

ния этана в составе нефти (x) составляем пропорцию:

$$2,30 — 100\%$$

$$X — 82,35\%$$

тогда получим $X = C_{(C_2H_6)} = 1,89$ г.

Аналогично рассчитываем долю углерода в молекуле пропана и бутанов. Складываем долю Сорг в составе нефти, равную 83,4 г и находим коэффициент накопления:

$$K_n = \frac{100}{83,4} = 1,2$$

Используя данные о качественном составе нефтей 14 месторождения, расположенных в различных географических регионах России мы просчитали коэффициент накопления для 107 нефтей различных месторождений. Коэффициент накопления изменяется в узком диапазоне, равном 1,19-1,21. Для определения доли нефти в почве, определенной по содержанию органического углерода, предлагаем его значение умножать на коэффициент накопления, который в среднем равен 1,2.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ ВЕЩЕСТВ И СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Папулов Ю.Г.

Тверской государственный университет
Тверь, Россия

Строение молекул — один из центральных разделов современного естествознания, затрагивающий глубокие основы физики, химии, биологии, наук о Земле и космосе, философии. Исследование молекул вносит весомый вклад в научную картину мира (природы), обогащает познавательный (понятийный) аппарат науки. Знание строения молекул необходимо для понимания их свойств, следовательно, и для разработки путей целенаправленного поиска новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами [1].

Доклад посвящен одной из фундаментальных проблем этой области знания — установлению закономерностей, связывающих свойства веществ со строением молекул, и разработке количественных методов расчета и прогнозирования, что находится в центре внимания кафедры физической химии ТвГУ [2-9].

На современном этапе указанная проблема весьма актуальна. Число полученных веществ (их в настоящее время более 20 млн) непрерывно возрастает. Экспериментальное определение физико-

химических свойств нередко сопряжено со значительными техническими трудностями. Оно требует больших затрат материальных средств, квалифицированного труда и времени, да и не всегда возможно. В результате число изученных веществ резко отстает от числа известных (особенно это касается органических соединений, число которых исчисляется миллионами). Наличие надежных расчетных методов исследования позволяет предсказывать характеристики вещества (прежде, чем оно синтезировано, а свойство измерено) и тем самым выбирать из многих (еще не изученных и даже не полученных) соединений те, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами [2; 5; 7].

В принципе все физико-химические свойства веществ можно вывести исходя из фундаментальных положений квантовой механики и физической статистики. Однако полные неэмпирические расчеты (*ab initio*) весьма трудоемки и дорогостоящи, что ограничивает их практические возможности. Феноменологические методы более просты в обращении и успешно справляются с решениями задач массового расчета.

С феноменологической точки зрения молекула выступает как *система взаимодействующих атомов*. Принимая такую физическую модель, естественно предположить, что некоторое экстенсивное свойство вещества *P* может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одно-центровые (p_α), двухцентровые — парные ($p_{\alpha\beta}$), трехцентровые — тройные ($p_{\alpha\beta\gamma}$) и т.д.

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

(общая математическая модель). Это уравнение распространяется на разные физические свойства: скалярные (например, энергия образования, энтропия), векторные (электрический дипольный момент) и тензорные (поляризуемость). Оно имеет квантовомеханическое и статистическое обоснование [10] и в принципе допускает прямые расчеты (которые в общем случае весьма трудоемки). Выражение (1) выступает как *основной постулат феноменологической теории связи свойств веществ со строением молекул* и служит базой для построения аддитивных схем расчёта [1; 2].

Внутримолекулярные взаимодействия распадаются на валентные взаимодействия и невалентные. Последние разделяются на взаимодействия атомов, удаленных по цепи молекулы через один скелетный атом, через два таких атома, через три атома и т.д. Для алканов из (1) следует [1; 2; 7]:

$$P_{C_n H_{2n+2}} = a + bn + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + \\ + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CC_3} \omega_{CC} + x_{CC_4} \nu_{CC} + x_{CC_5} \mu_{CC} + \dots \quad (2)$$

Здесь a и b характеризуют валентную часть, Γ_{CC} и Δ_{CCC} — эффективные вклады взаимодействий соответственно пары и тройки атомов С около одного и того же углеродного атома; τ_{CC} , ω_{CC} , ν_{CC} , μ_{CC} — эффективные вклады взаимодействий пар атомов С, удаленных по цепи соответственно через два, три, четыре и пять атомов углерода и т.д.; x_{CC_1} , x_{CCC_1} , x_{CC_2} , x_{CC_3} , x_{CC_4} , x_{CC_5} — числа соответствующих взаимодействий.

Таблица иллюстрирует влияние валентных и невалентных взаимодействий атомов на энтальпию образования $\Delta_f H_{298}^0$ алканов, оцененное при помощи формулы (2) соответственно по 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 параметрам. Значения параметров найдены МНК (из сорока первых значений $\Delta_f H_{298}^0$). Видно, по мере полноты учета взаимодействий несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями все более улучшается, причем показатели $|\bar{\epsilon}|$ (средняя абсолютная ошибка расчета) и ϵ_{\max} (максимальное отклонение), как и следовало ожидать, стремятся к некоторым пределам [2; 7].

Таблица

Результаты расчета энтальпии образования алканов по схемам, учитывающим взаимное влияние атомов в явном виде

Параметры	$\Delta_f H_{298(r)}^0$, кДж/моль	
	$ \bar{\epsilon} $	ϵ_{\max}
a, b	8,72	+14,72
a, b, Γ_{CC}	3,18	+8,36
$a, b, \Gamma_{CC}, \Delta_{CCC}$	3,17	+8,21
$a, b, \Gamma_{CC}, \Delta_{CCC}, \tau_{CC}$	0,84	-5,59
$a, b, \Gamma_{CC}, \Delta_{CCC}, \tau_{CC}, \omega_{CC}$	0,78	-4,59
$a, b, \Gamma_{CC}, \Delta_{CCC}, \tau_{CC}, \omega_{CC}, \nu_{CC}$	0,74	-3,97
$a, b, \Gamma_{CC}, \Delta_{CCC}, \tau_{CC}, \omega_{CC}, \nu_{CC}, \mu_{CC}$	0,73	-3,89

По найденным значениям параметров (в высоких приближениях) могут быть рассчитаны энтальпии образования высших алканов (нонанов, деканов, ундеканов и т.д.).

Подобные расчеты проведены для других термодинамических свойств [2; 7].

Список литературы

1. Папулов Ю.Г. Строение молекул. Тверь: ТвГУ, 2008. 232 с.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении. — Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
3. Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В. Физическая химия в Тверском университете (исторические заметки) // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2005.. Т. 46, № 2. С. 117-118.
4. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Виноградова М.Г. Связь свойств веществ со строением молекул. Феноменологические методы // Тез. докл. Межд. конференции “Химия в Москов-

ском университете в контексте российской и мировой науки”, посвященной 250-летию МГУ и 75-летию Химфака. М.: МГУ, 2004. С. 69-71.

5. Папулов Ю.Г. Связь свойств веществ со строением молекул: математическое моделирование // Успехи совр. естествознания. 2006. № 2. С. 75-76.

6. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Смоляков В.М. Связь свойств веществ со строением молекул: феноменологическая теория // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т.; т. 1. — М.: Граница, 2007. С. 380.

7. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Смоляков В.М. Связь между свойствами веществ и строением молекул: феноменологическая теория. Аддитивные схемы расчета алканов (обзор) // Вестн. Тверск. гос. ун-та. Сер. «Химия». 2008, № 8 [68] (вып. 6). С. 4-66.

8. Papulov Yu.G. Theory and methods of

calculation in atom-atomic approach // Abstr. XVII Intern. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia: Vol. 1. — Kazan: IPH “Butlerov Heritage” Ltd, 2009. P. 16.

9. Папулов Ю.Г. Теория и методы расчета в атом-атомном представлении // Вестн. Казанского технологич. ун-та, 2010, № 1. С. 80-83.

10. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: МГУ, 1987. 239 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-97500рЦентр-а)

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ КАТИОНОВ Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ И Cu²⁺ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ НА МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ СОРБЕНТЕ

**Процай А.А., Боковикова Т.Н.,
Привалова Н.М., Привалов Д.М.**

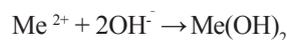
*Кубанский государственный
технологический университет
Краснодар, Россия*

Изучение механизма взаимодействия сорбента с ионами тяжелых металлов проводили путем исследования химического состава сорбента и состояния адсорбированных ионов методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Установлено, что на всех спектрах в области поглощения свободных групп OH наблюдается смещение полосы 3690 см⁻¹ в низкочастотную область, что говорит об уменьшении количества этих групп в сорбенте при адсорбции на нем ионов металлов. В то же время появляются интенсивные широкие полосы с максимумом в области 2455 см⁻¹, которые могут соответствовать валентным колебаниям OH- групп гидроксидов, а также гидроксокомплексов. На спектре образца с адсорбируемыми ионами меди наблюдается не только уменьшение интенсивности полосы свободных групп OH, но и появление четких полос новой фазы — водного сульфата с частотами полос 600,

780, 870, 10075, 1115, 1135, 1630, 3275 и 3414 см⁻¹. Образование новых фаз подтверждается результатами рентгенофазового анализа: на рентгенограммах зафиксировано образование новой кристаллической фазы Cu₄(SO₄)(OH)₆·H₂O (d = 6,98; 5,31; 3,47; 2,71; 2,62; 2,42; 2,30; 2,27; 2,02; 1,54 Å), а также оксида меди (d = 2,53; 2,33; 1,95 4 1,87; 1,71; 1,59, 1,51 Å).

Механизм сорбции для двухзарядных ионов металлов описывается как реакциями ионного обмена, так и «неионообменной сорбцией»: ионы магния в структуре сорбента замещаются катионами Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, кроме того, на поверхности сорбента катионы тяжелых металлов, попадая в щелочную среду, образуют труднорастворимые гидроксиды (для цинка и гидроксокомплексы) по схеме:



Произведение растворимости гидроксидов меди (II), кадмия (II), цинка (II) и свинца (II) в сотни раз меньше произведения растворимости гидроксида магния, поэтому равновесие химического взаимодействия смещается в сторону образования труднорастворимых гидроксидов. Кроме того, из адсорбента в воду дополнительно диффундируют ионы магния, что также способствует повышению pH среды. Диффузия катионов магния возможна благодаря невысокой прочности связей с кристаллической решеткой катионита. Таким образом, формируются мицеллы гидроксидов тяжелых металлов с дальнейшим укрупнением их в агрегаты, образованием и ростом коллоидной структуры за счет сил электростатического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью зерен адсорбента и отрицательно заряженными мицеллами гидроксидов тяжелых металлов. Из этого следует, что поглощение ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ происходит не только за счет ионного обмена сорбируемых катионов с ионами магния, но и за счет образования гидроксидов, аква- и гидроксокомплексов, образующихся в результате взаимодействия металлов с OH — группами на поверхности сорбента. Сорбция ионов меди сопровождается образованием новых химических соединений.