

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тверской государственный университет
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет



Шестая Международная научная конференция “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”

30 мая – 3 июня 2016 г.

г. Тверь

УДК 544.3(082)+544.4(082)
ББК Г542я431+Г531я431
Х46

**VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов. – Тверь, Тверской государственный университет, 2016. – 325 с.
ISBN 978-5-7609-1127-8**

Сборник содержит доклады, включенные в программу Шестой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», проходившей с 30 мая по 3 июня 2016 г. в г. Тверь на базе Тверского государственного университета.

В сборник включены тезисы докладов по следующей тематике:

- термодинамические свойства индивидуальных веществ в различных фазовых состояниях, термодинамические свойства (равновесные и неравновесные) растворов, в том числе твердых, сегнетоэлектрических и полупроводниковых кристаллов и керамик, магнитных материалов (теплоты сгорания, теплоты образования, энтропия, теплоемкость, теплоты фазовых переходов, термодинамические характеристики смещения, фазовые диаграммы);
- кинетика химических процессов, катализ, физико-химические превращения композиционных материалов, влияние внешних факторов, изменение функциональных свойств в кинетических процессах;
- расчетное прогнозирование термодинамических и кинетических свойств индивидуальных веществ и композиционных материалов, квантово-химические расчеты, статистическая термодинамика, молекулярная динамика, многомасштабное компьютерное моделирование;
- особенности термодинамического и кинетического описания наноразмерных систем и процессов в них.

ISBN 978-5-7609-1127-8

© Тверской государственный университет, 2016

СОСТАВ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

- **Орлов Юрий Дмитриевич**, д.х.н., проф., зав. кафедрой общей физики ТвГУ - **председатель**
- **Веревкин Сергей Петрович**, д.х.н., проф. Ростокского университета (Universität Rostock, , Deutschland).
- **Высоцкий Юрий Борисович**, д.х.н., проф., зав. кафедрой физической и органической химии Донецкого национального технического университета.
- **Гененко Юрий Анатольевич**, д.ф.-м.н., проф. Технического университета в Дармштадте (Technische Universität Darmstadt, Deutschland).
- **Михальчук Владимир Михайлович**, д.х.н., проф. зав. кафедрой физической химии Донецкого национального университета.
- **Зайцев Сергей Юрьевич**, д.х.н., д.б.н., профессор, зав. кафедрой органической и биологической химии Московской государственной академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина".
- **Опейда Иосиф Алексеевич**, д.х.н., проф., зам. директора по научной работе Института физико-органической химии и углехимии НАН Украины.

СОСТАВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

- **Белоцерковский Андрей Владленович**, д.ф.-м.н., проф., ректор ТвГУ - **председатель.**
- **Захаров Анатолий Юльевич**, д.ф.-м.н., проф. кафедры общей и экспериментальной физики Новгородского государственного университета - **заместитель председателя.**
- **Орлов Юрий Дмитриевич**, д.х.н., проф., зав. кафедрой общей физики ТвГУ – **заместитель председателя.**
- **Каплунов Иван Александрович**, д.т.н., профессор, проректор по научной и инновационной деятельности ТвГУ.
- **Мирошниченко Евгений Александрович**, д.х.н., гл. науч. сотр. Института химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН, г. Москва.
- **Никольский Виктор Михайлович**, д.х.н., проф. кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ.
- **Пастушенков Юрий Григорьевич**, д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой физики конденсированного состояния ТвГУ.
- **Пимерзин Андрей Алексеевич**, д.х.н., проф. зав. кафедрой химической технологии переработки нефти и газа Самарского государственного технического университета.
- **Самсонов Владимир Михайлович**, д.ф.-м.н., проф. кафедры общей физики ТвГУ.
- **Сульман Эсфирь Михайловна**, д.х.н., проф., заведующая кафедрой биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета.
- **Шишкова Татьяна Евгеньевна**, начальник отдела проектов ТвГУ.
- **Семенова Ирина Александровна**, ведущий инженер отдела проектов ТвГУ.
- **Кравченко Павел Николаевич**, заведующий сектором ТвГУ».
- **Чернова Елена Михайловна**, к. ф.-м. н., инженер Базовой учебной лаборатории общей физики ТвГУ - **секретарь конференции.**

Адрес в Интернет: http://university.tversu.ru/conferences/03_05_2016.html

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗИ В АЛКИЛСИЛАНАХ

Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Крылов П.Н.

Тверской государственный университет

Кафедра физической химии

E-mail: mgvinog@mail.ru

Энергия разрыва связи – важный фактор, характеризующий стабильность молекул и вещества в целом. Экспериментальные данные по энергиям разрыва связей в органических соединениях скудны и порой противоречивы. Поэтому развитие расчетных методов их определения в настоящее время является актуальным.

Цель настоящей работы – проведение анализа энергий разрыва связи в алкилсиланах.

Для достижения поставленной цели в работе проведена оценка состояния экспериментальных данных по энергиям разрыва связи в исследуемых соединениях, выведены расчётные схемы, проведены численные расчёты.

Анализ фактического материала по энергиям разрыва связи исследуемых соединений дает возможность выявить определенные закономерности [1].

1. Энергии разрыва связей D_{298} в выбранных соединениях изменяются в широких пределах.

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-H}$
D_{298} :	$375,5 \pm 5$	321 ± 4	$383,7 \pm 2,1$

2. Величины D_{298} обычно с ростом степени замещения в алкилсиланах увеличиваются.

Например (в кДж/моль [2]):

	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$
D_{298} :	$375,5 \pm 5$	377 ± 7	387 ± 7	$395,1 \pm 3,5$

Энергии разрыва связей могут быть вычислены с помощью параметров, определяемых через опорные величины энергий связей [3].

Для X-замещенных алкилсиланов $\text{SiH}_{4-l}\text{X}_l$ энергии разрыва связей можно записать через тепловые эффекты соответствующих реакций:

$$\begin{aligned} -DSi^l\text{-H}^0 - DSiH_{3-l}X_l\text{-H} &= D_fH^0SiH_{4-l}X_l - D_fH^0SiH_{3-l}X_l - D_fH^0H \\ -DSi^l\text{-X}^0 - DSiH_{4-l}X_{l-1}\text{-X} &= D_fH^0SiH_{4-l}X_l - D_fH^0SiH_{4-l}X_{l-1} - D_fH^0X \end{aligned}$$

где Δ_fH^0 – энтальпии образования указанных частиц.

Запишем энтальпии образования молекул и свободных радикалов через парные атом-атомные взаимодействия

$$\begin{aligned} -DSi^l\text{-H} &= d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \\ -DSi^l\text{-X} &= \bar{d}_0 + \bar{d}_1l + \bar{d}_2l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4), \end{aligned}$$

Здесь $d_0, d_1, d_2, \bar{d}_0, \bar{d}_1, \bar{d}_2$ – параметры, которые выражаются через валентные и невалентные взаимодействия атомов.

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом.

В табл.1 приведены энергии разрыва связи Si-H метилзамещённых силана, а в табл. 2 энергии разрыва связи Si-C в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-SiH}_{3-l}\text{X}_l$.

Таблица 1.

Энергии разрыва Si-H связи метилзамещённых силана (в кДж/моль)

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [2]	Расчёт
$\text{SiH}_3\text{-H}$	$383,7 \pm 2,1$	383,9
$\text{SiH}_2\text{CH}_3\text{-H}$	388 ± 5	387,5
$\text{SiH}(\text{CH}_3)_2\text{-H}$	391 ± 5	391,5
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-H}$	$396,2 \pm 4,2$	396,0
$\frac{1}{2} e \frac{1}{2}$	0,4	
e_{\max}	$\pm 0,5$	

Таблица 2.

Энергии разрыва Si-Cсвязи (в кДж/моль) в молекулах вида $\text{CH}_3\text{-SiH}_{3-l}\text{X}_l$

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [2]	Расчёт
$\text{SiH}_3\text{-CH}_3$	375 ± 5	374,5
$\text{SiH}_2\text{X-CH}_3$	377 ± 7	378,5
$\text{SiHX}_2\text{-CH}_3$	387 ± 7	385,5
$\text{SiX}_3\text{-CH}_3$	$395,1 \pm 3,5$	395,6
$\frac{1}{2} e \frac{1}{2}$	1,0	
e_{\max}	$\pm 1,5$	

Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

В результате проделанной работы были проанализированы графические зависимости “Энергия разрыва связи - степень замещения l ”. Найдено, что эти они в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой. Данные зависимости также позволяют графическим путем получить недостающие значения свойств.

1. П.Н. Крылов, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов. Энергетические характеристики кремнийорганических соединений // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия» -2015.- № 3. -С. 81-89
2. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pounds. - Florida: CRC Press. - 2003. - 380 p.
3. Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова. Расчётные методы в атом-атомном представлении. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.