

## Общая закономерность взаимодействия атомов в молекулярных цепях

@ Ермолин И. К.

Теоретически установлена неизвестная ранее закономерность коллективного взаимодействия цепообразующих атомов в молекулярных цепях на примере изомеров предельных углеводородов, основанная на известном физическом взаимодействии между заряженными частицами. Закономерность позволяет толковать физические свойства Тнк, тепл исп, Ткр и Ркр, вытекающие напрямую из структуры как результат непосредственного энергетического взаимодействия атомов или групп атомов.

### Нынешнее состояние проблемы

#### Есть ли решение этой задачи?

#### Расследование

#### Результат

### Нынешнее состояние проблемы

Установление взаимосвязи "строение молекул – свойства веществ" составляет одну из главных проблем химии.

Состояние дел в этом направлении претерпевает медленную эволюцию. Со времени А. М. Бутлерова, давшего первое научное определение понятия "химическое строение" \* (доклад в Шпейере), не говоря об ещё более ранних работах, в которых уже закладывались понятия структурной теории [1, с. 74], до сих пор не предложено понятного физического обоснования взаимосвязи между структурой молекул и энергетическими свойствами веществ.

\* **химическое строение:** "... химические свойства вещества обуславливаются химической связью составляющих его элементов. Полагая, что каждому химическому атому свойственно лишь определённое и ограниченное количество химической силы ("средства"), с которым оно принимает участие в образовании тела, я назвал бы химическим строением эту связь, или способ взаимного соединения атомов в сложном теле. ... Основным положением его теории было следующее: "химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением". [2, с. 188].

В попытках решить эту задачу огромной армией исследователей из разных стран прделывается гигантская работа – рождаются новые и привлекаются другие направления, среди которых методы химической топологии, теория графов, теория информации, методы распознавания образов и другие подходы.

Привлечение к этой задаче новых исследовательских направлений даже в случае не очень удовлетворительного результата в любом случае развивает науку, но при этом лишь свидетельствует о том, что указанная задача ещё не нашла своего единого подхода, единого метода. Прогрессирует компьютерная техника расчётов, но не двигается с места физическое осмысление взаимосвязи "структура-свойство".

За почти полторы сотни лет предложена огромная масса эмпирических уравнений для расчёта тех или иных свойств – уравнений, практически не имеющих физического смысла.

Лучшие достижения методов на базе феноменологических представлений теории

химического строения придать физический смысл взаимосвязи "структура-свойство" сводятся к отображению расчёта *суммы энергий атомов, либо связи* между соседними атомами, с дополнительным прибавлением влияния нескольких окружений в гомологических рядах изомеров углеводородов или других рядах. Это аддитивные методы.

Логика аддитивного метода (суммирование каких-либо расчётных параметров в зависимости от наличия тех или иных структурных элементов молекул) с одной стороны, кажется вроде бы правильной. С другой стороны, не несёт в себе понятного физического смысла по отношению ко многим свойствам.

Как сумма энергий напрямую может отражать различные по физическому содержанию свойства веществ, например, температуру кипения и теплоту испарения, критическое давление и другие? Никакого толкования здесь до сих пор не обозначилось и, видимо поэтому у некоторых исследователей неоднозначное отношение к аддитивным методам.

**"Метод аддитивности применим в относительно немногих случаях и дает обычно приближенный результат. Аддитивно можно рассчитывать те физико-химические величины, которые зависят либо от массы составляющих молекулу элементов (например, молекулярную массу), либо от их объема и формы (например, мольный объем, постоянную  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса), либо, наконец, от величины межмолекулярных сил (например, постоянную  $a$  в уравнении Ван-дер-Ваальса). Некоторые физико-химические величины зависят от двух или более перечисленных факторов, что усложняет применение метода аддитивности в расчетах."** [3, с. 50].

Тем не менее, практические достижения расчётов с использованием аддитивных схем для косвенных уравнений с взаимосвязанными параметрами с точки зрения математики дают хорошие результаты. Например, по данным [4, с. 31], проведённый анализ аддитивных схем, теоретико-графового подхода и метода атом-атомных потенциалов на примере расчёта энтальпий образования, температур кипения, теплот испарения и молярных объёмов алканов показал, что **"... лучшие статистические характеристики наблюдаются у аддитивных схем. Уже в третьем и четвертом приближении коэффициент корреляции  $r \sim 0.99$ . С ростом числа параметров качество корреляций улучшается (при  $n = 8$   $r \sim 0.999$ ). Причём хорошие корреляции получены для всех рассматриваемых свойств."**

Стремление повысить сходимость расчётных и экспериментальных данных породило множество поправок, топологических индексов, не расшифровывая при этом взаимосвязь "строение – свойства".

**"Среди имеющихся отдельных топологических индексов ... наилучшими являются связность по сумме усреднённых расстояний (...введён Балабаном...) и индекс связности Рандича..."** [5, с. 198].

**"Среди топологических индексов сложно выделить один какой-либо универсальный ТИ, дающий хорошие корреляции во всех случаях. По-видимому, для каждого свойства можно подобрать свой индекс (или комбинацию индексов) и свою аппроксимирующую функцию, позволяющие получить наиболее тесную корреляционную связь."** [4, с. 32].

Надо признать, что поправки и индексы, не имеющие понятного, хотя бы в основе, физического толкования, играют роль чисто математической подгонки. Это, пожалуй, самый главный признак, свидетельствующий об отсутствии в расчётных

уравнениях общей закономерности, определяющей связь между структурой молекулы и свойствами вещества на основе известных физических закономерностей и позволяющей приемлемо толковать механизм того или иного свойства, отражаемого такой закономерностью.

Например, формально используя аддитивный подход и даже учитывая все возможные комбинации пар атомов, всё-таки не удаётся вскрыть физическую сущность связи между строением молекул и их свойствами. **"Наиболее сложной является схема Сомаяджулу и Зволинского\***, в которой рассмотрено в определенных пределах, по крайней мере формально, каждое отдельное межатомное взаимодействие между несвязанными атомами. Схема содержит суммы всех энергий связей и взаимодействий между геминальными и вицинальными парами атомов плюс добавочные поправочные члены. Схема применима к таким конформациям молекул, которые невозможно обсуждать на основе схем, включающих инкременты групп. Следует однако, подчеркнуть, что энергии, приписываемые взаимодействию данной пары атомов, не обязательно представляют собой физическую реальность, а являются лишь удобным способом разделения полной энергии молекул." [6, с.103].

\* - G. R. Somayajulu and B. J. Zwolinski, Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 2327; J. C. S. Faraday II, 1972, **68**, 1971; *ibid.*, 1974, **70**, 967, 973.

Методы квантовой механики не нашли применения, так как уравнение Шредингера для многоатомных молекул решить до сих пор не удаётся. **"Расчеты на основе приближенных методов квантовой механики также пока далеки от практического использования не только из-за громоздкого вычислительного аппарата, но главным образом вследствие очень низкой точности."** [7, с. 5].

Приемлемая модернизация и упрощение этих методов в итоге приводит к тем же нерасшифрованным взаимосвязям "структура – свойство". **"При этом общий математический вид формул для физических величин молекул фактически определяется только формулой химического строения и закономерностями в геометрической конфигурации локальных структурных элементов молекул и совпадает с таковым, полученным без применения квантовой механики на базе феноменологических представлений теории химического строения ..."** [7, с. 60].

Отметим лишь, что практические результаты, с одной стороны, находятся на хорошем уровне, но теоретическое понимание связи свойств молекул со структурой также не найдено. Например, температура кипения, энтальпия испарения, вычисляются не напрямую из структуры, а с помощью уравнения, содержащего данные по парциальным давлениям. [7].

И в работах [4] температура кипения, да и остальные физические свойства, вычисляются по уравнению, также не позволяющему толковать природу взаимосвязи между строением и свойствами. Ибо до сих пор этого не произошло.

### **Есть ли решение этой задачи?**

Подробный анализ методов расчёта, индексов и других подходов не входит в нашу задачу. Они изложены в обширной литературе, достаточно указать лишь на несколько источников: [3, 4 – 7, 9, 10]. Нам нужно понять главное, в чём в принципе заключается *связь между структурой и свойствами*. Вот что отмечает С. С.

Яровой [7, с. 13]: **"Несомненно, что пространственное расположение атомов тесным образом связано с энергией всей молекулы. Поэтому пространственное расположение атомов в молекуле было выбрано в качестве своего рода зеркала, в котором, *возможно*, отражаются определённые закономерности в поведении энергии. Если предположить, что геометрия молекулы действительно отражает её энергию, то остаётся неясным, как происходит это отражение.**

И дальше идёт допущение, обосновывающее применение аддитивного подхода.

**Если представить, что свойство всей молекулы связано со свойствами отдельных её частей, то кажется очень естественным *предположить*, что если не меняется геометрия какой-то части молекулы, то не меняются и некоторые другие свойства, отнесённые к этой части."**

С первой частью этого высказывания ("**Несомненно, что пространственное расположение атомов тесным образом связано с энергией всей молекулы**") вполне можно согласиться. Действительно, природа атомов и структура атомных связей в молекулах напрямую отражают и определяют все энергетические свойства. Это аксиома.

А по поводу второй части высказывания ("**... Если предположить, что геометрия молекулы действительно отражает её энергию, то остаётся неясным, как происходит это отражение**") хочу предложить своё понимание.

Каждый атом при взаимодействии с другим атомом в каждой конкретной ситуации имеет свою величину проявляемого заряда, зависящую от природы атома и от места расположения в молекуле, то есть *от количества и силы соседей, влияющих на взаимодействующую пару*. Это составляет суть одного из пунктов унитарной теории Жерара (1840-е годы) [1, с 80, п. 5]: **"Функция любого данного атома в молекуле зависит не только от природы элемента, но и от его количества, равно и от природы и количества тех элементов, с которыми он соединён."**

А природа атома – это не что иное, как его состав и конкретное структурное устройство составляющих его и по тем же физическим законам взаимодействующих частей – ядра, электронов. В свою очередь, атом или группа атомов – это сложное пространственное расположение зарядов, к тому же взаимно колеблющихся и *перераспределяющихся* при периодическом (колебательном) сближении с другими атомами, и тем сильнее, чем сильнее температура, давление или другое принудительное воздействие на резонансной частоте каких-либо связей.

**"Как тут не подивиться пророческим словам А. М. Бутлерова, сказанным почти 100 лет назад: "... мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мёртвое, неподвижное; мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключённым в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результат". [8, с.40].**

Итак, сама философия подхода известна давно. Но идея "аддитивного мышления" и его порочного продукта – "формульного схематизма", по выражению В. Хюккеля, несёт с собой "серьёзную опасность" [1, с. 86]. В чём же эта опасность и какой выход?

Опасность виделась в том, что **"проблема взаимодействия всех соединённых в молекулу атомов расчленилась на проблемы частных взаимоотношений между двумя соседними атомами — взаимоотношений, которые отражаются в**

структурных формулах органической химии как не зависящие друг от друга\_ связи..." [1, с. 83]. Но "химическое строение" осталось бы ничего не значащим термином, если бы теория Бутлерова не выдвинула новых принципов, отражающих наряду с атомной дискретностью вторую сторону действительности – непрерывность в химических отношениях, т. е. непрерывность изменения связей".[1, с. 87].

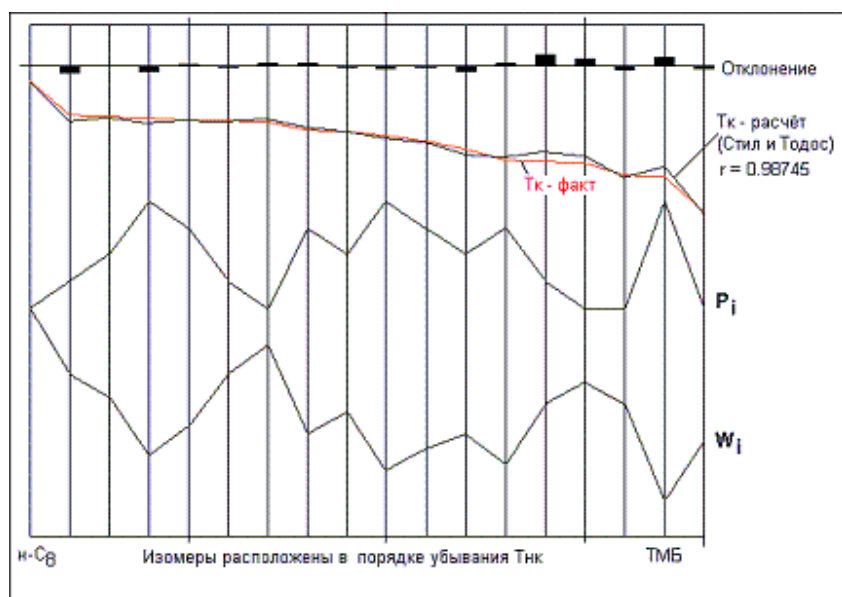
Я не стремился преодолеть "формульный схематизм", он наоборот, устраивает меня своей простотой, но уйти от "аддитивного мышления" частично удалось, рассматривая связи в молекулах, хотя бы частично, как именно зависящие друг от друга.

## Расследование

Рассматривая графики свойств изомеров предельных углеводородов гомологических рядов  $C_6H_{14}$  -  $C_8H_{18}$ , я обратил внимание на хорошую сходимость нормальной температуры кипения, вычисленной по методу Стила и Тодоса [9, стр. 55], с экспериментальными данными. Этот метод включает в себя расчётные индексы Винера (W) и "показателя полярности" (P), но не содержит никакого физического обоснования. Удивляло то, что вычисление температуры нормального кипения по формуле:

$$T_{bi} = T_{bn} - (96,52/N_2)(W_n - W_i) - 5,45(P_n - P_i)$$

непосредственно напрямую (без вспомогательных уравнений) коррелировало с фактической  $T_{нк}$  (см. рис. 1). Если отбросить все постоянные величины, то получается, что именно индексы  $W_i$  и  $P_i$  напрямую отражают связь структура – температура нормального кипения.



**Рис. 1.**  $T_{нк}$   $C_8H_{18}$  по методу Стила и Тодоса в сравнении с экспериментальными значениями. Индексы  $W_i$  и  $P_i$  в относительных единицах.

Опираясь на эту сходимость, необходимо было как-то найти, расшифровать физический смысл индексов  $W_i$  и  $P_i$ .

Наблюдение за условной перестановкой отдельных фрагментов в молекулах при

сравнении свойств изомеров насыщенных углеводородов гомологического ряда  $C_8H_{18}$  показало, что иногда даже небольшая перестановка фрагментов в одной и той же молекуле довольно заметно изменяет всю энергетику молекулы. Отсюда следовало, что к решению данной задачи подходить надо с точки зрения изменения энергии молекул в зависимости от того или иного строения.

Температура является характеристикой энергетической и представляет собой аналог напряжения в электромагнетизме (температурный потенциал). Для наращивания напряжения в батарее элементов их складывают, соединяя последовательно. Известно также, что энергия между каждыми двумя заряженными частицами в идеале описывается законом Кулона – при условии, что размер частиц очень мал по отношению к расстоянию между ними:

$$E = q_1 \cdot q_2 / r^2 \quad (\text{в СГСЭ})$$

Но реальные размеры атомов с их электронными "сферами" (или групп атомов) соизмеримы с расстояниями между ними. Поэтому знаменатель в нашей формуле будет как-то отличаться от  $r^2$ , но это не меняет сути дела, так как сама физическая закономерность остаётся. Следовало ожидать, что и заряды атомов, реально задействованные в связях с различными структурными комбинациями, также не могут иметь постоянное значение не только для всех молекул гомологического ряда, но и в разных местах одной и той же молекулы. Это необходимо как-то учитывать. Следовательно, необходимо поискать оптимальные области соотношений хотя бы условных зарядов и условных расстояний, справедливые для гомологических рядов, то есть, дающих наилучшую корреляцию с температурой. Этого может хватить.

В результате расчленения молекул на отдельные взаимодействия и изучения их поведения при изменении условных (относительных) зарядов и расстояний по отдельности оказалось, что идентичные зависимости (индексу  $W_i$  и показателю полярности  $P_i$ ) дают усреднённые суммы взаимодействий между цепеобразующими атомами, рассчитанные отдельно по второму и третьему окружениям.

Подобные попытки связать свойства молекул с изменением расстояний между атомами предлагались и раньше. Например: **"Суть предложений состоит в том, чтобы классифицировать взаимодействия в зависимости от того, насколько они изменяют геометрию (пространственное расположение атомов) отдельных структурных элементов молекулы. Практически предлагается судить о величине взаимодействия по тому, насколько оно сказывается на изменении межъядерных расстояний и валентных углов отдельных структурных элементов молекулы."** [7, с. 11]. И далее всё сводилось опять к всеобщему суммированию, но такой подход рассматривает связи, как не зависящие друг от друга и до сих пор не позволял увидеть физической закономерности.

Результат наших исследований отобразим на том же графике (рис. 2).

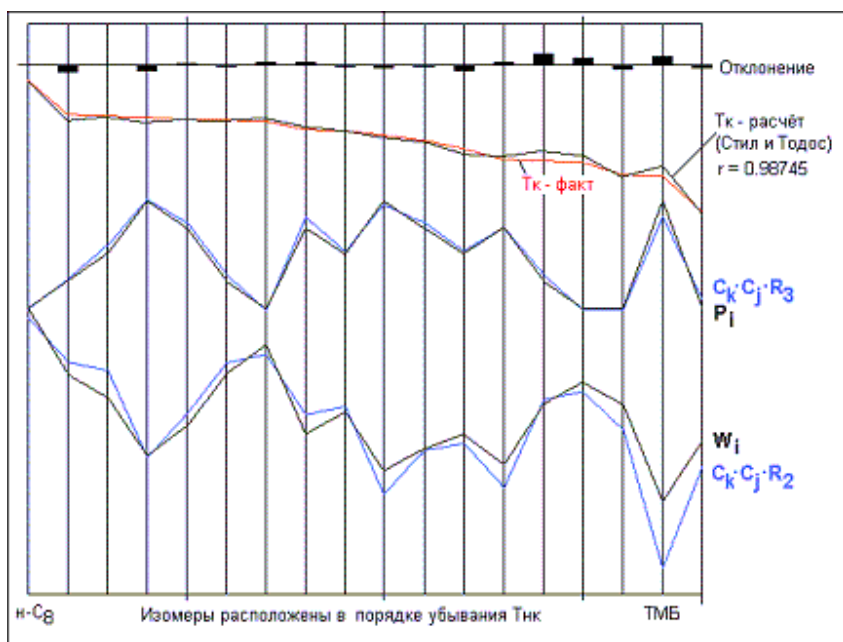


Рис. 2.

Значения усреднённых сумм взаимодействий между цепеобразующими атомами по второму и третьему окружениям в сравнении с индексами  $W_i$  и  $P_i$  в относительных единицах.

Обратим внимание на схожесть полученного результата с индексами Винера ( $W$ ) и "показателя полярности" ( $P$ ). Синим цветом изображены усреднённые суммы взаимодействий между атомами углерода, находящимися на условном расстоянии  $R=2$  и  $R=3$  (то есть, при  $R$ , кратных единице и  $C_k=1$ , где  $k = 1, 2, 3, 4$ ). Характер зависимостей практически повторяет второй и третий член в уравнении Стила и Тодоса. Их уравнение показывает, что взаимодействия на  $R_2$  и  $R_3$  не суммируются, а вычитаются.

Смысл этого действия надо было как-то объяснить на физическом уровне. И удовлетворительное объяснение нашлось, причём простое: вычитание означает **ослабление** взаимодействия атомов (групп атомов), расположенных на  $R_2$ , атомами, или группировками, расположенными с ними по соседству, то есть, на  $R_3$ . Это сразу частично снимает проблему постоянства участвующего в соединении заряда, о которой говорили Бутлеров, Хюккель. О подобной зависимости упоминалось и ранее. Ещё в 1926-1927 г. появились работы, в области квантовой химии, рассматривающие понятие структуры в химии [1, с. 90]. Одним из положений было: **"Любая химическая частица как агрегат химически взаимодействующих атомов рассматривается как единая квантово-механическая система, образование и существование которой обусловлено понижением энергии при переходе от атомов к соединению. Критерием устойчивости этой системы является минимум ее полной энергии как функции межатомных расстояний  $r$ :**

$$E_{\min} = f(r_1, r_2, r_3 \dots)$$

Это положение, как видно, и подтверждает, и существенно расширяет жераровский тезис о химической частице как «унитарной системе». Расширение жераровского тезиса здесь происходит за счет того, что квантовая химия не накладывает жестких ограничений ни на состав, ни на тип химической частицы. Последняя может состоять из любого числа атомов любых элементов и, следовательно, находиться в форме молекулы, молекулярного комплекса, монокристалла, сольватного комплекса и поверхностного соединения."

Возвращаясь к нашему примеру, отметим, что учёт ослабления участвующего в связи атома или группы атомов должен уже вывести к определённым

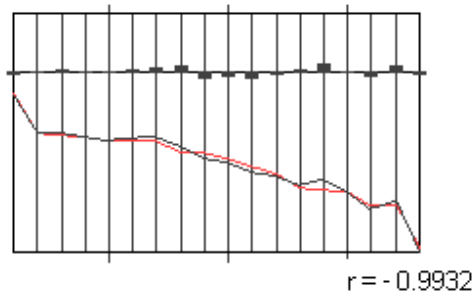


Рис. 3. Тнк  $C_8$  по методу автора в сравнении с экспериментальными значениями.

закономерностям. Элементарная логика подсказывала, что теперь нужно попробовать добавить в наше уравнение по такой же схеме взаимодействия на первом, четвёртом и пятом окружениях. В итоге получаем более высокую корреляцию, чем по методу Стила и Тодоса (рис. 3).

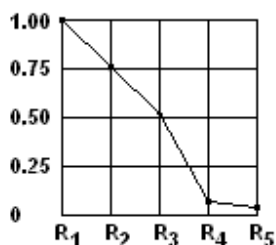
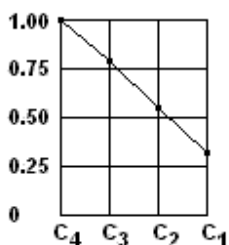
Цепеобразующие атомы углерода условно разделяются на 4 типа:  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  и  $C$  (условное обозначение в данной статье соответственно  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ).

Формула расчёта температуры нормального кипения выглядит следующим образом:

$$T_{нк} = \sum C_k \cdot C_j \cdot R_1 - \sum C_k \cdot C_j \cdot R_2 + \sum C_k \cdot C_j \cdot R_3 - \sum C_k \cdot C_j \cdot R_4 + \sum C_k \cdot C_j \cdot R_5$$

где  $C_k$  и  $C_j$  – величина заряда цепеобразующих атомов в матрице смежности, имеющих на окружениях от  $R_1$  до  $R_5$ ;  $k$  и  $j$  принимают значения, обеспечивающие перебор всех вариантов индивидуально по изомерам на указанных окружениях.

$R_1 \div R_5$  – величина, обратная "квадрату условного среднего расстояния" с 1-го по 5-е окружения.



$C_4 = 1$	$R_1 = 1$
$C_3 = 0.788179$	$R_2 = 0.757132$
$C_2 = 0.559923$	$R_3 = 0.521870$
$C_1 = 0.322232$	$R_4 = 0.086750$
	$R_5 = 0.043365$

Например, при указанных значениях  $C_k$  и  $R_i$  расчётный коэффициент корреляции от фактической  $T_{нк}$  для ряда изомеров  $C_8H_{18}$  составил 0.99322.

Полученное уравнение, физический смысл которого означает сумму взаимодействий непосредственно расположенных (на первом окружении) цепеобразующих атомов (групп атомов) с учётом последовательного ослабления влияния соседними группировками, имеет расчётные члены, взятые с чередующимся знаком: на первом окружении – "плюс", на втором – "минус", на третьем – плюс ("минус • минус" даёт "плюс"), и так далее. Более дальние, чем на  $R_5$ , взаимодействия в данной модели практически не улучшают результат.

Аналогичная математическая закономерность известна для расчёта электростатической энергии притяжения для разноимённо заряженных ионов в условно одномерном или реальном трёхмерном кристалле [11]. Именно разноимённые ионы, расположенные конкретным образом, выраженным структурной константой (константой Маделунга), обуславливают вид формулы с чередующимися знаками.

Эту же схему взаимодействия можно было бы применить и к нашему случаю,



допустив, что между положительно заряженными атомами углерода, формирующими цепь, или остов молекулы, расположены зоны перекрытия р-орбиталей электронных оболочек, имеющие отрицательный заряд, как и в случае закономерности с разноимённо заряженными ионами. И тогда получается своего рода чисто аддитивный метод, описывающий сумму взаимодействий разноимённо заряженных центров лишь на первом окружении, не зависящих друг от друга, как и в случае с кристаллами. И фактически это математическое описание, а не физическое толкование.

Но при таком варианте объяснения возникают неудобства объяснения действия такой структурной схемы молекулы, так как ответвления молекулярной цепи приходится только от положительно заряженных атомов углерода, расположенных по такой схеме чередования положительных и отрицательных центров всегда как бы через два шага друг от друга.

И поэтому применительно к нашему случаю предпочтителен другой вариант физического объяснения, уже отмеченный выше.

Применительно к структурному устройству молекул жидкости такое объяснение более предпочтительно, хотя, с другой стороны, молекулы жидкостей можно рассматривать и как кристаллические вещества, каждое со своим структурным устройством (изомеры). Такой подход даже объединяет жидкости с твёрдыми веществами в части их структурного устройства. Думаю, что оба подхода в плане трактовки структуры жидкостей взаимно дополняют друг друга и объединяют общетеоретический подход.

Я даже полагаю, что и для разноимённо заряженных ионов, расположенных чередующимся образом, выраженным структурной константой Маделунга, такой же способ объяснения физического взаимодействия будет более предпочтителен, чем через взаимодействие только соседних друг с другом разноимённо заряженных атомов. То есть, предложенная закономерность носит более общий характер, тем более, что она основана на общих физических законах и работает не только между двумя отдельными электрическими частицами (закон Кулона), или гравитирующими массами (закон Ньютона), но и в молекулярных цепях или кристаллах с учётом ослабления влияния соседними окружениями атомов.

## Результат

Найденную закономерность по отношению к температуре кипения при нормальных условиях в принципе можно представить в следующей формулировке:

"Теоретически установлена неизвестная ранее закономерность коллективного взаимодействия атомов в молекулах на примере изомеров предельных углеводородов, основанная на физическом взаимодействии заряженных тел неточечной (объёмной) конфигурации (атомов, групп атомов) – аналоге закона Кулона, заключающаяся в том, что температуру кипения вещества в общем случае (при нормальных и других условиях, в критическом состоянии) характеризует мера энергии, связывающей молекулы между собой (энергия притяжения), уровень которой адекватно отражается непосредственно структурой молекулы (порядком и силой соединения) и определяется суммой энергии связей между непосредственно соединёнными атомами (группами атомов) с учётом ослабления силы этих связей последующими окружениями атомов (групп атомов)."

Но такое описание, хотя и верное, является частным случаем более общей закономерности и отражает лишь часть происходящих при нагреве жидкости процессов. С другой стороны, эта закономерность имеет также общий признак для расчёта любых энергетических свойств, учитывающий ослабление связи последующими окружениями молекул, что не могли обеспечить аддитивные и другие методы расчёта, предлагаемые в многочисленной литературе. Этот признак имеет статус закономерности, несмотря на то, что её можно отнести лишь к частному случаю более общей фундаментальной закономерности.

Для получения полной картины, отражающей общую фундаментальную закономерность, необходимо кроме сил притяжения отметить и вторую неотъемлемую составляющую взаимодействия молекул между собой – силы отталкивания. Конечно, эти две силы – **силы притяжения и отталкивания** – в своей взаимосвязи действуют как одно целое. Но, с другой стороны, именно они отражают два энергетических взаимосвязанных параметра внешних условий, при которых вещества существуют, реагируя на изменения этих условий изменением параметров своего строения. И уже в случае исчерпания своих внутренних энергетических возможностей плавного изменения в каждой конкретной структуре молекул происходят переходные процессы (фазовые превращения) – кипение, испарение, плавление, и обратные процессы, сопровождающиеся скачкообразным изменением взаимосвязей атомов в молекулах.

Эти два параметра – **температура и давление**, представляющие собой два взаимосвязанных, но противоположных по направлению действия. Давление сжимает вещество, температура, которую вещество вынуждено принимать, характеризует противостояние, или сопротивление давлению. Справедливо и обратное толкование, то есть температура может быть первичным фактором, а давление – следствием. Это две стороны единого энергетического процесса.

Поэтому, первоначально необходимо сформулировать эту **общую закономерность**, а закономерности, отражающие конкретные свойства веществ, можно рассматривать как частные случаи этой общей закономерности.

#### Формулировка **общей закономерности**:

*"Теоретически установлена неизвестная ранее **закономерность** коллективного взаимодействия атомов в молекулах на примере изомеров предельных углеводородов, основанная на физическом взаимодействии заряженных тел неточечной (объёмной) конфигурации (атомов, групп атомов) – аналоге закона Кулона, заключающаяся в том, что **силы притяжения и отталкивания, сбалансированные между атомами, группами атомов, соединёнными определённым образом, определяются величиной энергетических параметров внешних условий – температуры и давления, и как отклик на эти параметры, характеризуют свойства веществ, имеющих энергетическую природу – температуру кипения при определённом давлении, температуру и давление в критическом состоянии, теплоту испарения и другие энергетические свойства.**"*

Этим объясняется, что уравнение, описывающее энергетическое состояние молекул, может отражать как температуру, так и давление, в зависимости от структурной конфигурации изомера, описываемой этим уравнением. Температура отражается по структурному пути соединения атомов между собой, а давление – по структурному пути отталкивающихся атомов. В результате поисковых расчётов установлено, что при сильно различающихся давлениях (нормальные и критические условия) эти структурные пути могут быть разными.

Найденная общая фундаментальная закономерность в многоатомных цепных молекулах позволяет отказаться от не имеющих физического смысла зависимостей с многочисленными подгоночными индексами, а также позволяет толковать энергетические свойства непосредственно из структуры. Уравнение содержит в основе два параметра: заряды цепообразующих атомов (групп атомов) и расстояния между условными центрами этих групп и учитывает ослабление непосредственных взаимодействий соседними окружениями атомов, групп атомов. Фактически используется закон Кулона применительно к сложным структурам. Это является дополнительным аргументом в пользу фундаментальности как закона Кулона, так и взаимосвязи сил притяжения и отталкивания с температурой и давлением.

### Литература.

1. **В. И. Кузнецов.** *Общая химия. Тенденции развития.* М., "Высшая школа", 1989.
2. **Биографии великих химиков.** *Ред. К. Хайниг,* Изд-во "Мир", М., 1981
3. **Ст. Бретшнайдер.** *Свойства газов и жидкостей.* Изд-во "Химия", М., 1966, Ленинградское отд.
4. **Мальшева Ю.А., Папулов Ю.Г., Березкин А.В.;** *Сравнительное изучение методов расчета физико-химических свойств алканов; Свойства веществ и строение молекул:* Сб. науч. тр., Тверь, 1998.
5. **Химические приложения топологии и теории графов.** *Под ред. Р. Кинга.* М., "Мир", 1987.
6. **Общая органическая химия/ Под общ. ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения.** *Под ред. Дж. Ф. Стоддарта.* Пер. с англ. М.: Химия, 1981 – 736 с., ил.
7. **Яровой С. С.** *Методы расчёта физико-химических свойств углеводородов.* М., Изд-во "Химия", 1978.
8. **О.Ю. Охлобыстин.** *"Жизнь и смерть химических идей".* М., Наука, 1989.
9. **Рид Р., Шервуд Т.** *Свойства газов и жидкостей.* Под ред. Когана В.Б. Л-д, "Химия", 1971
10. **Е. А. Столяров, Н. Г. Орлова.** *Расчёт физико-химических свойств жидкостей.* Спр. Изд-во "Химия", Ленинградское отд., 1976.
11. **И. Н. Семёнов, Р. В. Богданов.** *Энергия и химический процесс.* Л-д, "Химия", 1973.

\* \* \*