстані між центрами негативних і позитивних зарядів. Отриманий дипольний момент дорівнює :

$$P = I_{ch} * \sum q_i \quad (9)$$

де $\sum q_i$ - сума позитивних або негативних зарядів. Як критерій запроваджується величина :

$$\Pi = P / \Omega_p \quad (10)$$

де Ω_p - середня полярність зв'язку у сферичній моделі. Величина Ω_p - характеризує одночасно міцність зв'язку, тобто потенціал іонізації, вона залежить від різниці електронегативності, тобто від агуву електронної хмари від атому з меншою електронегативністю до атому з більшою, тобто вона пов'язана із середньою поляризуємістю: з тими величинами, котрі теоретично визначають безперервну взаємодію. Тому критерій Π характеризує відносну інтенсивність внеску полярності до притягання між молекулами.

У таблиці 1 наведені значення Π , з котрих видно, що для неполярних сполук цей параметр перетворюється в 0 і збільшується з ростом дипольного моменту, що очікується. Особливості підходу є в тому, що створені програми дозволяють отримувати необхідні величини для будь-яких молекул.

У четвертому розділі обговорюються різноманітні впливи використання критеріїв подоби. Показано, як можна використовувати отримані у розрахунку значення R_{conf} , R_{eff} і F для підбору трьохпараметричного потенціалу з оптимальним відгтовуванням.

В основу методики покладено обгрунтоване припущення про збіг у моделі ПСО (потенціалу сферичної оболонки) діаметру молекули з $2R_{conf}$ і позиції мінімуму потенціалу з $2R_{eff}$. Показано як підбрати потенціал із параметром відгтовування, котрий варіюється (Кіхара, ехр-6, n-6) адекватний розмірам сфери, котра моделює багатомому молекулу. Зокрема, були отримані співвідношення, що зв'язують параметр потенціалів, що варіюється, із критерієм F .

Потенціал M_i (n - 6)

$$1/n = 0.1294 F - 0.1764 \quad (11)$$

Потенціал ехр-6

Таблиця 1

Конформаційні критерії подоби молекул тестової групи речовин.

Речовина	Rconf	Reff	F	П
R110	1.9126	3.9755	2.0786	0.0000
R111	1.8234	3.8268	2.0987	0.0796
R112	1.8052	3.7419	2.0673	0.0546
R113	1.7515	3.5505	2.0204	0.0673
R114	1.6952	3.4251	2.0204	0.0673
R115	1.6354	3.2113	1.9636	0.0754
R120	1.8350	3.8451	2.0954	0.0321
R121	1.7753	3.7072	2.0882	0.0452
R122	1.7208	3.5662	2.0724	0.0575
R123	1.6627	3.3950	2.0418	0.0657
R123A	1.6629	3.3896	2.0384	0.0662
R124	1.6043	3.1820	1.9834	0.0776
R124A	1.6039	3.1869	1.9869	0.0774
R125	1.5465	2.9219	1.6693	0.1877
R131A	1.6895	3.5259	2.0870	0.0876
R132	1.6277	3.3671	2.0686	0.0908
R133	1.5742	3.1610	2.0079	0.0912
R133A	1.5747	3.1649	2.0099	0.0916
R134A	1.6039	2.9782	1.8568	0.0877
R140	1.6592	3.5253	2.1247	0.1284
R140A	1.6572	3.5016	2.1130	0.1279
R141	1.5996	3.3343	2.0845	0.1078
R142	1.5736	3.1754	2.0179	0.0988
R142B	1.5411	3.1290	2.0303	0.0992
R143	1.4809	2.8544	1.9275	0.0978
R143B	1.4804	2.8532	1.9273	0.0976
R150	1.5798	3.3508	2.1210	0.1264
R150A	1.5687	3.3149	2.1132	0.1252
R151	1.5097	3.1097	2.0598	0.0998
R152A	1.4474	2.8196	1.9480	0.0986
R160	1.4763	3.0797	1.9699	0.1898
R161	1.4138	2.7851	1.9843	0.1234
R11	1.4891	3.0254	2.0317	0.0209

Продовження таблиці I

Речовина	Rconf	Reff	F	П
R13	1.2952	2.5818	1.9933	0.0288
R20	1.4475	2.9959	2.0698	0.0455
R21	1.3511	2.7939	2.0348	0.0578
R22	1.2493	2.5420	2.1124	0.0757
R30	1.3067	2.7602	2.1323	0.0614
R40	1.1541	2.4609	1.9902	0.0815
R41	1.0381	2.0660	2.0419	0.1720
H ₂ O	0.6764	1.1664	2.2760	0.1023
NH ₃	1.8106	2.4234	1.5490	0.0893
C ₂ H ₅ OH	2.3441	4.2433	1.8102	0.0868
(CH ₃) ₂ CO	1.7864	3.3846	1.8946	0.1378
CH ₃ OCH ₃	1.6056	3.1220	1.9445	0.0920
CH ₃ OH	1.2023	2.4122	2.0063	0.1759
C ₂ H ₅ OH	1.5744	3.0429	1.9328	0.1005
CH ₃ CH ₂ SH	1.7222	3.2581	1.8918	0.1101
C ₂ H ₅ CH ₂ OH	1.8662	3.5477	1.9011	0.0606
(CH ₃)COOCH ₃	1.8366	3.5015	1.9065	0.0786
C ₄ H ₉ OH	2.1834	4.0460	1.8531	0.0441
(CH ₃) ₂ CHOH	1.7209	3.3913	1.9707	0.0825
CF ₄	1.1824	2.2303	1.8862	0.0000
CCl ₄	1.5796	3.1945	2.0223	0.0000
CO ₂	0.9488	1.7936	1.8904	0.0000
CS ₂	1.2679	2.3631	1.4927	0.0000
CH ₄	0.9780	1.9971	2.0419	0.0000
C ₂ H ₆	1.3920	2.7624	1.9839	0.0000
C ₃ H ₈	1.6330	3.2037	1.9631	0.0000
C ₄ H ₁₀	1.9980	3.8036	1.9057	0.0000
C ₅ H ₁₂	2.3170	4.2904	1.8617	0.0000
C ₆ H ₁₄	2.6520	4.7707	1.7969	0.0000
C ₇ H ₁₆	2.9880	5.2353	1.7520	0.0000
C ₈ H ₁₈	3.3220	5.6944	1.6710	0.0000
C ₂ F ₆	1.5854	2.9617	1.8661	0.0000

$$\alpha = \text{Exp} (4.32742 - 0.82275 F) \quad (12)$$

Потенціал Кіхари

$$a^* = \frac{11.2575}{F} - 5.2899 \quad (13)$$

Виходячи з того, що відштовхування вносить основний внесок при високих температурах, пропонується процедура розрахунку термодинамічних властивостей стислих газів, на основі еванівного трьохпараметричного потенціалу. Наведені необхідні для розрахунку дані для потенціалів ПСО, Кіхари, ехр-6, п-6. Одночасно отримані допоміжні співвідношення для визначення температури Бойля T_6 .

$$T_6 / T_k = 1.6911 + 0.3643 F \quad (14)$$

і густини ненапруженого кристалу при ОК ρ_0

$$\rho_0^* = 33.0258 (R_{conf}^3)^{0.4} \quad (15)$$

В роботі показані можливості розробки узагальнених співвідношень для визначення різноманітних властивостей. Зокрема, запропоновані вирази для критичних параметрів $V_{кр}$ і $T_{кр}$ як для неполярних речовин, так і для групи, наприклад фреонів етанового і метанового рядів.

Неполярні речовини.

$$V_{кр} = 60.3362 + 6.3823 R_{conf}^3 \quad (16)$$

$$T_{кр} = 323.2208 - 11.1637/\Omega_{ch} + 20.9292 \Omega_{\alpha} - 382.9916/\Omega_{\alpha} + 1445.6736/\Omega_{\alpha}^2 + 11.055/[\Omega_{\alpha}]^6 \quad (17)$$

Фреони етанового ряду.

$$V_{кр} = 41.4343 + 5.9228 R_{conf}^3; \quad (18)$$

$$T_{кр} = 381.5575 + 7.5465 \Omega_{\alpha} - 39.7084/\Omega_{ch} - 421.3255 \Omega_{ch} + 0.0005 [\Omega_{\alpha}]^6 \quad (19)$$

Фреони метанового ряду

$$V_{\text{сп}} = 53.5527 + 6.8763 R_{\text{эф}}^3 \quad (20)$$

$$T_{\text{сп}} = 319.9712 + 74.8409 \Omega_{\alpha} - 13.9205/\Omega_{\text{ch}} - 839.9335 \Omega_{\text{ch}}^2 + 0.02115[\Omega_{\alpha}]^6 \quad (21)$$

А також співвідношення для другого віріального коефіцієнта

$$B^* = \frac{BP_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = f(1) + F f(2) + \Pi f(3) \quad (22)$$

де

$$f(1) = 0.2778 + 0.5102 \tau - 1.05182 \tau^2 - 0.1893 \tau^3 - 0.0139/\tau^5$$

$$f(2) = 0.062 - 0.3921/\tau + 0.4262/\tau^2 + 0.0827/\tau^3 + 0.0062/\tau^5$$

$$f(3) = 0.0128/\tau^7$$

для тиску пари :

$$\pi = C_0(\tau) + F C_1(\tau) \quad (23)$$

де

$$C_0 = 33.78547 - 34.75064/\tau - 25.89622 \ln(\tau) + 0.965307 \tau^6$$

$$C_1 = -13.00048 + 13.371868/\tau + 11.483483 \ln(\tau) - 0.37145 \tau^6$$

Густина насиченої рідини :

$$\left(\rho_{\text{сп}}/RT_{\text{сп}} \right) / \rho_{\text{с}} = \left(5.5334 - 0.9785 F \right) (1 + (1-\tau)^{2/7}) \quad (24)$$

та інш. Отримані співвідношення відрізняються приблизно саме такою точністю, як їх класичні аналоги, хоч для їх застосування не потребується залучення критеріїв, що були знайдені на базі експериментальних даних про теплофізичні властивості.

Висновки

1. На основі проведеного аналізу обґрунтована актуальність пошуку зв'язаних із потенціалом міжмолекулярної взаємодії критеріїв подоби, для визначення котрих достатньо володіти інформацією про структуру молекул.
2. Проаналізовано вплив структури молекул на інтенсивність основних складових міжмолекулярної взаємодії.
3. Запропонована сферична модель багатомірної молекули, радіус котрої дорівнює радіусу інерції системи розподілених в просторі атомів з одиничними масами.

4. Розроблені засіб розподілу по сфері різноманітних характеристик молекули : електронегативності, поляризуємості, заряду зв'язку, поляриності зв'язку та інші.) та ці величини розраховані для понад 80 багатоатомних сполук.
5. Проаналізовано розподіл висесків відитговхування і притягання до термодинамічних властивостей. Показано, що відитговхування має домінуючий вплив, а вплив поляриності обмежується областю низьких і помірних температур.
6. Запропоновані два структурних критерії подоби : один, що відповідає за стримкість відитговхування потенціалу, другий - за пряму електростатичну взаємодію.
7. Розроблен метод оптимального вибору трьохпараметричного потенціалу з параметрами, які варіюються і визначають відитговхування - ПСО, exp-6 Букінгема, Кіхари, п-6.
8. Розроблена процедура розрахунку властивостей недосліджених газів - при високих температурах на основі трьохпараметричних потенціалів.
9. Опрацьовані узагальнені співвідношення для другого вір'яльного коефіцієнта, в'язкості, тиску пари, густини насиченої рідини, критичних параметрів та інші.
10. Створені програми для розрахунку сферичних властивостей багатоатомних молекул, у тому числі критеріїв подоби на основі конформаційних характеристик.

Основний зміст роботи висвітлен у публікаціях.

1. Structural-Molecular Criteria in the Thermodynamic Similarity Theory (Kuz'min V., Babushkina E., Yudanov I., Nedostoup O.) Proceeding of C7th Conference of Thermometry and Thermal Engineering. Budapest. 1991. p. 283-289.

2. Структурно-молекулярные критерии подобия для исследования свойств хладонов (В.И. Недоступ, Е.И. Бабушкина, И.В. Юданова, О.В. Недоступ) Тезисы докладов Первой Всесоюзной конференции по теоретической органической химии. Том II, Волгоград, 1991, с.211.

3. О.В. Недоступ, В.Е. Кузьмин. Структурно-химический метод расчета теплофизических свойств не исследованных соединений. В книге : Теплофизические проблемы промышленного производства. Тезисы докладов, Тамбов. 1992, с.21.

4. О.В. Недоступ, Н.М. Кессельман, В.Е. Кузьмин. Структурно-молекулярный подход к проблеме прогнозирования свойств веществ. В

книге "Термофизическая конференция стран СНГ. Тезисы докладов". Махачкала, 1992, с51.

5. V.Nedostoup, V.Kuz'min, O.Nedostoup. Theoretical Foundations of the Molecular Structures used for the Thermodynamic Properties Prediction. Conference book, 13th European Conference on Thermophysical Properties. - Lisboa, Portugal, 1993, p.457-458.

6. V.Nedostoup, V.Kuz'min, O.Nedostoup. Prediction of Gase Properties on Base of Structural-Chemical Criteria of Similarity: The 12th Symposium on Thermophysical Properties. Collection of Preprints, Vol.2, Boulder, 1994, 16pages.

Умовні позначення:

U - потенціал.

$g(r)$ - радіальна функція розподілу.

r - відстань між молекулами.

L_{ch} - відстань між центрами позитивних і негативних зарядів.

R_{cp} - критичний тиск.

T_{cp} - критична температура.

V_{cp} - критичний об'єм.

R_{ef} - ефективний радіус молекули.

R_{conf} - конфігураційний радіус молекули.

Π - критерій полярності молекули.

F - гнучкість (еластичність) молекули.

Анотация

Недоступ О.В. "Структурно-молекулярный метод прогнозирования свойств реальных газов". Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники.

Защищается 6 научных работ, в которых изложена последовательная методология использования сведений о структуре молекул, свойств атомов и валентных связей для создания метода прогнозирования свойств газов и жидкостей с помощью структурно-молекулярных критериев подобия. Предложенная автором сферическая модель многоатомных молекул позволяет без привлечения экспериментальных данных выбирать оптимальный модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия, разрабатывать обобщенные уравнения состояния и обобщенные соотношения для расчета термодинамических свойств газов и жидкостей.

SUMMARY

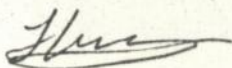
Nedostoup O.V. 'Structural-molecular method of prediction of properties of real gases'. Thesis is presented for candidate's degree of engineering sciences

by the speciality 05:14:05 - Theoretical bases of heating engineering.

6 scientific works are defended, where consistent methodology for the application of data on structure of molecules, properties of atoms and valent bonds for the creation of method of prediction of properties of gases and liquids by the structural-molecular criteria of similarity has been reported. The spheric model of polyatomic molecules which is proposed by author, allows to select the optimum model potential of intermolecular interaction, to develop the generalized equations of state and generalized correlations for the calculation of thermodynamic properties of gases and liquids.

Ключові слова:

термодинамічні властивості, рівняння стану, критерії термодинамічної подоби.



Ab 32.067

Ab 32.067