

УДК 544.272

И. П. Анашкин, А. В. Клинов, Е. И. Кульментьева

ОПИСАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНА МОДЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ КАРРА-КОНОВАЛОВА

Ключевые слова: 2,2-диметилпропан, межмолекулярное взаимодействие, потенциал Карра-Конвалова.

Были определены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия 2,2-диметилпропана. Определение параметров производилось по экспериментальным параметрам линии Zeno. Было показано, что четвертичный атом углерода вносит незначительный вклад в межмолекулярное взаимодействие. Однако варьирование параметров потенциала данного центра взаимодействия позволяет более точно описывать термодинамические свойства. Полученная модель межмолекулярного взаимодействия показала хорошее описание PVT свойств в однофазной области и свойств на линии фазового равновесия.

Keywords: 2,2-dimethylpropan, intermolecular interaction, Karr-Konowalow potential.

The parameters of the intermolecular interaction potential of 2,2-dimethylpropane are obtained. Determination of the parameters was performed by Zeno line. It was shown that the quaternary carbon atom makes a minor contribution to the intermolecular interaction. However, variations of the potential parameters of this interaction center can more accurately predict the thermodynamic properties. The resulting model of intermolecular interactions showed a good description of PVT properties of the single-phase region and the properties on the phase equilibrium line.

В предыдущих работах были получены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия метана [1], этана, этена [2]. Для определения значений параметров использовались свойства в критической точке и линия Zeno. Использование данного подхода для углеводородов показало хорошее описание термодинамических свойств на линии фазового равновесия [3]. В настоящей работе аналогичный подход был использован для определения параметров межмолекулярного взаимодействия 2,2-диметилпропана. Использовался модельный потенциал Карра-Конвалова:

$$v(r) = \frac{\varepsilon}{\alpha} (\alpha + 6) \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \left(\frac{6}{\alpha + 6} \exp \left(\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right) - 1 \right) \quad (1)$$

где ε – параметр, характеризующий глубину потенциальной ямы, r_m – координата минимума потенциальной ямы, α – параметр, характеризующий крутизну отталкивания. Для описания центров взаимодействия различных типов использовалось правило смещения Лоренца-Берто.

В рамках анизотропного потенциала молекулу 2,2-диметилпропана можно описать пятью центрами: 4 CH_3 группы, и четвертичный атом углерода. При описании межмолекулярного взаимодействия часто применяется подход, в рамках которого для описания одинаковых функциональных групп и атомов в разных веществах используются центры с одинаковыми параметрами. В данной работе для описания взаимодействия метиловых групп использовались такие же параметры как в предыдущей работе [2]. Центры взаимодействия CH_3 групп располагались в вершинах тетраэдра на расстоянии 1,697 Å. Таким образом задача сводилась к определению параметров потенциала центра, соответствующего центральному атому углерода.

Для определения значений параметров потенциала использовались следующие экспериментальные данные: критическая температура 433,7 К, температура Бойля — 1028 К, плотность Бойля — 12,028 моль/л [4]. Основные этапы моделирования представлены в работе [2]. Значения параметров потенциала определенные для центрального атома и метильной группы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия

Центр взаимодействия	α	r_m , Å	r_m , Å ε/k_B , К
CH_3	8	4,08	121,072
С	0	9,75	0,15

Наиболее интересным результатом проведенной параметризации оказалось нулевое значение параметра α . В отличие от потенциала Букингема и модификаций, в которых присутствует максимум потенциальной функции в области маленьких расстояний, потенциал Карра-Конвалова имеет физически адекватное поведение для всех положительных значений α . При параметре α равном нулю выражение (1) преобразуется к виду:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (v(r)) = \varepsilon \frac{r_m^5 (5r_m - 6r)}{r^6} \quad (2)$$

Параметр α характеризует крутизну ветки отталкивания и притяжения. Сравнивая значения параметров групп CH_3 и С можно выделить определенные тенденции: снижение значения α и ε , увеличение значения r_m . Связанно это с уменьшением вклада данных групп в суммарное межмолекулярное взаимодействие. Грубую оценку величины вклада можно сделать по значению

параметра ϵ . Так, рассматривая молекулу 2,2-диметилпропана можно сделать вывод, что центр взаимодействия на четвертичном атоме углерода вносит незначительный вклад и можно его исключить. Был проведен расчет термодинамических свойств без учета данного центра взаимодействия. Сравнение с экспериментальными данными показало, что центр на четвертичном атоме углерода вносит корректирующий вклад, и позволяет лучше описывать термодинамические свойства в плотной фазе.

Расчет термодинамических свойств производился методом Монте-Карло с использованием пакета towhee [5]. Свойства в однофазной области определялись в NVT ансамбле [6], свойства на линии фазового равновесия с использованием ансамбля Гиббса [7]. Моделируемые системы содержали 500 молекул. Использовались периодические граничные условия с радиусом обрезания 15 Å. На рисунке 1 представлено сравнение результатов расчета давления в однофазной области с экспериментальными значениями.

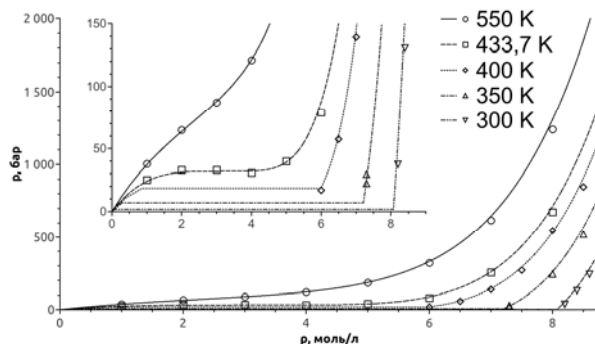


Рис. 1 - Зависимость давления от плотности в однофазной области; линии - экспериментальные данные [4], геометрические фигуры - результаты моделирования

Средняя относительная ошибка расчета давления составляет 10%. Большой вклад в отклонение от экспериментальных значений вносят расчеты при низкой температуре в плотной фазе, где давление сильно зависит от потенциала межмолекулярного взаимодействия. Максимальная ошибка определения давления не превышает 15%. На рисунке 2 представлены результаты расчета фазового равновесия. На рисунке 3 представлено сравнение расчета энтальпии испарения с экспериментальными данными.

Расчет энтальпии производился по давлению паров [9]. Среднее отклонение энтальпии испарения от экспериментальных значений 3,7%. Значительное расхождение (11,4 %) с экспериментальными значениями наблюдается при температуре 400 К. Из рисунка 2 также видно, что при температуре 400 К рассчитанные значения равновесной плотности отличаются от экспериментальных.

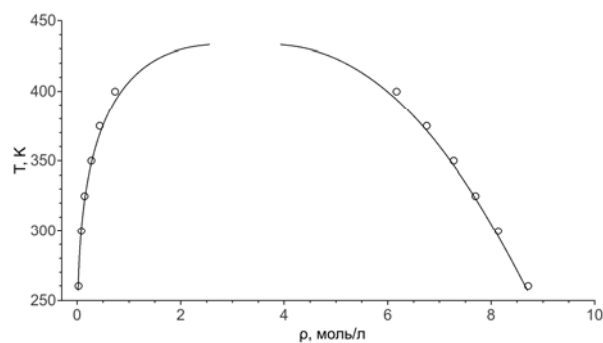


Рис. 2 - Фазовое равновесие; линии - экспериментальные данные [4], геометрические фигуры - результаты моделирования

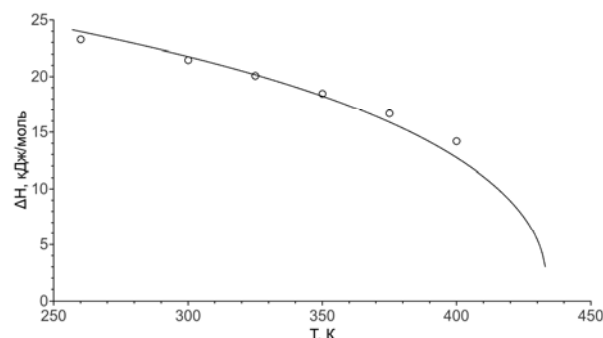


Рис. 3 - Энтальпия испарения; линии - экспериментальные данные [4], геометрические фигуры - результаты моделирования

На рисунке 4 представлено сравнение расчета давления насыщенных паров с экспериментальными значениями.

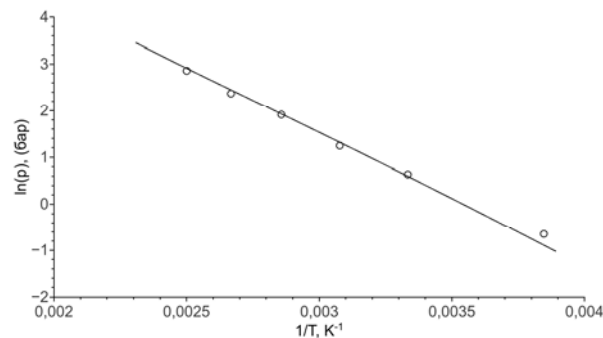


Рис. 4 - Давление насыщенных паров; линии - экспериментальные данные [4], геометрические фигуры - результаты моделирования

Выводы

Были найдены значения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия 2,2-диметилпропана. Использование полученной модели межмолекулярного взаимодействия позволяет с приемлемой для практического применения точностью рассчитывать PVT свойства в однофазной области и свойства на линии фазового равновесия. Отмечено что в области критической точки расхождения с экспериментальными значениями равновесных свойств возрастает до 10-

15 %, однако в оставшейся области ошибка составляет порядка 2-5%.

Литература

1. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Вестник Казанского Технологического Университета, **20**, 11–15 (2011)
2. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Г.С. Дьяконов, Вестник Казанского Технологического Университета, **11**, 18–23 (2010)
3. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, Вестник Казанского Технологического Университета, **11**, 84–85 (2012)
4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
5. <http://towhee.sourceforge.net/>
6. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1989, 385 p.
7. D. Frenkel, *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*. Academic Press, San Diego, 2002, 638 p.
8. J.M. Caillol, J. Chem. Phys., **109**, 12, 4885 (1998)
9. M. G. Martin; M. J. Biddy, Fluid Phase Equilib. **236** 53-57 (2005)

© **И. П. Анашкин** – асп. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, anashkin.ivan@gmail.com; **А. В. Клинов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru; **Е. И. Кульментьева** – ассистент каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ.