

Министерство образования и науки Украины
Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского

Ю.Б. ВЫСОЦКИЙ, А.О. ВАСИЛЬЕВ, Е.А. БЕЛЯЕВА, Э.Г. ЭЙЛАЗЯН

ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Донецк 2009

Министерство образования и науки Украины
Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского

Ю.Б. Высоцкий, А.О. Васильев, Е.А. Беляева, Э.Г. Эйлазян

ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Монография

Донецк 2009

УДК 544.313.2

ББК 24.53

Э 94

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. В.Г. Погребняк

д-р хім. наук, проф. В.В. Приседський

Э 94 Эффекты заместителей в химической термодинамике. Квантово-химический подход : монография / М-во образования и науки Украины, Донец. нац. ун-т экономики и торговли им. М. Туган-Барановского; Ю. Б. Высоцкий, А. О. Васильев, Е. А. Беляева, Э. Г. Эйлазян. – Донецк: [ДонНУЭТ], 2009.- 196 с.

ISBN

В монографии рассмотрена возможность описания влияния эффектов заместителей на термодинамические свойства углеводородов на основе квантово-химической теории возмущений. Предложена модель описания влияния замещения на энтальпии образования, молярные теплоемкости, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия и их температурных зависимостей.

ББК 24.53

Рекомендовано к печати Ученым советом Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского

@ Ю. Б. Высоцкий, А. О. Васильев,
Е. А. Беляева, Э. Г. Эйлазян, 2009
@ Донецкий национальный университет
экономики и торговли имени
Михаила Туган-Барановского

ВВЕДЕНИЕ

В расчетах термодинамических характеристик молекул получили широкое распространение методы, основанные на использовании химического подобия веществ, в первую очередь различные аддитивные схемы, базирующиеся на применении фиксированных инкрементов, вносимых атомами, группам атомов и/или связям в энергетические параметры молекул и ассоциатов. Наличие взаимодействия между молекулярными фрагментами, на которые мысленно разбивается молекула в подобных расчетах, приводит к результатам, существенно ограничивающим область приложения этих подходов и, как следствие, к необходимости введения в аддитивные схемы дополнительных инкрементов, учитывающих данные взаимодействия. Увеличение глубины детализации и разработки аддитивно-групповых методов ведет, как правило, к необоснованной перенасыщенности схем эмпирическими параметрами, снижению прогностической ценности развиваемых подходов.

Квантово-химический анализ внутримолекулярных взаимодействий между фрагментами молекулы представляет собой достаточно актуальную и практически важную задачу, однако он не нашел еще широкого применения в силу трудоемкости расчетов и неоднозначности разбиения на фрагменты. Более того, такой подход приводит к отказу от аддитивных моделей и требует квантово-химического расчета каждой из рассматриваемых замещенных молекул.

В этой связи представляет интерес, сохранив преимущества аддитивных моделей, учитывать взаимодействия фрагментов молекулы в рамках простой квантово-химической модели, что может быть достигнуто заменой сложного пространственного взаимодействия атомов молекул локальным воздействием заместителя как целого по месту его присоединения.

В данной монографии мы предлагаем простую в вычислительном отношении схему расчета термодинамических параметров молекул, которая, сохраняя достоинства простейших аддитивных подходов, при минимуме используемых эмпирических параметров квантово-химически учитывает взаимодействия между атомами различных молекулярных фрагментов, достигая химической точности описания тепловых эффектов и констант равновесия, соизмеримой с результатами экспериментальных подходов.

При этом дано квантово-химическое обоснование и установлен вид регрессионных зависимостей, связывающих термодинамические характеристики замещенных систем с параметрами электронной структуры незамещенных молекул. Получены оценки параметров многофакторных двухпараметрических нелинейных регрессий, описывающих свойства возмущенных термодинамических систем. Разработана методика расчета температурной зависимости термодинамических параметров замещенных углеводородов по регрессионным моделям с переменными коэффициентами. На основе разработанного подхода рассчитаны и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными основные термодинамические параметры (энтальпия образования, энтропия, теплоемкость, энергия Гиббса образования, константа равновесия) более чем двухсот замещенных углеводородов в их стандартных состояниях, значительная часть этих данных отсутствует в справочной литературе.

Кроме того, в монографии рассматривается применение суперпозиционно-аддитивного подхода (развитого ранее для расчета физико-химических характеристик молекул и радикалов с сопряженными связями) для описания эффектов заместителей в химической термодинамике. В основе этого подхода лежит утверждение о том, что атомы в молекулах сохраняют свою индивидуальность и, следовательно, их свойства аддитивны и трансферабельны.

Полученные результаты позволяют углубить теоретические представления о взаимосвязи строения вещества и его свойств. Разработанная методика позволяет осуществлять практические расчеты

термодинамических характеристик замещенных органических соединений исходя из соответствующих значений параметров незамещенных углеводов. Найденные количественные закономерности могут служить основой целенаправленного синтеза новых веществ с заданными свойствами, а также при оптимизации режимов химических технологий.

1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Различные аддитивные схемы достаточно широко используются в расчетах тех или иных термодинамических параметров [1 - 54]. Причем авторы данных работ не ограничиваются только приведением расчетных формул с указанием возможной области их применения, но и проводят их детальный анализ. Ввиду такого многообразия работ по данной тематике интересен сравнительный анализ различных аддитивных схем, представленный в [1 - 8]. Ниже приведены его основные результаты.

Любая аддитивная схема основана на принципе аддитивности, который базируется на следующих положениях:

1. Значение физико-химического свойства целой молекулы может рассматриваться как сумма вкладов ее отдельных структурных составляющих;
2. вклады этих структурных составляющих трансферабельны, т.е. остаются постоянными в любых молекулах.

Физический смысл вкладам отдельных фрагментов не придается, они являются лишь расчетными величинами, но в сумме дают значение реального физического свойства. Любая молекула представляет собой систему разного рода атомов и связей, взаимодействующих между собой. В предположении строгой аддитивности параметры каждого структурного фрагмента остаются неизменными при переходе от одной молекулы к другой. Однако между группами атомов и атомами имеют место невалентные взаимодействия, которые приводят к изменению свойств атомов и связей и, как следствие, к появлению дополнительных вкладов в молекулярные величины. Следовательно, значение инкремента, приписываемое группе атомов или каждому атому, зависит не только от их природы, но и от взаимодействия с ближайшим окружением в молекуле. Это означает, что ни одно физико-химическое свойство не может быть описано строго

аддитивно, поэтому простые аддитивные схемы дают лишь грубое приближение. Чтобы снизить достаточно высокую ошибку описания, присущую простым аддитивным схемам, для вычисления различных термодинамических свойств были разработаны методы расчета по групповым инкрементам и введена классификация соответствующих типов связей.

Так как значения инкрементов определяются на основе экспериментальных данных ряда соединений, содержащих соответствующие фрагменты, все аддитивно-групповые методы расчета относятся к полуэмпирическим. С математической точки зрения проблема нахождения инкрементов некоторого свойства для набора фрагментов сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений [3]. Эта система в зависимости от числа уравнений и неизвестных может быть недоопределенной, определенной и переопределенной. Недоопределенные и определенные системы всегда совместны. Система имеет бесконечное множество решений, если она, недоопределена и для однозначного решения необходимы дополнительные экспериментальные данные по соединениям, содержащим рассматриваемые фрагменты. Если система определена, то имеется единственное решение при условии неравенства нулю главного определителя. Переопределенная система в общем случае несовместна. Это вытекает из приближенного представления физико-химического свойства в виде линейной функции параметров структурных составляющих и погрешностей измерений экспериментальных данных. Самый простой метод решения таких систем – это сведение их к определенной системе путем выделения подсистемы линейно независимых уравнений, количество которых равно рангу матрицы коэффициентов в исходной системе. Однако этот метод обладает рядом недостатков. К примеру, если выделение базисных уравнений возможно неоднозначно, то возникает проблема выбора оптимального решения. Кроме того, расчетные формулы будут содержать экспериментальные ошибки, происходящие из базисных уравнений, а увеличение числа фрагментов приведет к накоплению ошибок. Несмотря на это, подобный подход применяется довольно часто.

Другой путь решения переопределенной системы состоит в применении метода наименьших квадратов. В этом случае оценки неизвестных инкрементов проводятся по набору случайных величин - экспериментальных данных и поэтому тоже являются случайными. Нахождение оценок инкрементов и их достоверности в этом случае определяется методами математической статистики.

Таким образом, все аддитивные схемы задаются расчетной формулой и таблицей значений инкрементов для различных фрагментов. Многие из описанных в литературе конкретных полуэмпирических расчетных схем в значительной мере эквивалентны. В монографии [4] авторы выделяют два основных подхода в развитии расчетных схем: классификация структурных элементов в соответствии с закономерностями в геометрическом строении молекул и эквивалентность химических связей определяется валентным состоянием атомов, образующих данную связь. Так, первый из них предложен и развит Татевским с сотрудниками [9-12], а второй был наиболее полно развит Алленом [13] и Бернштейном [14]. В работе [15] показано, что эти оба подхода приводят к эквивалентным уравнениям для физико-химических свойств молекул при использовании эквивалентных классификаций взаимодействий и связей.

В монографии [1] приводится краткий исторический обзор аддитивных методов расчета термодинамических свойств соединений. В главе "Методы приближенного расчета термодинамических величин" авторы приводят краткое описание некоторых методов расчета теплоемкости, энтальпии образования и энтропии с учетом вкладов валентных связей. При рассмотрении различных методов расчета с учетом групповых вкладов особое внимание авторы обращают на роль углеводов при разработке аддитивно-групповых схем, отмечая, что данные для углеводов - это основа термодинамики органической химии.

В работе [2] В.А. Киреев выделяет три группы методов, разработанных различными авторами для получения расчетных значений

удовлетворительно описывающих эксперимент. В первую группу он относит методы, в которых инкременты приписываются определенным группам атомов или связей (методы Фраклина [16, 17], Ван-Кревелена и Чермина [18], Бенсона [19] и др.). Ко второй группе автор относит методы, в которых вводится классификация атомов и связей в зависимости от характера насыщения валентностей (методы Татевского и др. [9-12]). В методах третьей группы предполагается постоянство энергии химической связи между атомами одного вида, но вводятся дополнительные инкременты для учета взаимодействия связей (методы Аллена [13], Бернштейна [14], Скиннера [20] и др.).

Особую группу методов составляют метод Вайнера [21], метод Гриншильдса и Россини [22] и ряд других. Расчетные параметры в этих методах связаны с геометрическими параметрами молекул рассматриваемого соединения.

В методе Татевского, как уже было сказано выше, в основу классификации структурных элементов положены закономерности в геометрическом строении молекул. Несмотря на то, что для большинства соединений структурные данные отсутствуют, тем не менее, на основе общих закономерностей в геометрическом строении молекул можно провести классификацию структурных элементов с определенной степенью надежности. В этом методе в качестве структурных фрагментов выбираются атомы или связи с учетом их ближайшего окружения. В зависимости от степени учета окружения атомов метод допускает различные приближения: схемы по атомам без учета окружения, схемы по атомам с учетом первого, второго, третьего и т.д. окружения; схемы по связям без учета окружения и с учетом первого, второго и т.д. окружения. В работе [23] показано, что приближение с большим числом постоянных, т.е. более детальная классификация, дает более адекватную расчетную схему. Разумеется, это справедливо в тех случаях, когда число параметров расчетной формулы значительно меньше числа соединений с известными экспериментальными характеристиками. Поскольку

экспериментальные данные для большинства классов соединений либо отсутствуют, либо недостаточно точны, детальная разработка этой схемы не имеет большого практического значения, так как полученные в этих условиях постоянные детальной схемы будут обладать малой надежностью. Отметим, что при этом, схема по атомам с учетом первого окружения является наиболее оптимальной. Классификация по связям с учетом первого окружения практически использовалась пока только для алканов.

Метод Бенсона и Басса [24, 25] не смотря на то, что отличается от метода Татевского своими исходными посылаками, приводит по существу к тем же расчетным схемам. Метод Цана-Аллена-Скиннера [13, 20, 26-28] предполагает равенство вкладов, приходящихся на отдельные связи, но дополнительно учитывает эффекты взаимодействия между химически несвязанными атомами и возможность поворотной изомерии отдельных структурных фрагментов. В вычислительном отношении Схема Аллена-Скиннера довольно сложна, однако, является одной из наиболее теоретически обоснованных и точных схем.

В работах [3, 29] описан метод Лейдлера. Причем, по мнению авторов работы [3], классификация структурных элементов в методе Лейдлера [29] проведена не совсем последовательно. В алканах углеродные связи считаются эквивалентными, а связи С-Н классифицируются в зависимости от первого окружения атома углерода. Однако, в работе [2] указывается, что такая классификация вызвана стремлением получить упрощенную расчетную схему, поскольку при переходе к непредельным углеводородам и другим классам органических соединений более точные методы сильно усложняются. В работе [30] Ловеринг и Лейдлер показали, возможность применения схемы Лейдлера для соединений, содержащих серу и кислород.

В основе метода Бернштейна [14, 31, 32] лежит классификация парных взаимодействий атомов, разделенных не более чем двумя связями. Учет поворотной изомерии возможен введением дополнительных инкрементов.

Схема Платта [33, 34] учитывает не только взаимодействия ближайших связей, но и взаимодействия связей, разделенных двумя и более звеньями. При

этом, как показал Платт, введение квадратичных членов в расчетную формулу приводит к значительному улучшению адекватности схемы. Однако такое введение, на наш взгляд, является недостаточно обоснованным.

В методе Гриншильдса и Россини [22] используется эмпирическое уравнение, выражающее разность между значениями рассматриваемого свойства нормального алкана и его изомера. Параметры соответствующих уравнений определяют из структурных формул разветвленного и нормального алкана. Расчетная формула метода Гриншильдса и Россини по существу является модернизированной эмпирической формулой Вайнера [21], в которой дополнительно учитываются некоторые стерические эффекты углеродной цепи и ее разветвление. Схема Платта и схема Гриншильдса и Россини в отличие от схем Татевского и Цана-Аллена-Скиннера построены на эмпирической основе и не имеют общего характера.

К группе структурно-аддитивных методов относится метод Сейфера и Смоленского [35-37]. В основе схемы лежит учет парных взаимодействий связей, разделенных одним, двумя, тремя и более атомами углерода, которые, в отличие от схемы Плата, классифицируются дополнительно. Недостатком метода является очень большое число параметров.

В качестве иллюстрации приведем некоторые числовые данные сопоставления экспериментальных величин теплот атомизации с величинами, рассчитанными по схемам, описанным выше. Среднее отклонение рассчитанных теплот атомизации 37 алканов от соответствующих экспериментальных значений составляют: для схемы Лейдлера 4,98 кДж/моль, Цана-Аллена-Скиннера 0,79 кДж/моль, Татевского 0,84 кДж/моль, Платта 0,96 кДж/моль, Гриншильдса-Россини 1,26 кДж/моль [38].

Аддитивно-групповые методы применяются для расчета энтальпии атомизации, энтальпии образования, энтальпии сгорания, теплоемкости, энтропии, энергии Гиббса, молекулярного объема, диамагнитной восприимчивости (инкрементов Паскаля) и ряда других параметров.

Аналогичный подход позволяет проводить расчет векторных и тензорных величин, таких как дипольный момент и тензор поляризуемости [12, 39].

В данной работе мы, в основном, ограничиваемся схемами, которые описывают свойства органических веществ в состоянии идеального газа. Далее перейдем к более детальному анализу различных конкретных аддитивно-групповых схем расчета термодинамических свойств. В этих методах межмолекулярные силы не играют никакой роли. Для удобства сгруппируем расчетные аддитивные методы по описываемым термодинамическим свойствам. Отметим, что большинство аддитивных методов позволяет рассчитывать не одно какое-либо свойство, а несколько.

1.1. Молярная теплоемкость идеального газа

Имеется достаточно большое число термодинамических параметров и данных по колебательным и вращательным частотам в спектре молекулы, определенных в рамках калориметрических и спектральных методов. Это дает возможность рассчитывать теплоемкость молекул (C_p^0) теоретическими методами. Но в тоже время, в широком температурном диапазоне возникают сложности с отнесением рассчитанных частот, что привело к разработке более точных эмпирических аддитивно-групповых методов расчета теплоемкости.

Андерсон, Байер и Ватсон [8, 41] разработали аддитивно-групповой метод расчета теплоемкости как функции температуры для различных органических соединений по соответствующим групповым инкрементам с детализированной разработкой системы инкрементов.

В работе [42] Соудерс, Мэтьюз и Хард применили метод групповых инкрементов для расчета вибрационных составляющих теплоемкости, а также составляющих, обусловленных внутренним вращением. Этот метод применим для определения теплоемкости углеводородов в состоянии идеального газа, и был широко использован для вычисления термодинамических свойств углеводородов при составлении справочника [1].

В основе метода Тинха, Дгорана и Рэмелхо для расчета теплоемкости углеводородов лежит уравнение [43]:

$$C_p^0 = \sum n_i (A_1 + B_1 e^{-\frac{C_1}{T^{n_1}}} - B_2 e^{-\frac{C_2}{T^{n_2}}}) \quad (1.1)$$

В соответствующих таблицах даны значения констант A_1 , B_1 , C_1 , n_1 , B_2 , C_2 , n_2 для большого числа групп углеводородов. Функция, зависящая от температуры, определяется для каждой i -й группы, затем результаты суммируются. Сопоставление расчетных значений C_p^0 с соответствующими экспериментальными данными для 42 углеводородов показали, что погрешность составляет не более 0,5 % [43].

Метод Рихани и Дорэсвейми основан на использовании разложения теплоемкости в ряд по степеням температуры:

$$C_p^0 = \sum_i n_i a_i + \sum_i n_i b_i T + \sum_i n_i c_i T^2 + \sum_i n_i d_i T^3 \quad (1.2)$$

где n_i - число групп типа i , параметры a_i , b_i , c_i , d_i определяют по соответствующим таблицам. Данный метод может быть применим для большинства органических веществ за некоторым исключением (например, замещенные углеводороды ацетиленового ряда). Как правило, погрешность метода составляет менее 2-3 % [44].

Бенсон и Басс [24] предложили систему групповых инкрементов для расчета свойств различных органических соединений при 298,15 К в состоянии идеального газа. Кроме углеводородов система инкрементов охватывает различные классы соединений, содержащих кислород, азот, серу и галогены. В обзорной статье [19] и книге [25] дано подробное описание метода. Подготовка обширной таблицы инкрементов еще не завершена. Как отмечают авторы, при корректном использовании, этот метод точен для широкого круга веществ, его погрешность составляет менее 1 %.

В монографиях [6, 7] проведена сравнительная характеристика некоторых методов расчета теплоемкости из рассмотренных выше. Так, метод Соудерса, Мэтьюза и Харда [42] является наиболее точным для углеводородов. Проверка, показала, что для 17 углеводородов в 68 точках

средняя погрешность составляет 0,9 %. Однако необходимость интерполяции значений C_p^0 по температуре является недостатком метода. Метод Рихани-Дорэсвейми [44] пригоден для самых разнообразных соединений и особенно удобен для расчетов температурных зависимостей теплоемкости. Однако при низких температурах в общем случае этот метод менее точен, чем метод Бенсона. Для 16 углеводородов в 64 точках в диапазоне температур 298-1000 К проверка показала среднюю ошибку 1,2 %. Для соединений других классов (не углеводородов), проверка метода (18 органических соединений в 54 точках) показала, что средняя ошибка описания около 4 %. Температурный диапазон использования метода, как указывают авторы, составляет 300÷1500 К, однако при высоких температурах органические вещества нестабильны и, потому, расчеты в верхнем диапазоне температур носят достаточно умозрительный характер. Метод Андерсена, Байера и Ватсона [41] для углеводородов имеет погрешность порядка 3,1 %, а в общем случае для органических соединений дает погрешность в среднем 5,8 %. Метод расчета по составляющим связей хотя прост в применении, обладает низкой точностью, и, кроме того, его использование ограничивается лишь температурой 298 К. Наиболее точным и универсальным для расчета теплоемкости является метод Бенсона [19, 25], хотя для углеводородов метод Тинха и др. [43] дает сравнимые результаты. При расчете по схеме Бенсона среднее отклонение от экспериментальных данных для теплоемкости в интервале температур до 1500 К составляет порядка 2,1 Дж/мольК.

1.2. Стандартная энтальпия образования

Все методы определения теплот образования органических соединений можно разделить на три основные группы: корреляционные, использующие энергии связей; аддитивно-групповые и косвенные, основанные на балансе теплот сгорания и потреблении кислорода. Каждый метод имеет свои

достоинства и недостатки, которые обуславливают его применимость в том или ином случае.

Численное значение изменения энтальпии при образовании химического соединения из элементов ΔH_f^0 связано с числом и типом валентных связей, образующихся или разрушающихся при синтезе соединения. Рассматривая известные значения ΔH_f^0 для различных соединений, можно составить таблицу энергий связей. Существует целый ряд таких таблиц, однако значения энергий связей в этих таблицах отличаются друг от друга, так как различные авторы используют разные значения теплоты сублимации углерода. Следует отметить, во многих таблицах отсутствует указания температурного интервала и чаще всего приводимые значения относятся либо к 0 К, либо к 298,15 К. Необходимость алгебраического сложения при расчете больших положительных и отрицательных значений ΔH_f^0 , приводит к возникновению высоких погрешностей результата. Критически пересмотрев аддитивные методы определения энтальпии образования по энергиям связей, Россини [45] и Сворк [46] отмечают, что в них не учтен целый ряд составляющих энергии, кроме того, необходимо учитывать взаимодействия между соседними атомами и принимать во внимание их пространственное расположение в сложных молекулах. Путем дополнительного учета взаимодействий соседних атомов, а также менее значимых эффектов "треугольных" взаимодействий и эффектов искривления углеводородной цепи Алленом [27] и Скиннером [20] было достигнуто значительное повышение точности метода. Таким образом, для корректного использования этого метода необходимо обращаться к трехмерной модели молекулы. Метод применим для классов веществ, характеризующихся достаточно большим количеством экспериментальных данных. Но в случае наличия экспериментальных данных нет необходимости проводить расчет по аддитивным схемам. В настоящее время теоретически возможен расчет ΔH_f^0 только для самых простых молекул, а для сложных термодинамические данные по теплотам образования служат исходной информацией для расчета энергий связей и являются более точными.

По экспериментальным данным для углеводородов в газообразном состоянии Франклин [17] разработал систему инкрементов, относящихся к различным группам атомов с учетом структурных особенностей молекулы. Также им были получены инкременты для ряда функциональных групп, содержащих атомы кислорода, азота, серы и галогенов.

Для описания энтальпии образования Верма и Дорэсвейми [47] предложили простое выражение:

$$\Delta H_f^0 = A + VT, \quad (1.3)$$

где А и В - суммы групповых составляющих, значения которых приводятся в соответствующих таблицах. Для достижения большей точности значения составляющих даются для двух температурных интервалов: 300÷850 К и 850÷1500 К, однако метод непригоден для соединений с сопряженными связями, сложных эфиров и ангидридов.

Средняя ошибка значений энтальпии образования при температуре 298,15 К, определенных методом Франклина [17] или Вермы-Дорэсвейми [47], как правило, не более чем 20 кДж/моль.

Аналогично методу для определения теплоемкости, Соудерс, Мэтьюз и Хард [42] разработали аддитивно-групповой метод расчета энтальпии образования для углеводородов. Кроме групповых составляющих ΔH_f^0 при 298,15 К в расчетную формулу входят поправки, учитывающие окружение и сопряжение. Расчет значений энтальпии образования для 19 углеводородов показал, что при температуре 298,15 К погрешность метода составляет в среднем 1 кДж/моль [6].

В основе метода Андерсона, Байера и Ватсона [41] лежит предположение, что соединение состоит из основной группы, тогда как более сложные молекулы получаются путем замещения ее атомов другими группами. В таблице метода представлены такие основные группы: метан, циклопентан, бензол, нафталин, метиламин, этиловый эфир и т.д. Метод применим почти для всех типов соединений. При 298 К значения ΔH_f^0 ,

рассчитанные по этому методу, отличаются от экспериментальных в среднем не более, чем на 20 кДж/моль.

Метод В.М. Татевского позволяет проводить расчет теплот образования из простых веществ и из свободных атомов и теплот сгорания при 298 К для различных классов углеводородов, в том числе с сопряженными связями [9, 10, 49]. Автор отмечает, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Сейфер и Смоленский [35-37] предлагают три возможные формы расчета энтальпии образования при 298 К, которые соответствуют трем степеням приближения. Для каждого приближения строится своя система инкрементов, отвечающих взаимодействию различных связей между атомами углерода. Система инкрементов первого приближения описывает взаимодействие только между двумя смежными связями, однако учитывается влияние различий состояний атома углерода, которому принадлежат эти связи. В этом случае система состоит из трех инкрементов. Во втором приближении построение системы инкрементов происходит с учетом взаимного влияния связей, расположенных через два атома углерода. В этом случае система инкрементов состоит из девяти слагаемых и данное приближение отвечает методу Татевского [9-12]. Третье приближение учитывает влияние и следующего слоя связей, в этом случае число инкрементов равно 27. На основе литературных данных после упрощающих допущений для расчета $\Delta H_f^0_{298}$ различных алканов Сейфер и Смоленский предложили систему из 19 инкрементов, отвечающих третьему приближению [36]. Проверка метода для 39 алканов показала, что в газообразном состоянии средняя ошибка около 0,6 кДж/моль.

Описанный выше в общем случае метод Гриншильдса и Россини, был применен [10, 14] для расчета теплоты образования $\Delta H_f^0_{298}$. Численные значения коэффициентов расчетной формулы были получены методом наименьших квадратов на основе большого числа экспериментальных данных $\Delta H_f^0_{298}$ для различных алканов. Результаты расчета $\Delta H_f^0_{298}$ в газообразном состоянии изомерных нонанов по методу Татевского и по методу Гриншильдса и Россини

были сопоставлены [10, 14]. Отметим, что оба метода расчета дают хорошо согласующиеся результаты. Хендрик [49] проанализировал все имеющиеся методики расчета энтальпии образования и сделал вывод, что в применении к сложным органическим соединениям все они не обладают достаточной степенью надежности. Он предложил сравнительно простой метод расчета теплот сгорания для органических соединений многих классов. В основе метода лежит предположение, что теплота сгорания является линейной функцией X, называемой мольным кислородным балансом:

$$-\Delta H_c = \sum a + x \sum b \quad (14)$$

Величины a и b для большого числа структурных групп получены на основе экспериментальных данных и затабулированы. Хендрик не указывает температурный уровень, однако, предполагается, что получаемые значения ΔH_c соответствуют температуре 298 К. По теплоте сгорания на основе термохимического уравнения вычисляется энтальпия образования. Методика расчета сопровождается инструкцией, в которой семь дополнительных правил регламентируют все этапы проведения расчетов. Применение этого метода к очень сложным молекулам требует тщательного изучения их пространственной структуры. По данным Хендрика, точность метода составляет примерно 2%, и из 1500 исследованных веществ только для 40 отклонения составляли более 4 %.

Метод групповых составляющих Бенсона и др. [19] для расчета ΔH_f^0 аналогичен методу для расчета C_p^0 . Он применим для самого широкого круга соединений и его погрешность составляет около 4 кДж/моль.

Из всех аддитивно-групповых методов расчета ΔH_f^0 в настоящее время наиболее точным и наиболее универсальным является метод Бенсона. В монографии [6] приведены числовые данные, характеризующие точность некоторых методов расчета $\Delta H_f^0_{298}$ (n - число соединений, Δ [кДж/моль] - средняя разность расчетных и экспериментальных значений $\Delta H_f^0_{298}$). Метод энергий связей: n=38, $\Delta=16,3$; Франклина: n=33, $\Delta=9,6$; Андерсона, Байера и Ватсона: n= 37, $\Delta=11,3$; Соудерса, Мэтьюза и Харда: n=19, $\Delta=0,96$; Вермы, Дорэсвейми: n=39, $\Delta=16,1$.

1.3. Энтропия идеального газа

При теоретическом расчете абсолютных значений энтропии широко применяются два основных метода. Для газообразной и конденсированных фаз применяется метод, основанный на связи энтропии и теплоемкости. При расчете значений энтропии вещества как функции температуры необходимо проинтегрировать температурную зависимость теплоемкости от 0 К до требуемой температуры. Для газообразных веществ применяется метод, основанный на спектроскопических данных. Он чаще всего используется для простых молекул, где отсутствует внутреннее вращение. Для таких систем можно однозначно провести отнесение частот. В случае молекул со сложным строением надежность спектроскопического метода за счет неопределенности в исходных величинах значительно понижается.

Для определения энтропии органических соединений успешно применяется метод расчета по групповым инкрементам. При этом обычно необходимо делать поправки на симметрию молекулы, причем, применяя тот или иной метод необходимо уточнить, каким образом в нем определяется число симметрии. Если молекула содержит один или несколько асимметричных атомов углерода, т.е. имеет оптические изомеры, то дополнительно вводится еще поправка на оптическую изомерию.

Предложено много аддитивных методов расчета энтропии и в том числе построенные по тем же принципам, что и рассмотренные выше методы, предназначенные для расчета других термодинамических величин. В монографии [7] дано сравнение значений S_{298}^0 , рассчитанных тремя различными методами, с экспериментальными данными. Среднее отклонение в методе составляющих связей при расчете S_{298}^0 для 21 соединения составляет 26,9 Дж/моль·К; в методе Бенсона для 25 соединений $\Delta=3,39$ Дж/моль·К; в методе Андерсона-Байера-Ватсона для 19 соединений $\Delta=14,98$ Дж/моль·К. Отклонение между экспериментальными данными и расчетными значениями чаще всего не

превосходят 2 Дж/моль·К. При использовании метода составляющих связей полученные отклонения, характеризуются большим разбросом. Метод Андерсона-Байера-Ватсона дает более стабильные результаты и более удобен тем, что не требуется вводить поправки на симметрию и оптическую изомерию.

Использование метода расчета S^0 , предложенного Рихани и Дорэсвейми [44], достаточно спорно, так как в нем поправки на симметрию и оптическую изомерию умножаются на температуру, что делает их размерно несогласованными.

Инкрементный метод расчета Ю.П. Маслова и П.Г. Маслова [50-53] назван ими аддитивно-статистическим. Хотя этот метод описан только для газообразного состояния веществ, не исключена возможность применения его и для других состояний. Связь между спектрами соединений подобных между собой дает возможность с помощью простой расчетной схемы определять составляющие энтропии по их соответствующим значениям для других соединений. В расчетные формулы метода входят поправки на молекулярный вес, число симметрии молекул и момент инерции. Нужно отметить, что введение поправок в некоторых случаях не играет существенной роли, а иногда несколько увеличивает отклонения результатов расчета от опытных данных. В качестве примеров расчета энтропии авторы приводят значения для различных галогензамещенных метана при разных температурах с хорошим соответствием результатов экспериментальным данным, однако указывают, что производные метана, которые содержат водород, часто показывают при расчетах большие отклонения.

1.4. Стандартная энергия образования Гиббса и константа равновесия

Чаще всего для расчета энергии образования Гиббса отдельно определяются ΔH_f^0 и ΔS_f^0 одним из описанных выше методов, а ΔG_f^0 вычисляется на основе соотношения, связывающего эти величины. Для прямого расчета ΔG_f^0 предложено не так много методов. Одним из них является метод Ван-Кревелена и Чермина [18]. Энергия образования Гиббса представляется в виде линейной функции температуры:

$$\Delta G_f^0 = A + BT \quad (1.5)$$

Константы уравнения А и В являются аддитивными функциями атомных групп, которые входят в состав молекулы. В таблицах групповые инкременты коэффициентов А и В приводятся для двух участков температуры от 298 до 600 К и от 600 до 1500 К, так как одной линейной функцией не достаточно для описания всего температурного интервала. К расчетным значениям В необходимо вводить поправки на симметрию и оптическую изомерию. И хотя метод Ван-Кревелена и Чермина удобен на практике, точность получаемых результатов зависит от типа соединения. Как правило, отклонение величины ΔG_f^0 от экспериментальных составляет не более 20 кДж/моль.

Проведя сравнительный анализ различных методов расчета ΔG_f^0 , можно сделать ряд выводов. Для углеводородов наиболее точным является метод Соудерса, Мэтьюза и Харда, погрешность метода не превышает 2 кДж/моль. Для других классов соединений (не углеводородов) сравнимые результаты дают методы Ван-Кревелена и Чермина и Андерсена-Байера-Ватсона, отклонение расчетных и экспериментальных значений не превосходит 20 кДж/моль. Для расчетов ΔG_f^0 по методу Андерсена-Байера-Ватсона необходимо знать энтропии образования элементов и ΔH_f^0 , S_f^0 , но, в отличие от метода Ван-Кревелена и Чермина, метод не требует введения поправок на симметрию и оптическую изомерию. Преимущество метода Ван-Кревелена и Чермина в том, что результаты расчета непосредственно выражаются в виде температурной зависимости энергии Гиббса рассматриваемой молекулы.

Косвенным образом константы равновесия реакций образования могут быть получены по значениям энергии образования Гиббса, рассчитанным одним из аддитивно-групповых методов. Следует учесть, что в силу экспоненциального характера связи между этими величинами константа равновесия очень чувствительна к точности вычисления ΔG_f^0 .

В работе [54] Ремоло Циола был предложен аддитивно-групповой метод прямого расчета $\lg K_f$ для органических соединений. Для 23 структурных групп углеводородов и 25 структурных групп, содержащих атомы кислорода, азота, серы

или галогенов, для температур 300, 400, 500 и 1000 К была получена система инкрементов. Метод предназначен для расчета констант равновесия химических реакций на основе инкрементов с учетом некоторых поправок и изменения чисел симметрии компонентов реакции. Следует отметить, что погрешность результатов, получаемых с помощью этого метода, может быть значительной.

2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ

При построении физической модели описания термодинамических характеристик основными критериями являются: простота модели, точность описания экспериментальных данных, широкий круг описываемых свойств и классов соединений, т.е. прогностическая ценность, явный физический смысл коэффициентов и параметров модели. Первому критерию удовлетворяют аддитивные схемы. Как правило, такие схемы не описывают разнообразные свойства или параметры, работают с небольшим классом веществ в небольшом температурном диапазоне, практически не учитывают взаимодействия между фрагментами молекулы. Учет взаимодействия между фрагментами молекул, попытка расширить круг описываемых свойств, приводит к усложнению аддитивных схем, усложнению вычислений параметров моделей, потере явного физического смысла коэффициентов. Использование сложных схем описания термодинамических свойств на основе эмпирических коэффициентов и параметров позволяет достичь хорошей точности описания эксперимента, но не удовлетворяют остальным критериям построения физической модели и, обычно, приводит к длительным трудоемким вычислениям. Важным шагом в построении физической модели является выбор основных параметров модели. Удачный выбор позволяет моделировать как различные свойства веществ, так и зависимости этих свойств от различных факторов (например, от температуры) на основе одних и тех же параметров, что позволяет выявить связь между различными физико-химическими характеристиками. В качестве основных

параметров модели для описания термодинамических свойств замещенных углеводородов используются заряд атома и его самополяризуемость. Заряды и поляризуемости атомов, на наш взгляд, являются одними из наиболее перспективных параметров квантово-химических моделей. В рассматриваемых системах эти параметры атомов не зависят от температуры.

Величины зарядов, вычисленные в рамках различных полуэмпирических методов различны. Поэтому имеет смысл провести соответствующие квантово-химические расчеты методами MINDO/3, AM1, MNDO, PM3. На их основе рассчитать термодинамические параметры замещенных систем и сопоставить результатов расчетов с экспериментальными параметрами. Это позволит выявить наиболее оптимальный полу эмпирический метод для проведения подобных расчетов.

2.1. Само- и взаимные поляризуемости углеводородов

Анализ распределения электронной плотности как в ненасыщенных так и в насыщенных молекулах и описание влияния внешних возмущений на заряды на атомах является одним из важнейших вопросов прикладной квантовой химии, поскольку с этими величинами прямо или опосредовано связаны реакционная способность молекул и некоторые их физико-химические свойства (см. например [64-66, 92-94] и др). Впервые введенные Лонге-Хиггинсом взаимные поляризуемости атом-атом и атом-связь эффективно использовались в рамках статической модели реакционной способности ароматических соединений [64-66, 92-95], через них выражаются электрические поляризуемости [96], с их помощью описывалось влияние заместителей на различные физико-химические характеристики сопряженных систем [55, 56, 60, 97, 96]. Вместе с тем применение аппарата теории возмущений для указанных выше целей в основном ограничивалось рамками π -электронного приближения. Само- и взаимные поляризуемости для насыщенных систем практически не рассчитывались и не использовались как в теоретических, так и в прикладных целях. Среди работ,

посвященных применению теории возмущений к изучению закономерностей распределения электронной плотности в насыщенных молекулах, следует отметить статьи [99, 100], в которых, в частности, теоретически изучено затухание индукционного эффекта (самополяризуемостей атом-атом) в молекулах алканов, хотя практически приложения эти работы не нашли.

В табл. 2.1. приведены зарядовые распределения на атомах углеводородов различной химической природы. Нумерация атомов не отвечает номенклатуре ИЮПАК, а введена для удобства обсуждения. Первый номер соответствует замещаемому атому водорода. Расчет в рамках всевалентных методов производился самосогласованием по энергии с полной оптимизацией всех параметров по Давидону-Флетчеру-Пауэллу [101, 102].

Результаты расчета геометрических и энергетических характеристик исследуемых углеводородов не только в целом хорошо согласуются с экспериментом [1, 103-105], но и отвечают результатам, полученным методом МЧПДП/3 другими авторами [104, 106].

Расчеты само- и взаимных поляризуемостей атом-атом проводились методом конечных возмущений, для чего была написана специальная приставка к программе МЧПДП/3 для введения заданного диагонального возмущения в матрицу одноэлектронных интегралов (к процедуре MINDO программы МЧПДП/3). Поскольку по определению само- и взаимные поляризуемости атом-атом являются вторыми производными от энергии молекулы или первыми производными от зарядов молекулы по α_i (аналогично для гиперполяризуемостей):

$$\pi_{ik} = \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} = \frac{\partial q_i}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial q_k}{\partial \alpha_i} \quad (2.1)$$

$$\pi_{ijk} = \frac{\partial^3 E}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j \partial \alpha_k} = \frac{\partial^2 q_k}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \quad (2.2)$$

то они могут быть найдены методами численного дифференцирования, например, по методу Рунге или методом разделенных разностей [70, 71]. Так как в качестве возмущений диагональных матричных элементов выбраны значения $0, \pm 0,5, \pm 1,0$

эВ, то для нахождения величин π_{ik} , представленных в табл. 2.1., использовались формулы для сеток из трех точек:

$$\pi_{ik}(0) = \frac{1}{2} [q_k(1) - q_k(-1)] = q_k(0,5) - q_k(-0,5) \quad (2.3)$$

$$\pi_{iik}(0) = [q_k(1) - 2q_k(0) + q_k(-1)] = 4[q_k(0,5) - 2q_k(0) + q_k(-0,5)] \quad (2.4)$$

и сетки из пяти точек

$$\pi_{ik}(0) = \frac{1}{6} [q_k(-1) - 8q_k(-0,5) + 8q_k(0,5) - q_k(1)] \quad (2.5)$$

$$\pi_{iik}(0) = \frac{1}{3} [-q_k(-1) + 16q_k(-0,5) - 3q_k(0) + 16q_k(0,5) - q_k(1)] \quad (2.6)$$

Апостериорную оценку точности вычисления по формулам (2.3) и (2.4) можно найти по первой формуле Рунге [70]. Так, для сетки - 1,0; 0; 1,0 имеем:

$$\delta\pi_{ik}(0) = \frac{2}{3} [q_k(-1) - 2q_k(-0,5) + 2q_k(0,5) - q_k(1)] \quad (2.7)$$

$$\delta\pi_{iik}(0) = \frac{4}{3} [-q_k(-1) + 4q_k(-0,5) - 6q_k(0) + 4q_k(0,5) - q_k(1)] \quad (2.8)$$

Таблица 2.1. Остаточные заряды q и самополяризуемости π_{ii} замещаемого атома водорода в незамещенных молекулах углеводородов

Метод	AM1		MNDO		PM3		MINDO/3	
	$q, 10^{-2}$	$\pi_{ii}, 10^{-4}$						
C ₂ H ₂	21,81	3,81	15,46	3,63	19,33	3,93	11,12	3,64
C ₂ H ₄	10,9	5,07	3,99	4,95	7,63	5,32	0,82	4,35
C ₆ H ₆	13,01	4,61	5,93	4,38	10,21	4,75	-0,73	4,45
CH ₄	6,65	4,90	-1,76	4,67	2,76	5,08	-0,96	4,21
C ₂ H ₆	7,06	4,99	-0,56	4,74	3,51	5,15	-2,54	4,41
C ₃ H ₈ -1	7,16	5,00	-0,57	4,74	3,75	5,14	-2,61	4,43
C ₃ H ₈ -2	7,64	5,09	0,46	4,81	4,57	5,20	-3,93	4,61
C ₄ H ₁₀ -1	7,15	5,00	-0,55	4,73	3,74	5,14	-2,58	4,43
C ₄ H ₁₀ -2	7,75	5,08	0,43	4,82	4,83	5,19	-4,06	4,63
C ₅ H ₁₂ -1	7,17	5,00	-0,55	4,73	3,76	5,13	-2,58	4,43
C ₅ H ₁₂ -2	7,74	5,09	0,45	4,82	4,81	5,19	-4,03	4,63
C ₆ H ₁₄ -1	7,17	4,99	-0,54	4,73	3,76	5,14	-2,57	4,43
C ₆ H ₁₄ -2	7,76	5,08	0,45	4,81	4,83	5,19	-4,02	4,64
C ₇ H ₁₆ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,76	5,13	-2,57	4,43
C ₇ H ₁₆ -2	7,76	5,08	0,45	4,82	4,83	5,19	-4,02	4,64
C ₈ H ₁₈ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,76	5,13	-2,57	4,43
C ₈ H ₁₈ -2	7,76	5,08	0,45	4,82	4,84	5,19	-4,01	4,64

C ₉ H ₂₀ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,76	5,13	-2,57	4,43
C ₉ H ₂₀ -2	7,76	5,09	0,45	4,82	4,84	5,19	-4,01	4,64
C ₁₀ H ₂₂ -1	7,17	4,99	-0,54	4,73	3,76	5,14	-2,57	4,42
C ₁₀ H ₂₂ -2	7,76	5,08	0,45	4,82	4,84	5,19	-4,01	4,64
C ₁₁ H ₂₄ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,77	5,13	-2,57	4,43
C ₁₁ H ₂₄ -2	7,76	5,08	0,45	4,82	4,84	5,19	-4,01	4,63
C ₁₂ H ₂₆ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,77	5,13	-2,56	4,45
C ₁₂ H ₂₆ -2	7,76	5,08	0,45	4,82	4,84	5,19	-4,01	4,64
C ₁₃ H ₂₈ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,77	5,14	-2,57	4,44
C ₁₃ H ₂₈ -2	7,76	5,08	0,45	4,81	4,84	5,19	-4,01	4,64
C ₁₄ H ₃₀ -1	7,17	5,00	-0,54	4,73	3,77	5,14	-2,56	4,44
C ₁₄ H ₃₀ -2	7,76	5,08	0,45	4,82	4,84	5,19	-4,01	4,64
C ₁₅ H ₃₂ -1	7,17	5,00	-0,55	4,73	3,77	5,14	-2,57	4,43
C ₁₅ H ₃₂ -2	7,76	5,08	0,45	4,81	4,84	5,19	-4,01	4,64

Аналогичные формулы могут быть получены и для точек отличных от нуля, но они менее точны. Из анализа данных расчетов следует, что как и в π -электронном приближении [65] все самополяризуемости атом-атом всех рассмотренных углеводородов отрицательны (в единицах СИ). Как видно из представленных данных минимальные значения π_{ii} отвечают атому водорода, связанному с ацетиленовым атомом углерода, а максимальные - атомам водорода, присоединенным к центральным углеродным атомам в молекулах бутадиена, пропана и бутана.

Сопоставляя данные настоящего расчета с расчетом, сделанным в π -электронном приближении (см. например [107]) для бензола и нафталина, видим, что результаты качественно совпадают (для бензола в π -электронном приближении $\pi_{11}=0,1201$ эВ⁻¹, а для нафталина $\pi_{11}=0,1283$ эВ⁻¹, $\pi_{22}=0,1207$ эВ⁻¹ (сравним с данными табл. 2.1.) и, как следствие, согласуется с экспериментальными данными по электрофильному ароматическому замещению этих молекул. Согласуется с опытом также и тот факт, что самополяризуемости и остаточные заряды на атомах водорода, присоединенных к первичным атомам углерода алканов меньше по модулю, чем у атомов водорода, присоединенных ко вторичным, что должно иметь следствие повышенную реакционную способность в реакциях замещения этих атомов.

В табл. 2.1. приведены значения поляризуемостей, рассчитанные по сетке из пяти точек: -1,0; -0,5; 0; 0,5 и 1,0, они практически совпадают с результатами расчетов по сетке из трех точек, что проверено на молекулах метана и ацетилена ($\pi_{ii}(0)=8,135 \cdot 10^{-2} \text{ В}^{-1}$ и $7,022 \cdot 10^{-2} \text{ В}^{-1}$ соответственно). Действительно, оценка погрешности по формуле (2.7) показывает, что в этом случае $\pi_{ii}(0)$ в табл. 2.1. описывается с точностью $2 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-5} \text{ В}^{-1}$ соответственно.

Поскольку точность вычисления π_{ik} достаточно высока, можно исследовать зависимость $\pi_{ik}(\alpha)$. Расчет показывает, что во всех рассмотренных случаях с ростом α поляризуемость по модулю монотонно убывает. Скорость убывания определяется гиперполяризуемостью (2.2), расчет которой по (2.4) показывает, что для ацетилена, метилацетилена, метана, этана она практически не зависит от места замещения, меняясь в интервале $(23 \div 28) \cdot 10^{-4} \text{ В}^{-2}$, а для этилена, бутадиена, нафталина в интервале $(33 \div 37) \cdot 10^{-4}$. Как видно из приведенных данных самополяризуемости слабо зависят от $\Delta\alpha$.

Анализ взаимных поляризуемостей атом-атом показывает, что во всех рассмотренных случаях, несмотря на нарушение в методе MINDO/3 альтернантной симметрии, наблюдается альтернирование знаков π_{ik} в зависимости от четности числа атомов, соединяющих атомы i и k . Это согласуется с результатами работы [99], в которой обнаружено альтернирование знаков зарядов на атомах молекул алканов, рассчитанных методом MINDO/3. Как показывает анализ модулей $|\pi_{ik}|$, оно может быть описано экспоненциальной зависимостью типа $|\pi_{ik}| = be^{-an}$, где n - число связей, разделяющих атомы i и k . В случае, когда одному значению i при фиксированном n соответствовали несколько атомов k , значения $|\pi_{ik}|$ усреднялись. Для всех рассмотренных случаев коэффициент корреляции регрессии $\ln|\pi_{ik}| = \ln b - an$ выше 0,9. Отметим, что угловые коэффициенты этих регрессионных зависимостей существенно различны для разных классов углеводородов, тогда как коэффициенты b более близки. Так для алканов $a=1,27 \pm 0,08$; $b=0,21 \pm 0,05$ для бензоидных углеводородов $a=0,86 \pm 0,10$; $b=0,15 \pm 0,05$, для ненасыщенных ациклических углеводородов (этилен, бутадиен) $a=1,13 \pm 0,03$; $b=0,22 \pm 0,04$. Как и следовало ожидать, наиболее резко спадают

индукционные эффекты в случае алканов, а менее всего в случае бензоидных ароматических углеводородов. Отметим, что во всех случаях взаимная поляризуемость возмущаемого атома водорода с соседним атомом углерода больше по модулю, чем самополяризуемость.

2.2. Описание термодинамических свойств углеводородов при нормальных условиях в состоянии идеального газа

При описании свойств органических соединений на основе принципа аддитивности возникает вопрос об учете взаимодействия фрагментов, на которые разбивается рассматриваемая молекула. Обычно это взаимодействие учитывается введением дополнительных инкрементов, число которых зависит от сложности молекулы и от требуемой точности описания термодинамических свойств. В настоящей работе учет подобного взаимодействия осуществляется на основе квантово-химической модели описания влияния заместителей на физико-химические характеристики молекул, базирующейся на связанном варианте теории возмущений.

Предпосылкой применения теории возмущений для описания воздействия заместителя на субстрат является то обстоятельство, что энергия взаимодействия между фрагментами молекулы существенно меньше ее полной энергии. Отметим, что в π -электронном приближении подобный подход к описанию влияния заместителей на различные физико-химические характеристики был развит и широко апробирован ранее [55-60].

По аналогии с π -электронным приближением введение в молекулу заместителя моделируется изменением лишь эффективной электроотрицательности замещаемого атома водорода, что отвечает следующей добавке к матрице одноэлектронной части гамильтониана:

$$(H_i^1)_{pq} = \delta_{pq} \delta_{pi} A_R \quad (2.9)$$

Здесь единственный отличный от нуля матричный элемент, отвечающий s -орбитам замещаемого атома водорода, равный A_R , характеризующий

заместитель, не зависит от замещаемого субстрата и места замещения. Рассматривая матрицу (2.9) как малое возмущение можно выразить физико-химические характеристики замещенных молекул через параметры электронной структуры незамещенных систем. Тогда, поправка к матрице плотности Y^1 , обусловленная этим возмущением может быть найдена из решения уравнения Местечкина [61]:

$$NY^1 + Y^1N - G(Y^1) + Y^0G(Y^1)Y^0 = H^1 - Y^0H^1Y^0 \quad (2.10)$$

где $N = F^0Y^0$, Y^0 - матрица плотности невозмущенной задачи, являющаяся решением уравнений Хартри-Фока:

$$F^0Y^0 = Y^0F^0, (Y^0)^2 = 1 \quad (2.11)$$

Здесь $F^0 = H^0 + G(Y^0)$ матрица оператора Фока, H^0 - матрица одноэлектронных интегралов, а:

$$(G(A))_{pq} = \Gamma_{pq}A_{pq} - 2\delta_{pq} \sum \Gamma_{ps}Y_{ss} \quad (2.12)$$

супероператор, учитывающий межэлектронное взаимодействие.

Уравнение (2.10) отвечает связанному варианту теории возмущений, эквивалентному методу конечных возмущений, который и будет использован в дальнейшем. Поправка к энергии в первом и втором порядках теории возмущений выражается формулой [61]:

$$E = E^0 + \text{Sp}Y^0H^1 + 1/2 \text{Sp}Y^1H^1 \quad (2.13)$$

С учетом того, что H^1 имеет единственный отличный от нуля диагональный элемент, диагональные элементы матрицы Y^0 - это остаточные π -электронные заряды q_i , а диагональные элементы матрицы Y^1 есть само- и взаимные поляризуемости атом-атом π_{ik} , выражение (2.13) перейдет в:

$$E = E^0 + q_i A_R + 1/2 \pi_{ii} A_R^2 \quad (2.14)$$

Эта формула во всевалентных методах является аналогом формулы Коулсона и Лонге-Хиггинса о разложении полной π -энергии молекулы по степеням малого возмущения [62, 63]. Ограничиваясь k -тым порядком теории возмущений можно получить формулу для энергии молекулы, аналогичную формуле (2.14), а энтальпию образования замещенной молекулы представить в виде:

$$-\Delta H_f^{(R)} = -\Delta H_f^{(0)} + \sum_{\mu=1}^k A_R^\mu X_\mu + B_R \quad (2.15)$$

Здесь $\Delta H_f^{(R)}$ и $\Delta H_f^{(0)}$ энтальпии образования соответственно замещенной и незамещенной молекул. A_R и B_R - константы заместителя, X_μ - параметры электронной структуры незамещенной молекулы, значение которых можно получить из квантово-химического расчета. Параметры X_1 и X_2 имеют смысл остаточных зарядов и самополяризуемостей атом-атом замещаемых атомов водорода в незамещенных субстратах [64-69]. Формулу (2.15) можно рассматривать как регрессионную зависимость между $\Delta H_f^{(0)} - \Delta H_f^{(R)}$ и X_μ , в которой коэффициенты A_R и B_R подлежат определению, а затем могут быть использованы для прогнозирования энтальпий образования других, в том числе пока не синтезированных, соединений.

Обратим внимание на некоторые отличительные особенности предлагаемого подхода к описанию термодинамических свойств веществ:

1. Разбиение молекулы на фрагменты производится только по одинарной валентной связи, т.е. каждый фрагмент (кроме центрального субстрата) можно рассматривать как одновалентную замещающую группу.

2. Наличие в молекуле нескольких заместителей описывается аддитивно. Учет их взаимодействия возможен в развиваемой схеме, но остается за рамками настоящей работы.

3. В качестве инкремента для центрального фрагмента (субстрата) берется экспериментальное значение термодинамической функции для молекулы, образованной из данного фрагмента путем присоединения к нему атомов водорода по месту разрывов валентных связей.

4. Величины инкрементов для остальных фрагментов (заместителей) рассчитываются из наилучшего согласия с экспериментальными данными и зависят как от широты охвата различных классов углеводородов, так и от необходимой точности расчетов.

Таким образом, из (2.15) следует, что наряду с аддитивными схемами в химической термодинамике имеют физический смысл и аддитивно-

мультипликативные схемы, в которых кроме аддитивных членов присутствуют компоненты с попарным произведением параметров фрагментов.

Если ограничиться рассмотрением наиболее простых случаев, т.е. нулевым, первым и вторым порядками теории возмущений, то на основании формулы (2.15) можно записать соответственно три регрессионные модели для энтальпии образования:

$$-\Delta H_f = -\Delta H_f^{(0)} + B_0 \quad (2.16)$$

$$-\Delta H_f = -\Delta H_f^{(0)} + A_1 q + B_1 \quad (2.17)$$

$$-\Delta H_f = -\Delta H_f^{(0)} + A_2 q + A_2^2 p + B_2 \quad (2.18)$$

Здесь и далее индексы при А и В означают номер расчетной модели (который совпадает с порядком теории возмущений k), q и p - соответственно остаточные заряды и самополяризуемости атом-атом замещаемого атома водорода. Как известно, энтальпия образования любого соединения является функцией температуры. Но тогда от температуры должно зависеть также и изменение энтальпии образования при замещении, т.е. величина $-\Delta H_f(T) - \Delta H_f^{(0)}(T)$. Следовательно, для учета зависимости изменения энтальпии образования при замещении от температуры необходимо в расчетную схему ввести фактор температуры. Существует несколько способов учета температуры в регрессионных моделях. Один из них состоит в том, что температура используется в качестве одного из факторов в многофакторном уравнении регрессии:

$$-\Delta\Delta H_f = f(T, q, p); \quad -\Delta\Delta H_f = f(q, p) + \varphi(T) \quad (2.19)$$

Однако этот путь не является оптимальным с практической точки зрения, так как, во-первых, приводит к необоснованному усложнению регрессионных уравнений при фиксированных значениях Т, а во-вторых, не позволяет проследить динамику влияния различных факторов на функцию отклика с изменением температуры. Другая возможность учета температуры базируется на эвристическом допущении, что если регрессионные зависимости энтальпий образования от параметров электронной структуры адекватно описывают эксперимент при некоторой

температуре T_0 (например, при $T_0 = 298$ K), то эта адекватность сохраняется и в некотором температурном интервале, содержанием T_0 (скажем, 298-1000 K), но не содержащем точек фазовых переходов элементов и соединений, участвующих в процессе замещения (это непосредственно вытекает из непрерывности и слабой зависимости ΔH_f от T). Для любой температуры из указанного интервала можно определить коэффициенты уравнений регрессий. Ясно, что эти коэффициенты будут различны для каждого значения T . Это означает, что параметры регрессий A_k и B_k могут быть представлены функциями температуры. Для установления явного вида функций $A_k(T)$ и $B_k(T)$ в принципе можно прибегнуть к методу интерполирования по известным значениям в узловых точках [70, 71], но здесь этот метод непригоден по двум причинам. Во-первых, параметры регрессий A_k и B_k являются случайными величинами, так как зависят от случайных ошибок выборки, а для случайных величин метод интерполирования, как известно, неэффективен [70, 72]. Во-вторых, аналитические свойства функций $A_k(T)$ и $B_k(T)$ зависят от свойств функции $\Delta H_f(T)$, которая является достаточно гладкой в области непрерывности и может быть представлена для органических соединений полиномом третьей степени по T . Поэтому наиболее рациональным способом установления явного вида функциональной зависимости параметров регрессий от температуры является аппроксимация степенными полиномами наилучшего среднеквадратичного приближения с заданной точностью. Таким образом, регрессионные уравнения для расчета энтальпии образования с учетом температурного фактора принимают вид:

$$-\Delta H_f(T) = -\Delta H_f^{(0)}(T) + B_0(T) \quad (2.20)$$

$$-\Delta H_f(T) = -\Delta H_f^{(0)}(T) + A_1(T)q + B_1(T) \quad (2.21)$$

$$-\Delta H_f(T) = -\Delta H_f^{(0)}(T) + A_2(T)q + A_2^2(T)p + B_2(T) \quad (2.22)$$

Определившись относительно формы уравнений, отражающих температурную зависимость ΔH_f мы можем теперь перейти к основному пункту наших рассуждений. А именно, покажем, что значения любой термодинамической функции могут быть определены по регрессионным моделям с теми же

факторами q и p , что и значения энтальпии образования. Для этого воспользуемся основными соотношениями, связывающими различные термодинамические функции (или физико-химические свойства) между собой. Так, например, теплоемкость C_p связана с энтальпией образования соотношением:

$$C_p(T) = \frac{\partial \Delta H_f(T)}{\partial T} + \sum_{\text{эл}} \nu_k C_{pk}(T) \quad (2.23)$$

где ν_k - стехиометрический множитель, $C_{pk}(T)$ - теплоемкость, как функция температуры, k -го элемента, входящего в состав соединения. Если в этом равенстве вместо энтальпии образования $\Delta H_f(T)$ подставить ее выражение, определяемое двухфакторной регрессионной зависимостью с переменными коэффициентами (2.22), то после несложных преобразований получим:

$$C_p(T) = C_p^{(0)}(T) - A'_2(T)q - 2A_2(T)A'_2(T)p - B'_2(T) + \sum_k^{R-H} \nu_k C_{pk}(T) \quad (2.24)$$

где \sum_k^{R-H} означает, что суммирование производится по всем элементам, входящим в состав заместителя без замещаемого атома водорода. Введя обозначения:

$$\begin{aligned} -A'_2(T) &= A_2^c(T), \quad -2A_2(T)A'_2(T) = C_2^c(T), \\ -B'_2(T) + \sum_k^{R-H} \nu_k C_{pk}(T) &= B_2^c(T) \end{aligned}$$

уравнение (2.24) можно записать в виде:

$$C_p(T) = C_p^{(0)}(T) + A_2^c(T)q - C_2^c(T)p - B_2^c(T) \quad (2.25)$$

Совершенно аналогично могут быть получены и две другие регрессионные модели для $C_p(T)$, если вместо $\Delta H_f(T)$ в соотношении (2.23) взять (2.20) или (2.21):

$$C_p(T) = C_p^{(0)}(T) + B_0^c(T) \quad (2.26)$$

$$C_p(T) = C_p^{(0)}(T) + A_1^c(T)q + B_1^c(T) \quad (2.27)$$

$$C_p(T) = C_p^{(0)}(T) + A_1^c(T)q + A_2^c(T)p + B_2^c(T) \quad (2.28)$$

Имея регрессионные уравнения, описывающие изменение теплоемкости при замещении, можно получить соответствующие регрессионные модели для многих термодинамических и физико-химических свойств веществ. При этом может

оказаться весьма полезным следующее достаточное условие инвариантности формы регрессионных уравнений для различных термодинамических характеристик.

Пусть изменение термодинамической характеристики S описывается многофакторной регрессией с переменными коэффициентами $\Delta F = f(A_i, X_j)$, где A_i - функции некоторого термодинамического параметра, а величины Φ_k связаны с F соотношениями $\Phi_k = L_k(F)$. Тогда справедливо утверждение:

Если

- 1) регрессия $\Delta F = f(A_i, X_j)$ линейна по параметрам A_i ;
- 2) L_k - суперпозиция линейных операторов;
- 3) факторы X_j не зависят от термодинамических параметров, то изменение всех термодинамических характеристик $\Delta \Phi_k$ и ΔF описываются инвариантными по форме регрессионными уравнениями.

Доказательство этого утверждения элементарно: $\Delta F = F - F^{(0)}$, $\Delta F = f(A_i, X_j) = \sum A_i \varphi_i(X_j)$ в силу условия 1); $\Phi_k = L_k(F) = L_k(F^{(0)} + \sum A_i \varphi_i(X_j)) = L_k(F^{(0)}) + L_k[\sum A_i \varphi_i(X_j)] = \Phi_k^{(0)} + \sum \varphi_i(X_j) L_k(A_i)$ в силу условий 2) и 3). Обозначив $L_k(A_i) = A_{ik}$, окончательно получим:

$$\Delta \Phi_k = \sum A_{ik} \varphi_i(X_j) \quad (2.29)$$

Заметим, что три условия доказанного только что утверждения не являются слишком жесткими. В самом деле, первое условие равносильно условию независимости параметров A_i , т.е. тому, что на эти параметры не наложены никакие дополнительные связи. Второе условие выполняется по крайней мере для всех основных термодинамических функций, поскольку они связаны между собой соотношениями, содержащими такие линейные операции как дифференцирование, интегрирование, алгебраическое сложение, умножение и деление на T и т.п. Это условие может быть нарушено для таких физико-химических свойств, которые выражаются через термодинамические функции посредством нелинейных операций. Если в качестве регрессионных факторов X_j выбраны параметры электронной структуры молекулы, то можно считать, что и третье условие практически всегда выполняется.

Таким образом, мы установили, что изменение величины любой термодинамической характеристики (и многих физико-химических свойств) при замещении может быть описано регрессионными зависимостями от параметров электронной структуры молекулы, причем при выполнении некоторых не очень строгих условий форма этих уравнений будет инвариантна. Заметим, что выбор формы связи между параметрами системы в регрессионном анализе вообще говоря представляет собой нетривиальную проблему [73-77]. В нашем случае форма регрессионных уравнений определяется термодинамическими соотношениями, связывающими различные параметры системы между собой.

Таким образом, задача описания влияния замещения на термодинамические функции соединений разбивается на четыре этапа:

1. Статистическая оценка параметров многофакторной двухпараметрической нелинейной регрессии [78] в случае энтальпии образования и линейной регрессии в остальных случаях;

2. Квантово-химический расчет (в рамках выбранного всевалентного метода, например, MINDO/3) зарядового распределения и самополяризуемостей атом-атом замещаемых атомов водорода в незамещенных молекулах [79] .

3. Обработка массива экспериментальных данных по регрессионным моделям для конкретной группы молекул и заместителей с целью определения значений параметров регрессий [80, 81].

4. Введение, если это необходимо, различного рода поправок или дополнительный учет взаимодействий, если точность полученных результатов неудовлетворительна.

2.3. Описание температурных зависимостей термодинамических свойств

В предыдущем разделе была изложена методика расчета различных термодинамических свойств замещенных углеводородов при $T = 298 \text{ K}$. Однако, на практике при решении термодинамических задач часто возникает необходимость иметь значение энтальпий образования, теплоемкостей энтропий и

др. при других температурах, как правило более высоких. Для их расчета при температуре T_1 можно применять в принципе те же регрессионные уравнения (2.16)-(2.18), что и в случае $T = 298$ К, используя, разумеется, соответствующие экспериментальные данные. Однако в этом случае мы вынуждены для каждой температуры вычислять коэффициенты регрессий A_k и B_k , хотя априори ясно, что для близких значений температур величины этих коэффициентов мало отличаются друг от друга.

Возможны несколько подходов для описания температурных зависимостей различных термодинамических свойств замещенных углеводородов. Рассмотрим два из них. Можно получить для каждого заместителя температурную зависимость коэффициентов $A_k(T)$, $B_k(T)$ в выбранном температурном интервале, как это описано в разделе 2.2, и пользоваться регрессионными уравнениями с переменными коэффициентами (2.20)-(2.22). Такой метод расчета термодинамических свойств имеет ряд очевидных преимуществ:

1. Имея температурную зависимость коэффициентов $A_k(T)$ и $B_k(T)$ в виде полиномов можно значительно быстрее и проще рассчитать их значения при температуре T_1 чем получить те же параметры A_k , B_k по регрессиям с постоянными коэффициентами (да и то только при условии, что для этой температуры T_1 имеется репрезентативная выборка экспериментальных данных);
2. Результаты расчетов по регрессиям с переменными коэффициентами менее чувствительны к грубым ошибкам в экспериментальных данных;
3. Регрессионные модели (2.20)-(2.22) позволяют проводить расчеты не только в узловых точках, но и для любой температуры в непрерывном диапазоне;
4. Аналитическое представление функциональной зависимости коэффициентов регрессий от температуры позволяет теоретически изучить изменение степени влияния каждого регрессионного фактора на функцию отклика с ростом температуры;
5. Наличие функциональных зависимостей коэффициентов $A(T)$, $B(T)$, заданных в явном виде, позволяет производить расчеты энтальпий

образования и за границами выбранного температурного интервала путем экстраполяции этих функций, конечно, при условии достаточной их гладкости.

Таким образом, каждому заместителю можно поставить в соответствие характеристические функции $A_k(T)$, $B_k(T)$, позволяющие описать температурные зависимости термодинамических свойств замещенных углеводородов по соответствующим регрессионным моделям. Характеристические функции этих заместителей были получены в виде полиномов третьей степени:

$$A_k(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.30)$$

$$B_k(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.31)$$

Подобный подход является весьма удобным, но с другой стороны, наиболее рациональным способом учета температуры в выражении (2.22) является поиск коэффициентов регрессии вида (покажем на примере изменения энтальпии образования):

$$\Delta H(T) = q_i^H A_0 + q_i^H A_1 T + q_i^H A_2 T^2 + q_i^H A_3 T^3 + \pi_{ii}^H B_0 + \pi_{ii}^H B_1 T + \pi_{ii}^H B_2 T^2 + \pi_{ii}^H B_3 T^3 + C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3 \quad (2.32)$$

Полученное регрессионное выражение является линейным по всем параметрам и может быть проанализировано в программной среде Excel. Отметим, что большое количество параметров регрессии не усложняет расчет. При вычислении этих параметров для конкретных физико-химических свойств определенных замещенных молекул количество параметров уравнения сокращается путем исключения незначимых членов регрессии. Это возможно ввиду того, что при описанном подходе включения температуры как фактора в линейную регрессию, возможен учет и взаимное уничтожение вкладов различных эффектов, возникающих при замещении. Подробное сравнение результатов вычислений по первому и второму способам проведем при рассмотрении конкретных термодинамических свойств.

2.4. Статистическая оценка параметров многофакторной двухпараметрической нелинейной регрессии

В практических расчетах формула (2.15) может быть модифицирована введением в сумму дополнительных сомножителей, зависящих от параметра A_R , учитывающих, скажем, напряжение циклов или другие стерические факторы заместителей. Тогда, регрессионная зависимость (2.15) трансформируется в:

$$-\Delta\Delta H_f = \sum_{\mu=1}^k \varphi_{\mu}(A)X_{\mu} + B \quad (2.33)$$

Итак, рассмотрим задачу оценки параметров регрессии вида:

$$y = \sum_{\mu=1}^k \varphi_{\mu}(a)X_{\mu} + b \quad (2.34)$$

Отметим, что оценка параметров нелинейной регрессии представляет собой сложную задачу, при этом, как правило, ограничиваются точечной оценкой, отмечая, что построение доверительного интервала для этих величин существенно сложнее [72, 77, 82-86].

Как обычно, предполагаем, что функции $\varphi_{\mu}(a)$ непрерывны и дифференцируемы, погрешности измерения y_i независимы и нормально распределены $\delta_i, N(0, \sigma^2)$, $x_{\mu i}$ - не случайны и их значения известны. Здесь и далее греческими индексами обозначены номера факторов, а латинскими - номера элементов выборки.

Для точечных оценок параметров регрессии (2.34) можно использовать, например, метод максимального правдоподобия [87, 88]. Тогда для оценки параметра a необходимо решить нелинейное уравнение:

$$\sum_{\mu=1}^k \sum_{v=1}^k [\varphi'_{\mu}(a)\varphi_v(a) + \varphi_{\mu}(a)\varphi'_v(a)]Q_{X_{\mu}X_v} = \sum_{\mu=1}^k \varphi'_{\mu}(a)Q_{X_{\mu}Y} \quad (2.35)$$

а точечные оценки параметров b и σ^2 выражаются через оценку параметра a и элементы выборки объема n :

$$b^* = \bar{y} - \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(a^*)\bar{X}_{\mu} \quad (2.36)$$

$$S_0^2 = \frac{1}{n} [Q_{YY} + \sum_{\mu} \sum_{v} \varphi_{\mu}(a^*)\varphi'_v(a^*)Q_{X_{\mu}X_v} - 2 \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(a^*)Q_{X_{\mu}Y}] \quad (2.37)$$

Здесь a^*, b^*, S_0^2 - точечные оценки параметров a, b, σ^2 :

$$\bar{X}_\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{\mu i}, \quad \bar{Y}_\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_{\mu i}, \quad Q_{X_\mu X_\nu} = \sum_{i=1}^n X_{\mu i} X_{\nu i} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{\mu i} \sum_{i=1}^n X_{\nu i}$$

Тот же результат можно получить, если модель (2.34) трактовать как линейную по параметрам $a_\mu (\mu=1, 2, \dots, k)$ при нелинейных ограничениях типа равенств на параметры, а оценку параметров выполнить по методу неопределенных множителей Лагранжа [89, 90].

Для интервальной оценки коэффициентов a и b выразим дисперсии этих величин через дисперсию выборки σ^2 , воспользовавшись методом линеаризации [87, 91]. Опуская несложные выкладки, приведем оценки дисперсий коэффициентов регрессии (2.34):

$$S_a^2 = \frac{S_0^2}{\sum_\mu \sum_\nu \varphi_\mu(a^*) \varphi'_\nu(a^*) Q_{X_\mu X_\nu}} \quad (2.38)$$

$$S_b^2 = S_0^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\sum_\mu \sum_\nu \varphi'_\mu(a^*) \varphi'_\nu(a^*) \bar{X}_\mu \bar{X}_\nu}{\sum_\mu \sum_\nu \varphi'_\mu(a^*) \varphi'_\nu(a^*) Q_{X_\mu X_\nu}} \right] \quad (2.39)$$

Для оценки тесноты группировки данных вокруг гиперплоскости регрессии используем корреляционное отношение:

$$\Theta = \left[1 - \frac{n S_0^2}{Q_{YY}} \right]^{\frac{1}{2}} = \left\{ \sum_\mu \sum_\nu \varphi_\mu(a^*) \varphi_\nu(a^*) Q_{X_\mu X_\nu} - \frac{2 \sum_\mu \varphi_\mu(a^*) Q_{X_\mu Y}}{Q_{YY}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

Найденные оценки S_0^2 , S_a^2 и S_b^2 являются смещенными и для получения несмещенных оценок необходимо, как обычно, учесть поправочный множитель $n/n-2$.

Отметим, что в ряде случаев из физической модели следует (например, при описании влияния заместителей на потенциал ионизации) тождественное равенство нулю свободного члена в регрессии (2.34):

$$y = \sum_{\mu=1}^k \varphi_\mu(a) X_\mu \quad (2.41)$$

Из найденных методом максимального правдоподобия оценок параметров этой регрессии видно, что они могут быть получены из формул (2.35)-(2.40) если в них положить $\sum_i X_{\mu i} = \sum_i Y_i = 0$.

Из формул для регрессии (2.41) легко получить выражения для характеристик регрессии вида:

$$y = \sum_{\mu=1}^k \varphi_\mu(a) X_\mu + f(a) \quad (2.42)$$

Для этого достаточно ввести в регрессию (2.41) фиктивный фактор все значения которого равны 1.

В дальнейшем мы будем часто обращаться к регрессии вида:

$$y = ax_1 + a^2x_2 + b \quad (2.43)$$

Поэтому выпишем все формулы для этой регрессии в явном виде. Подставим $\varphi_1(a)=a$, $\varphi_2(a)=a^2$, $k = 2$ в общие формулы, получаем:

$$b^* = \bar{y} - a^*\bar{x}_1 - a^{*2}\bar{x}_2 \quad (2.44)$$

$$S_0^2 = \frac{1}{n} [Q_{YY} + a^{*4}Q_{x_2x_2} + 2a^{*3}Q_{x_1x_2} + (Q_{x_1x_1} - 2Q_{x_2y})a^{*2} - 2Q_{x_1y}a^*] \quad (2.45)$$

Для вычисления оценки a^* получим кубическое уравнение:

$$2Q_{x_2x_2}a^{*3} + 3Q_{x_1x_2}a^{*2} + (Q_{x_1x_1} - 2Q_{x_2y})a^* - Q_{x_1y} = 0 \quad (2.46)$$

С учетом уравнения (2.46) выражение S_0^2 принимает более простой вид:

$$S_0^2 = \frac{1}{n} [Q_{YY} - a^{*4}Q_{x_2x_2} - a^{*3}Q_{x_1x_2} - a^*Q_{x_1y}] \quad (2.47)$$

Выражения для S_a^2 , S_b^2 и корреляционного отношения Θ записываются в следующей форме:

$$\begin{aligned} S_a^2 &= \frac{S_0^2}{Q_{x_1x_1} + 4a^{*2}Q_{x_2x_2} + 4a^*Q_{x_1x_2}} \\ S_b^2 &= S_0^2 \frac{1}{n} \frac{\sum_i x_{1i}^2 + 4a^{*2} \sum_i x_{2i}^2 + 4a^* \sum_i x_{1i}x_{2i}}{Q_{x_1x_1} + 4a^{*2}Q_{x_2x_2} + 4a^*Q_{x_1x_2}} \\ \Theta &= \left[\frac{a^{*4}Q_{x_2x_2} + 2a^{*3}Q_{x_1x_2} + a^*Q_{x_1y}}{Q_{yy}} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Таким образом, задача описания конкретного экспериментального материала на основе регрессий заданного типа, например, (2.34), (2.41) или (2.42) сводится к нахождению корня алгебраического уравнения (2.35), удовлетворяющего условию $a^* = \arg(\min_{a_j} S_0^2)$ где a_j - корни уравнения (2.35) и подстановке найденного значения a^* в полученные формулы.

2.5. Характеристика исходной информации, используемой в расчетах термодинамических функций по регрессионным моделям

Как известно, погрешность результата любого расчета складывается из погрешностей математической модели, метода решения, исходных данных и вычислений. Рассмотрим структуру погрешностей вычислений термодинамических функций по регрессионным моделям, введенным в этом разделе.

Одним из основных требований, предъявляемых к математической модели, является требование ее адекватности изучаемому объекту относительно выбранной системы характеристик. Под этим понимается, во-первых, правильное качественное описание объекта и, во-вторых, достаточно хорошее количественное описание объекта с некоторой принятой степенью точности. Другим важнейшим требованием является требование достаточной простоты модели по отношению к выбранной системе ее характеристик. Выполнение этих двух требований определяет оптимальность модели. Погрешность регрессионной модели при расчете, например, энтальпии образования, определяется величиной остатка ряда в разложении энергии по степеням малого возмущения при ограничении вторым (или первым) порядком теории возмущений [64-66, 108]. Для оценки величины остатка этого ряда необходимо теоретическое изучение условий его сходимости, но поскольку априори о поведении ряда ничего сказать невозможно, то об адекватности модели и его погрешности можно судить только по результатам расчетов. Можно лишь предположить, что двухфакторная модель будет более адекватной по сравнению с однофакторной за счет меньшей погрешности модели, что достигается ценой некоторого ее усложнения.

Погрешность метода обусловлена погрешностью параметров регрессионных моделей, которые определяются статистически в предположении, что выполнены постулаты классической регрессии о нормальном распределении ошибок измерений. Кроме того, при оценке точности вычисления параметров

двухфакторной регрессии был применен метод линеаризации, что делает затруднительной теоретическую оценку погрешности метода.

Погрешность исходных данных приводит к так называемой неустранимой погрешности. Исходными данными для наших регрессионных моделей являются значения факторов - остаточные заряды, самополяризуемости атом-атом, полученные путем численного дифференцирования, и экспериментальные значения термодинамических функций для замещенных и незамещенных систем. Элементарный анализ влияния различных видов ошибок в значениях факторов на параметры и значимость регрессионных зависимостей позволяет сделать вывод: наличие систематических и малых случайных ошибок в расчете зарядов и самополяризуемостей атом-атом не оказывает существенного влияния на значимость регрессий. Ухудшение качества регрессионных зависимостей может быть вызвано лишь грубой ошибкой, которую легко выявить на основе анализа регрессионных остатков и, по возможности, устранить.

Перейдем к характеристике исходной информации по термодинамическим свойствам органических веществ, используемой в расчетах по регрессионным моделям. С точки зрения наибольшей надежности определения регрессионных параметров термодинамическую информацию можно оценивать по следующим основным критериям: объем, точность, внутренняя согласованность. В экспериментальных данных могут содержаться ошибочные значения (для этого достаточно сравнить термодинамические данные для одних и тех же веществ по различным справочным изданиям [1, 2, 4, 5, 7, 109-114]). Если число молекул, по которым проводится расчет параметров регрессий мало, то даже одно неверное значение может привести к значительному искажению результата. Поскольку строго обоснованного и универсального метода выявления ошибок в экспериментальных значениях нет, то единственным способом повышения надежности расчетов остаётся увеличение объема выборки.

Что касается точности исходной информации по термодинамическим свойствам веществ, то и для этих величин, как и для факторов, справедлив вывод: показатели качества регрессионных зависимостей реагируют лишь на грубые (или

большие случайные) ошибки и не чувствительны к систематическим. Учитывая это обстоятельство, представляется целесообразным в качестве исходной термодинамической информации использовать не среднее значение экспериментальных данных, полученных по различным методикам, а справочные данные, обладающие высокой степенью внутренней согласованности, где, возможно, присутствуют систематические ошибки, но доля случайных ошибок сведена к минимуму. Поскольку целью нашего исследования является не получение значения какой-либо термодинамической характеристики того или иного вещества или параметров химической реакции с заданной точностью, а выявление общих закономерностей, описывающих связь "строение-свойство", то для нас более важной характеристикой исходных данных является их внутренняя согласованность, чем точность. Хотя, конечно, значение двух последних качеств исходных данных тоже нельзя недооценивать. Поэтому при выборе источника первичной информации, удовлетворяющего в наибольшей степени трем вышеназванным критериям, мы остановились на монографии "Химическая термодинамика органических соединений" Д. Сталла, Э. Вестрама и Г. Зинке. Эта монография является наиболее полной по числу рассмотренных органических соединений различных классов. В ней приведены таблицы свойств более 700 соединений, в том числе 48 простых веществ и некоторых неорганических соединений, 376 углеводородов, 70 кислород-, 33 азот-, 86 галоген- и 120 серосодержащих органических соединений. В таблицах, отличающихся высокой степенью внутренней согласованности, описаны важнейшие термодинамические свойства веществ в диапазоне температур от 298 до 1000 К в состоянии идеального газа. Для 4000 соединений приведены данные для 298,15 К. В кратких обзорах, сопровождающих каждую таблицу, дано обоснование рекомендуемых значений. Однако надо иметь в виду, что наряду со значениями, основанными на экспериментальных данных, в монографии приведены значения, рассчитанные по методу групповых уравнений и по аддитивному методу Соудерса, Мэтьюза и Харда [42]. Следуя авторам монографии мы, будем рассматривать лишь практические значения термодинамических функций, т.е. значения, рассчитанные

без учета ядерного спина. Обычно в практических задачах требуется определить лишь изменения функций в тех процессах, в которых спиновые характеристики ядер не затрагиваются. Необходимо также отметить, что все приводимые в монографии термодинамические величины относятся к стандартному состоянию. В качестве стандартного состояния для газов выбрано состояние идеального газа при давлении 1 атм, а для конденсированных фаз - состояние чистого вещества в виде жидкости или твердого тела при давлении 1 атм. В настоящей работе рассматриваются только стандартные термодинамические функции, при этом надстрочный индекс "градус" (°) не указывается.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как было показано в предыдущем разделе расчет термодинамических свойств замещенных углеводородов различных классов при фиксированной температуре можно проводить по регрессионным уравнениям с постоянными коэффициентами. Для расчета замещенных молекул необходимо наличие экспериментальных значений незамещенных молекул при 298,15 К, параметров электронной структуры незамещенных молекул и константы A_R и B_R для данного заместителя, которые определяются из наилучшего согласия с экспериментальными значениями. Рассмотрим отдельно вычисления различных термодинамических свойств.

3.1. Молярная теплоемкость углеводородов при нормальных условиях

Для проведения многих термодинамических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, участвующих в исследуемых процессах, и зависимость теплоемкости веществ от температуры. Обычно теплоемкости веществ при различных температурах определяются экспериментально либо вычисляются теоретически. Феноменологическая термодинамика позволяет установить зависимости между теплоемкостями различных процессов; но она не в состоянии определить зависимость теплоемкости от температуры. В классической термодинамике теплоемкость - индивидуальное свойство веществ, количественное выражение которого определяется опытным путем.

По определению теплоемкость при постоянном объеме C_v является производной по температуре от внутренней энергии системы. Статистическая термодинамика, опираясь на квантовую теорию, дает возможность рассчитывать вероятность заполнения различных энергетических уровней частиц при различных температурах, т.е. позволяет теоретически определить внутреннюю энергию системы как функцию температуры. Энергии частиц системы в различных состояниях можно вычислить на основе теории строения вещества.

Таким образом, теплоемкость вещества, в конечном счете, связана со строением частиц, образующих систему, и установление вида этой связи позволяет описывать многие термодинамические свойства веществ теоретически.

В разделе 2 было показано, что любая термодинамическая характеристика замещенного соединения может быть представлена в виде регрессионной зависимости от заряда и самополяризуемости атом-атом замещаемого атома водорода. Весьма заманчиво сначала получить выражение теплоемкости замещенных систем в виде регрессионных зависимостей с переменными коэффициентами, а затем, применяя лишь операцию интегрирования, получить все остальные термодинамические функции. Но, к сожалению, этот путь неприемлем по двум причинам.

Во-первых, при теоретическом обосновании вводимых регрессионных моделей мы существенно опирались на формулу разложения энергии (или энтальпии) по степеням малого возмущения; применение этой формулы к теплоемкости потребовало бы ее дифференцирования по температуре, и тогда ограничение вторым порядком (даже при условии сохранения сходимости ряда) может оказаться весьма грубым приближением. Во-вторых, при расчете термодинамических функций по теплоемкости точность результата существенно зависит от точности описания теплоемкости при помощи регрессионных моделей.

Основным источником погрешности при вычислении теплоемкостей по регрессионным уравнениям, видимо, является влияние факторов, не учитываемых в регрессиях. Для выявления этих факторов обратимся к методам расчета теплоемкостей газов на основе статистической механики.

В приближении, позволяющем рассматривать отдельные составляющие энергии частиц системы аддитивно, теплоемкость идеального газа при постоянном давлении можно представить в виде:

$$C_p = R + C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{ввр}} \quad (3.1)$$

Согласно принципу классической механики о равномерном распределении энергии по степеням свободы, используемому в кинетической теории газов для вычисления энергии и теплоемкости, на каждую степень свободы приходится

одна и та же доля энергии, равная $RT/2$ на 1 моль. Поэтому для многоатомной нелинейной молекулы можно написать:

$$C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} = 3R. \quad (3.2)$$

При отсутствии потенциального барьера каждой степени свободы внутреннего вращения можно приписать значение теплоемкости:

$$C_{\text{ввр}} = 0,5R \quad (3.3)$$

Таким образом, выражение для теплоемкости при постоянном давлении для многоатомной нелинейной молекулы при наличии и свободно вращающихся групп атомов будет иметь вид:

$$C_p = 7R + n0,5R + C_{\text{кол}} \quad (3.4)$$

Если C_{v_i} - теплоемкость колебательного движения, соответствующего частоте ν_i , то для многоатомной молекулы вклад колебательной составляющей в общую теплоемкость равен:

$$C_{\text{кол}} = \sum C_{v_i} \quad (3.5)$$

где суммирование ведется от единицы до $3N-6-t$, N - число атомов в молекуле, t - число свободно вращающихся групп - волчков. Можно показать, что при замещении изменение теплоемкости колебательного движения описывается формулой:

$$\Delta C_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3(N_s - N)} C_{v_i} - \sum_{j=1}^{m-n} C_{v_j} + C_{\text{vMR}} - C_{\text{vMH}} \quad (3.6)$$

где N и N_0 числа атомов в замещенной и незамещенной молекулах соответственно; $C_{\text{vMR}} - C_{\text{vMH}}$ - изменение теплоемкости, соответствующие изменению колебательных частот связей остов-заместитель и остов-водород; m и n - числа волчков в замещенной и незамещенной молекулах соответственно. Изменение теплоемкости при замещении с учетом всех видов составляющих принимает вид:

$$\Delta C_p = (m - n) \frac{R}{2} + \sum_{i=1}^{3(N_s - N)} C_{v_i} - \sum_{j=1}^{m-n} C_{v_j} + C_{\text{vMR}} - C_{\text{vMH}} \quad (3.7)$$

При замещении поступательная и вращательная составляющие теплоемкостей субстрата и заместителя не суммируются, число колебательных степеней свободы замещенной молекулы при отсутствии волчков равно сумме колебательных

степеней свободы остова и заместителя, но одна связь С-Н заменяется на связь С-Р. При замещении может происходить изменение суммарного числа вращающихся групп атомов (волчков), т.е. в отношении числа волчков в общем случае аддитивность не имеет места. Проанализируем формулу (3.7) с точки зрения описания регрессионными моделями (2.26)-(2.28) изменения теплоемкости ΔC_p при замещении. Величина $\sum_{i=1}^{3(N_s-N)} C_{vi}$ зависит в основном от заместителя и не зависит от элементов выборки, так как характеризует теплоемкость колебательных движений атомов заместителя. Поэтому это слагаемое, хотя и не связано с факторами q и r , тем не менее не влияет на статистические характеристики регрессионных уравнений. Эта сумма оказывает влияние лишь на величину свободного члена регрессий. Изменение теплоемкости колебательного движения, относящегося к связи остов-водород по месту замещения, количественно описывается разностью $C_{vMR} - C_{vMH}$. Исходя из физических представлений можно предположить, что эта величина связана с параметрами электронной структуры незамещенной молекулы q и r , т.е. в принципе описывается регрессионными уравнениями. Величина разности $(m-n)\frac{R}{2} - \sum_{i=1}^{m-n} C_{vj}$ является количественным выражением изменения теплоемкости при переходе групп атомов остова или заместителя от крутильных колебаний вокруг некоторой валентной связи к свободному вращению (или наоборот - от свободного вращения к крутильным колебаниям) при замещении. Эта величина зависит от ряда факторов, таких как термодинамическая температура, стереохимическое строение молекулы, величины потенциальных барьеров внутреннего вращения, конформационные деформации и т.д. Ясно, что изменение числа вращающихся групп атомов никак не связано с такими локальными параметрами незамещенной молекулы как остаточный заряд и самополяризуемость атома водорода по месту замещения. В то же время изменение теплоемкости, связанное с изменением числа волчков при замещении, является индивидуальной величиной для каждой молекулы и зависит от элементов выборки. Таким образом, эта величина не может быть описана

регрессионными зависимостями и, как следствие, должна влиять на остаточную погрешность и другие статистические характеристики регрессий. Необходимо еще иметь в виду, что в молекулах органических соединений довольно редко имеет место свободное внутреннее вращение. Чаще всего такое вращение сопровождается преодолением некоторого потенциального барьера, что может оказывать существенное влияние на величину теплоемкости молекулы в целом. При замещении, как правило, происходит изменение величин потенциальных барьеров внутреннего вращения остова и заместителя, что, разумеется, тоже не может быть описано локальными характеристиками незамещенной молекулы. Таким образом, нам удалось выявить, по крайней мере, два фактора, влияющих на изменение теплоемкости углеводородов при замещении, но не поддающихся описанию регрессионными моделями. Это изменение числа вращающихся групп атомов и изменение высот потенциальных барьеров заторможенного вращения при замещении. Отсутствие учета влияния этих факторов на изменение теплоемкости можно считать основной причиной погрешности описания экспериментальных значений теплоемкости замещенных углеводородов. Для корректного расчета необходимо ввести в регрессионные уравнения поправки, связанные с учетом влияния указанных выше факторов на теплоемкости замещенных соединений. Но если учет изменения числа свободно вращающихся групп атомов не встречает никаких принципиальных трудностей и не приводит к существенному усложнению вычислительной схемы, то введение поправок на изменение высот потенциальных барьеров внутреннего вращения сопряжено с определенными трудностями и приводит к утрате простоты моделей. Для этого, как минимум, необходима информация по величинам потенциальных барьеров для каждой молекулы и для каждого волчка. Кроме того необходимо, как и в случае энтропии, произвести расчет величин I/Q_c для каждого волчка и затем по таблицам Питцера и Брюера определить изменение теплоемкости при заторможенном вращении. Учитывая сказанное, можно заключить, что вопрос о введении той или иной поправки при расчете теплоемкости должен решаться в зависимости от наличия необходимости информации, от требуемой точности

результатов расчетов и допустимого усложнения расчетной модели с учетом всех конкретных условий проведения вычислений.

Регрессионные уравнения с переменными коэффициентами для расчета теплоемкостей замещенных соединений нами были получены ранее в разделе 2.2. На основе этих уравнений (2.26)-(2.28) можно получить соответствующие регрессионные уравнения с постоянными коэффициентами для проведения расчетов при фиксированной температуре, например, при $T = 298 \text{ K}$:

$$C_f = C_f^0 + q_i^H A_R + \pi_{ii}^H B_R + D_R \quad (3.8)$$

В табл. 3.1., в качестве иллюстрации, приведены коэффициенты линейной регрессии для 7 заместителей различной природы, коэффициент корреляции R и среднеквадратичное отклонение S . В скобках количество точек, по которым проводился регрессионный анализ.

В качестве иллюстрации в табл. 3.2 приведен расчет молярной теплоемкости для пяти молекул каждого класса с заместителями различной природы и сравним с имеющимися экспериментальными данными.

Интересно заметить, что для хлор- и бромзамещения общий вид уравнения совпадает (электроотрицательности 3,0 и 2,8 соответственно). Для йодзамещения (электроотрицательность 2,5) все методы дают одинаковый вид уравнения. Для заместителей NH_2 методы AM1 и MNDO не дают возможности описать имеющуюся в наличии выборку экспериментальных данных. Наиболее вероятной причиной является малый объем выборки. Аналогичная ситуация и с заместителем NO_2 описания которого возможно только в методе MINDO/3.

Для OH и SH заместителей были включены только производные алканов и бензола, т.к. возможны таутомерные превращения. Но в качестве иллюстрации в таблице приведены расчетные значения молярной теплоемкости для C_2HOH и $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$. Также в качестве примера прогностических возможностей данной модели приведен расчет для молекулы C_2HBr . В виду отсутствия экспериментального значения молярной теплоемкости для данной молекулы в рамках исходной самосогласованной выборки данных этот класс углеводородов

не был представлен при вычислении коэффициентов регрессии. Однако, проведя вычисления по

полученным значениям коэффициентов, получаем расчетные значения представленные в табл. 3.2. Там же в качестве ориентировочного экспериментального значения в скобках указано значение из [8].

Таблица 3.1. Параметры линейной регрессии для различных заместителей

Заместитель	Метод расчета	A_R	$B_R, 10^4$	D_R	R	S, Дж/моль·К
CH ₃ (28)	MINDO/3	-21,86±11,93	5,08±0,09	*	0,68	1,68
	MNDO	58,12±32,49	14,28±4,67	-44,40±22,12	0,69	1,71
	AM1	76,48±41,88	14,89±5,09	-56,97±28,48	0,69	1,70
	PM3	74,55±40,00	15,10±5,24	-57,48±28,51	0,67	1,75
C ₂ H ₅ (24)	MINDO/3	-61,01±6,03	*	44,30±0,21	0,91	0,86
	MNDO	19,03±6,07	9,68±0,05	*	0,86	1,04
	AM1	19,85±6,01	8,88±0,11	*	0,86	1,04
	PM3	18,77±6,18	8,78±0,07	*	0,85	1,08
C ₃ H ₇ (22)	MINDO/3	*	7,63±0,98	34,94±4,31	0,87	0,87
	MNDO	66,68±5,91	14,57±0,05	*	0,82	1,01
	AM1	67,17±5,74	12,79±0,10	*	0,82	0,99
	PM3	64,89±5,94	12,9±0,07	*	0,80	1,04
OH*(21)	MINDO/3	435,72±21,84	46,03±2,07	-179,81±8,77	0,98	0,41
	MNDO	184,01±7,72	8,64±1,37	-26,90±6,47	0,99	0,26
	AM1	247,37±10,46	14,44±1,51	-76,94±8,24	0,99	0,27
	PM3	96,22±8,80	-7,36±1,00	47,22±5,02	0,94	0,76
Cl(8)	MNDO	71,39±26,77	2,33±0,15	*	0,68	1,82
	AM1	72,21±27,64	1,12±0,49	*	0,67	1,84
	PM3	73,18±25,76	1,54±0,29	*	0,70	1,76
Br(9)	MNDO	116,32±47,37	16,91±6,70	-67,19±31,79	0,72	1,31
	AM1	154,10±56,61	19,16±6,86	-94,41±38,57	0,75	1,24
	PM3	130,43±54,91	17,09±7,05	-80,37±38,55	0,70	1,44
SH*(20)	MINDO/3	154,44±11,84	*	24,42±0,26	0,95	0,18
	MNDO	-279,86±55,16	-59,48±10,43	300,61±49,01	0,96	0,16
	AM1	*	-6,20±0,67	51,84±3,31	0,91	0,24
	PM3	*	-6,00±0,65	51,74±3,31	0,91	0,24

Ошибка описания в методе: MINDO/3 составляет 3,2 Дж/моль·К; MNDO 5,75 Дж/моль·К; AM1 5,86 Дж/моль·К; PM3 6,12 Дж/моль·К. На наш взгляд этот

результат вполне удовлетворителен. Проводя расчет с учетом экспериментального значения, получаем: MINDO/3 $R=0,66$, $S=1,42$ Дж/моль·К; MNDO $R=0,72$, $S=1,31$ Дж/моль·К; AM1 $R=0,75$, $S=1,24$ Дж/моль·К; PM3 $R=0,70$, $S=1,44$ Дж/моль·К.

Таблица 3.2. Молярная теплоемкость монозамещенных углеводородов Дж/моль·К.

Незамещ. молекула	R=	C ₃ H ₇		i-C ₃ H ₇		Br		OH	
	Метод расчета	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.
C ₂ H ₂	MINDO/3	106,67	106,69	108,20	104,68	52,5	(55,7)	80,12	-
	MNDO	107,16		107,05		61,45		76,83	
	AM1	107,35		107,12		61,56		75,95	
	PM3	107,22		106,89		61,82		80,82	
C ₂ H ₄	MINDO/3	111,73	109,58	111,69	118,62	57,00	55,48	67,54	-
	MNDO	111,55		111,61		57,70		62,69	
	AM1	111,41		111,77		57,58		61,87	
	PM3	112,08		111,83		57,66		61,83	
C ₆ H ₆	MINDO/3	150,55	152,34	150,38	151,71	95,38	97,7	103,31	103,55
	MNDO	149,52		148,89		96,51		103,55	
	AM1	149,45		148,91		96,51		103,54	
	PM3	149,58		148,77		96,70		103,76	
C ₃ H ₈ -1	MINDO/3	142,11	143,09	142,81	144,18	85,84	86,44	86,66	87,11
	MNDO	141,97		143,58		86,00		86,18	
	AM1	142,04		143,47		86,15		86,08	
	PM3	142,08		143,60		86,04		86,44	
C ₄ H ₁₀ -2	MINDO/3	171,17	-	167,41	165,98	112,23	110,79	113,078	113,3
	MNDO	167,98		167,03		110,73		112,94	
	AM1	167,64		167,10		110,58		113,08	
	PM3	167,53		166,99		110,69		111,12	

Расчетные значения молярной теплоемкости в этом случае равны: MINDO/3 55,42 Дж/моль·К; MNDO 56,14 Дж/моль·К; AM1 56,16 Дж/моль·К; PM3 55,99 Дж/моль·К. Как видно, введение данного значения привело к увеличению коэффициента корреляции и уменьшению среднеквадратичного отклонения, но достоверность самого значения α , следовательно, и его приблизительный расчет остаются под вопросом.

3.2. Стандартная энтальпия образования углеводородов при нормальных условиях. Моно-, ди- и полизамещение.

В табл. 3.3. представлены параметры регрессии изменения энтальпии образования углеводородов при замещении при нормальных условиях в состоянии идеального газа. Для каждого метода расчета зарядов и самополяризуемостей приведены значения параметров регрессии A_R и B_R , среднеквадратичное отклонение S и коэффициент корреляции R . Отметим, что при достаточно широком охвате различных классов углеводородов (алкины, алкены, алканы и ароматические углеводороды), развиваемый подход достаточно надежно описывает экспериментальные данные и позволяет при помощи двух регрессионных параметров для каждого заместителя достигать удовлетворительной точности описания экспериментальных данных.

Для сравнения рассмотрим результаты применения чисто-аддитивной схемы. Она дает следующие результаты: NH_2 $B_0=-30,0$ и $S_0=9,5$; $i\text{-C}_3\text{H}_7$ $B_0=-75,7$ и $S_0=7,14$; C_3H_7 $B_0=66,4$ и $S_0=6,45$; C_2H_5 $B_0=45,3$ и $S_0=6,75$; CH_3 $B_0=25,8$ и $S_0=6,08$; F $B_0=185,1$ и $S_0=8,7$; Cl $B_0=31,0$ и $S_0=5,48$; Br $B_0=-17,1$ и $S_0=6,4$; I $B_0=-73,0$ и $S_0=6,22$; CN $B_0=-137,3$ и $S_0=6,68$; NO_2 $B_0=24,1$ и $S_0=8,68$; OCH_3 $B_0=141,2$ и $S_0=10,7$; COOH $B_0=371,2$ и $S_0=6,8$. Видим, что учет взаимодействия заместителя с незамещенным остовом, как в рамках линейной, так и квадратичной регрессии, существенно улучшает качество описания экспериментальных данных (существенно уменьшаются стандартные отклонения), причем учет квадратичного члена, как правило, значим. Отметим, что при рассмотрении молекул, содержащих подвижный атом водорода (заместители OH и SH) в выборку включены только алканы, так как в соединениях с ацетиленом, этиленом и бензолом возможны таутомерные превращения с участием атома водорода.

Как видно из таблицы 3.3, метод MINDO/3 наиболее адекватно описывает большинство представленных заместителей. Так, среднее стандартное отклонение для 15 заместителей различной природы, представленных в таблице, составляет для MINDO/3 - 3,03 кДж/моль, MNDO - 3,57 кДж/моль, AM1 - 3,53 кДж/моль,

PM3 - 3,56 кДж/моль. Вместе с тем, для *i*-C₃H₇, C₃H₇, C₂H₅ и CH₃ метод MINDO/3 имеет наибольшую стандартную ошибку и наименьший коэффициент корреляции среди представленных четырех методов, средние стандартные отклонения для этого класса заместителей соответственно равны для MINDO/3 - 1,98 кДж/моль, MNDO - 1,08 кДж/моль, AM1 - 1,11 кДж/моль, PM3 - 1,06 кДж/моль.

Таблица 3.3. Параметры корреляционных зависимостей изменения энтальпий образования углеводородов при замещении в состоянии идеального газа, нормальные условия

R	n	Метод расчета	Однофакторная регрессия				Двухфакторная регрессия			
			$A_R \pm S_A$	$B_R \pm S_B$	S_0	R	$A_R \pm S_A$	$B_R \pm S_B$	S_0	R
NH ₂	10	MINDO/3	629,7±347,4	-14,0±9,2	8,24	0,50	1285,6±34,8	-732,8±38,9	1,39	0,99
		MNDO	472,9±42,2	-30,9±0,8	2,58	0,96	786,9±47,3	-323,0±35,1	1,06	0,99
		AM1	516,6±53,6	-70,3±4,3	2,96	0,95	811,5±123,7	-420,3±120,3	2,46	0,97
		PM3	475,2±37,8	-51,3±1,8	2,32	0,97	819,5±61,4	-409,5±54,1	1,13	0,99
i-C ₃ H ₇	7	MINDO/3	128,3±24,4	76,3±1,2	3,2	0,89	143,1±28,5	67,5±3,6	3,09	0,90
		MNDO	124,7±15,2	72,4±0,9	2,19	0,95	142,5±13,4	62,3±2,2	1,63	0,97
		AM1	133,7±18,6	62,4±2,1	2,46	0,94	156,1±14,4	47,9±3,7	1,63	0,97
		PM3	126,9±17,1	67,1±1,5	2,40	0,94	148,7±13,6	54,2±3,1	1,60	0,97
C ₃ H ₇	13	MINDO/3	135,6±28,8	68,2±1,2	3,9	0,79	155,0±34,1	57,9±4,3	3,8	0,81
		MNDO	135,0±14,8	64,2±0,7	2,38	0,93	153,3±14,8	52,8±2,5	2,01	0,95
		AM1	145,4±17,8	53,2±1,8	2,60	0,92	167,1±16,6	37,3±4,3	2,11	0,95
		PM3	137,6±15,9	58,4±1,2	2,49	0,92	159,1±15,1	44,1±3,4	1,99	0,95
C ₂ H ₅	11	MINDO/3	153,9±23,0	46,6±0,9	3,0	0,90	174,3±27,4	33,6±4,0	2,88	0,90
		MNDO	135,7±11,4	42,7±0,7	1,81	0,96	153,5±9,2	31,4±1,5	1,24	0,98
		AM1	147,9±13,6	31,5±1,4	1,97	0,96	170,2±8,1	15,0±2,2	1,02	0,99
		PM3	138,3±12,7	36,9±1,9	1,97	0,96	160,2±8,5	22,5±1,9	1,11	0,99
CH ₃	16	MINDO/3	117,2±30,9	27,9±1,2	4,41	0,69	134,6±36,2	20,2±3,8	4,31	0,70
		MNDO	132,2±18,0	23,9±0,8	2,91	0,88	151,4±19,3	12,8±3,1	2,64	0,90
		AM1	140,5±21,3	13,4±2,0	3,12	0,86	162,3±22,0	-1,8±5,6	2,82	0,89
		PM3	135,6±18,8	18,1±1,3	2,94	0,87	157,2±19,6	4,2±4,3	2,6	0,90
F	4	MINDO/3	540,0±267,4	198,4±7,2	6,1	0,71	960,4±83,2	-203,9±69,5	2,0	0,97
		MNDO	315,6±31,4	181,0±0,9	1,69	0,98	416,9±48,0	98,5±19,3	1,4	0,99
		AM1	337,6±43,4	155,7±3,9	2,16	0,97	534,2±97,8	-1,9±60,0	1,65	0,98
		PM3	308,0±36,3	168,2±2,2	1,99	0,97	426,5±63,3	69,6±30,8	1,67	0,98
Cl	8	MINDO/3	-293,4±77,7	24,7±2,0	3,3	0,8	-285,6±51,2	-11,5±14,2	2,9	0,86
		MNDO	-34,2±82,2	31,4±2,1	5,43	0,15	-28,6±82,8	31,0±2,4	5,44	0,13
		AM1	-49,0±91,2	35,2±8,0	5,39	0,19	-33,3±93,5	33,3±5,1	5,42	0,15
		PM3	-25,2±85,5	32,4±4,9	5,45	0,1	-18,2±86,2	31,8±3,5	5,46	0,09
Br	9	MINDO/3	-386,7±73,0	-26,0±2,0	3,13	0,87	-357,6±42,6	-82,4±14,6	2,51	0,92
		MNDO	-114,5±85,7	-16,0±2,1	5,8	0,41	-115,4±77,7	-22,3±8,0	5,77	0,42
		AM1	-141,4±94,2	-5,27±8,1	5,68	0,45	-138,9±80,4	-15,1±4,8	5,64	0,46
		PM3	-110,0±67,3	-11,1±4,1	5,58	0,48	-109,2±63,6	-17,2±4,1	5,56	0,48
I	4	MINDO/3	-502,3±106,0	-85,3±2,7	2,42	0,92	-445,0±37,5	-172,6±15,8	1,29	0,98
		MNDO	-112,4±100,8	-71,5±3	5,44	0,49	-113,2±87,8	-77,5±8,6	5,37	0,51
		AM1	-136,1±104,9	-61,2±9,5	5,22	0,54	-133,4±86,8	-70,2±4,6	5,13	0,57
		PM3	-112,9±98,5	-66,8±6,1	5,40	0,50	-111,7±85,4	-73,2±5,6	5,34	0,51
CN	8	MINDO/3	-128,1±26,7	-137,6±1,2	3,4	0,86	-121,2±22,9	-143,9±2,7	3,32	0,87
		MNDO	-90,6±31,4	-134,6±1,9	4,68	0,71	-87,6±27,7	-138,2±2,1	4,62	0,72
		AM1	-101,2±33,2	-126,9±3,8	4,55	0,73	-96,0±28,4	-131,8±1,6	4,49	0,74
		PM3	-93,6±31,7	-130,6±2,8	4,62	0,72	-89,8±27,5	-134,9±1,7	4,56	0,73

Таблица 3.3. Параметры корреляционных зависимостей энтальпий образования замещенных углеводородов (Продолжение)

NO ₂	6	MINDO/3	-701,0±128,5	5,7±3,9	3,55	0,91	-546,2±40,0	-124,1±20,7	2,02	0,97
		MNDO	-96,1±146,1	24,9±3,6	8,38	0,26	-108,4±128,9	19,5±12,6	8,32	0,29
		AM1	-137,1±156,5	35,5±13,4	8,17	0,34	-147,3±127,2	25,6±8,7	8,06	0,37
		PM3	-97,3±146,5	29,1±8,2	8,37	0,26	-105,3±128,6	23,9±8,0	8,32	0,28
OCH ₃	7	MINDO/3	509,0±204,0	151,4±5,1	7,82	0,67	1156,9±99,4	-430,2±100,2	3,26	0,95
		MNDO	361,7±88,2	137,0±2,4	5,82	0,84	522,6±69,0	6,5±34,8	3,63	0,94
		AM1	385,9±111,3	108,0±9,9	6,52	0,79	804,5±72,2	-248,7±63,8	2,8	0,97
		PM3	356,0±101,8	122,3±5,9	6,48	0,80	619,3±84,9	-87,4±58,2	3,86	0,93
COOH	11	MINDO/3	331,5±141,4	378,5±3,6	5,55	0,58	662,4±169,1	191,2±95,7	4,78	0,71
		MNDO	196,8±75,1	370,1±1,7	5,34	0,62	254,4±48,3	338,8±12,1	4,34	0,77
		AM1	203,2±89,4	354,8±7,4	5,61	0,57	250,7±39,0	318,9±13,2	4,16	0,79
		PM3	185,8±82,4	362,4±4,3	5,62	0,56	248,0±43,1	327,3±13,3	4,36	0,77
OH	14*	MINDO/3	-1224,2±63,8	118,2±2,1	1,72	0,98	-637,1±23,5	-46,4±14,3	1,79	0,98
		MNDO	1622,8±71,4	160,2±0,4	1,46	0,99	945,7±31,1	-267,6±28,0	1,54	0,99
		AM1	2827,0±174,7	-51,9±12,9	2,02	0,97	1065,4±33,1	-492,3±37,9	1,67	0,98
		PM3	1496,4±89,7	95,1±3,8	1,96	0,98	1028,5±39,9	-431,2±44,0	1,69	0,98
SH	13*	MINDO/3	-614,4±31,3	-53,6±0,9	0,58	0,98	-398,3±15,5	-118,3±6,0	0,60	0,98
		MNDO	888,5±40,4	-33,0±0,2	0,52	0,99	594,5±19,0	-201,9±10,6	0,49	0,99
		AM1	1562,0±129,4	-149,6±9,4	0,92	0,96	734,6±27,2	-360,0±22,0	0,66	0,98
		PM3	850,6±81,1	-69,5±3,2	1,05	0,95	649,6±34,7	-278,8±24,6	0,78	0,97

Следует отметить, что как и в случае π -электронного приближения [58, 59], знаки A_R для донорных и акцепторных заместителей различны. Заметим, что точность описания энтальпии образования замещенных углеводородов по регрессионным моделям превосходит точность расчета незамещенных и замещенных молекул в рамках всех рассматриваемых всевалентных методах при помощи квантово-химического программного пакета MORAC 2000. Следует подчеркнуть, что в отличие от простой аддитивной схемы, которая, в принципе не может описать изменение энтальпии образования при замещении в различных положениях одного и того же соединения, учет зарядов и самополяризуемостей позволяет решать эту задачу, естественно, в пределах погрешности подхода.

Из физических представлений ясно, что величина A_R , т.е. степень воздействия заместителя на субстрат, должна определяться в основном природой атома заместителя, связанного с субстратом, и его валентным состоянием. Этим объясняется близость значений A_R для углеводородных заместителей. Отметим,

что коэффициент B_R характеризует в какой-то степени энергию заместителя, но не равен

Таблица 3.4. Расчет ΔH_{f298} молекул различных рядов с заместителями различной природы кДж/моль

заместитель	Метод расчета	NH_2			C_3H_7			F			
		I	II	Эксп.	I	II	Эксп.	I	II	Эксп.	
CH_4	MINDO/3	54,44	25,36	22,97	141,41	141,04	125,79	267,71	249,80	234,3	
	MNDO	35,29	26,81		136,34	135,59		249,96	246,84		
	AM1	38,56	30,53	[12]	137,39	136,60	[15]	252,66	247,83	[9,19]	
	PM3	36,34	28,80		136,72	135,87		251,22	248,30		
C_2H_2	MINDO/3	-170,73	-214,87	-	-143,46	-142,85	-144,4	31,70	11,95	-	
	MNDO	-184,51	-203,20		-141,66	-141,69		3,07	-0,65		
	AM1	-184,37	-219,00		-141,82	-142,34	[14]	2,60	-3,33		
	PM3	-186,17	-213,63		-141,73	-141,92		1,01	-3,13		
C_2H_4	MINDO/3	-61,12	-55,17	-	17,02	17,33	21,3	150,54	153,15	-	
	MNDO	-64,31	-37,64		17,29	18,25		141,31	148,81		
	AM1	-66,30	-50,41		16,75	17,36	[11]	140,19	148,64		
	PM3	-67,35	-42,13		16,60	17,40		139,40	146,57		
C_6H_6	MINDO/3	-101,45	-90,33	-86,86	-15,66	-15,42	-7,9	111,60	116,26	116,57	
	MNDO	-85,73	-87,73		-10,67	-10,68		116,84	116,55		
	AM1	-85,96	-93,69	[13]	-10,76	-10,95	[15,16]	116,75	116,42		[14]
	PM3	-85,66	-89,69		-10,43	-10,51		116,77	116,67		
C_2H_6	MINDO/3	53,85	46,37	47,15	148,58	148,37	146,76	268,52	261,82	264,4	
	MNDO	50,30	49,94		147,27	146,91		263,07	262,39		
	AM1	49,99	49,74	[12,19]	147,29	146,86	[14]	263,35	262,17		[14]
	PM3	49,22	48,69		147,06	146,54		262,84	262,01		
C_3H_8-1	MINDO/3	76,27	71,13	70,5	169,78	169,63	166,94	290,73	285,45	281,2	
	MNDO	70,50	69,04		167,94	167,53		283,49	282,48		
	AM1	71,03	70,16	[14]	168,20	167,75	[14]	284,33	282,90		[14]
	PM3	70,59	69,59		168,06	167,53		284,03	283,10		
$C_4H_{10}-1$	MINDO/3	97,54	92,53	92	190,92	190,77	187,66	311,97	306,79	-	
	MNDO	91,60	90,44		189,05	188,65		304,60	303,67		
	AM1	92,39	91,56	[14]	189,38	188,94	[14]	305,61	304,23		
	PM3	91,90	90,83		189,23	188,71		305,28	304,33		
$C_4H_{10}-2$	MINDO/3	86,20	106,11	104,18	188,48	188,52	-	302,24	309,99	-	
	MNDO	96,91	104,44		190,57	190,56		308,14	309,80		
	AM1	95,54	103,19	[14]	190,26	190,24		307,66	310,38		
	PM3	97,45	104,37		190,84	190,71		308,87	310,39		
$C_5H_{12}-1$	MINDO/3	118,59	113,28	113	211,91	211,76	208,75	333,01	327,67	-	
	MNDO	112,62	111,48		210,04	209,63		325,60	324,68		
	AM1	113,37	112,74	[14]	210,35	209,92	[15]	326,58	325,29		
	PM3	112,90	111,97		210,21	209,69		326,26	325,36		

Таблица 3.4. Расчет ΔH_{f298} молекул различных рядов с заместителями различной природы кДж/моль (Продолжение)

заместитель	Метод расчета	ОН			SH			Cl		
		I	II	Эксп.	I	II	Эксп.	I	II	Эксп.
C ₂ H ₆ -1	MINDO/3	233,02	232,55	234,95	45,78	45,55	46,3	115,96	115,54	112,26
	MNDO	235,02	234,86		45,93	46,16		115,41	115,37	
	AM1	231,51	233,92	[10,14]	44,53	45,32	[14]	115,56	115,32	[14]
	PM3	231,49	234,04		44,20	45,36		115,33	115,15	
C ₃ H ₈ -1	MINDO/3	254,83	254,70	255,2	67,12	67,03	67,5	137,05	136,78	133,18
	MNDO	255,64	255,46		66,65	66,88		136,28	136,23	
	AM1	255,13	255,85	[10]	66,91	66,92	[14]	136,37	136,15	[14]
	PM3	255,82	255,23		67,03	66,91		136,14	135,97	
C ₃ H ₈ -2	MINDO/3	271,00	270,57	-	75,23	75,21	76,23	140,92	142,05	144,77
	MNDO	272,40	272,12		75,83	75,74		135,92	135,94	
	AM1	268,80	271,11		[14]	74,47	75,27	136,14	136,00	[14]
	PM3	268,21	270,33			74,08	74,91	135,93	135,82	
C ₄ H ₁₀ -1	MINDO/3	275,55	275,56	274,6	88,03	88,00	87,8	157,13	156,71	154,1
	MNDO	277,12	275,95		87,97	87,80		157,43	157,38	
	AM1	276,08	276,76	[10,15]	87,93	87,92	[14]	157,49	157,26	[14,15]
	PM3	276,77	276,33		88,05	87,99		157,27	157,09	
C ₄ H ₁₀ -2	MINDO/3	293,70	293,21	292,9	97,14	97,11	96,232	162,42	163,67	165,69
	MNDO	292,92	293,10		96,62	96,72		157,04	157,06	
	AM1	293,04	293,15	[10,15]	97,31	97,08	[14]	157,19	157,07	[11,15]
	PM3	293,17	293,20		97,38	97,34		156,97	156,88	
C ₅ H ₁₂ -1	MINDO/3	296,44	296,59	298,74	106,96	107,29	109,8	178,06	177,62	175
	MNDO	298,07	297,34		107,72	108,13		178,39	178,34	
	AM1	297,49	297,80	[10]	108,79	108,26	[14]	178,46	178,23	[14]
	PM3	298,04	297,21		108,46	108,34		178,24	178,06	
C ₅ H ₁₂ -2	MINDO/3	314,22	313,92	313,8	117,89	117,92	-	183,28	184,53	-
	MNDO	314,26	314,20		117,79	117,80		178,01	178,03	
	AM1	313,73	314,21	[10,17]	118,12	118,07		178,17	178,05	
	PM3	313,83	314,17		118,17	118,26		177,95	177,86	

ее энтальпии образования. В самом деле, если сравнить значения коэффициентов V_R по таблице 3.3 для углеводородных заместителей с энтальпиями образования соответствующих углеводородов, то можно обнаружить значительные расхождения, хотя эти величины изменяются симбатно. Эти расхождения невозможно объяснить только структурным отличием - отсутствием атома водорода у заместителей. Как было показано ранее компонентами параметров V_R помимо энтальпии образования заместителя, являются все систематические ошибки исходных данных (факторов и экспериментальных значений энтальпий

образований) выборки. Совершенно аналогично можно показать, что в состав B_R также входят следующие компоненты:

1. Погрешность модели, т.е. среднее значение по всем элементам выборки погрешности, допускаемой при замене описания сложного взаимодействия атомов молекулы учетом лишь локального взаимодействия по месту замещения;
2. Погрешность метода, т.е. среднее значение по всем элементам выборки погрешности, допускаемой при отбрасывании остатка ряда в k -ом приближении теории возмущений.

Таким образом, мы видим, что свободные члены регрессий B_R поглощают все систематические погрешности, характеризующие данную конкретную выборку. Поэтому не следует приписывать этим параметрам определенного физического смысла: они характеризуют заместитель лишь в рамках принятой физической модели и выбранного метода решения задачи, и кроме того, существенно зависят от количественных и качественных показателей выборки, таких, как объем, размах, точность, согласованность и т.д.

Необходимо отметить, что при статистической оценке параметров регрессий замещенные метана в выборки не включались. Это вызвано тем, что включение данных по метану приводит к нарушению однородности наблюдений в рамках предложенных моделей [72]. Причем подобный эффект проявляется для всех без исключения рассмотренных заместителей. Это обстоятельство позволяет предположить, что нарушение однородности наблюдений вызвано не наличием грубых ошибок в экспериментальных данных по замещенным метана, а носит неслучайный характер. Представляется правомерным приписать это обстоятельство некорректности использования всевалентных методов, которые для метана существенно упрощают описание электронной структуры. Тем более, что в литературе неоднократно отмечалось, что рассчитывать параметры метана в рамках полуэмпирических методов возможно лишь с довольно высокой ошибкой [118, 119], и при исследовании углеводородов иногда метан даже исключают из рассмотрения. Однако при более детальном рассмотрении вопроса выясняется,

что такое объяснение является недостаточным. Конечно, методы дают значение q_i и π_{ii} для метана с погрешностями, но только этим невозможно объяснить характер поведения регрессионных остатков. Укажем только на две особенности. Во-первых, регрессионные модели дают систематическое завышение значений ΔH_f для всех замещенных метана. Этот факт несовместим с предположением о наличии грубой ошибки в величине заряда q_i , если учесть, что параметры A_R имеют разные знаки для различных заместителей. Во-вторых, двухфакторная регрессионная модель дает для метана примерно такое же улучшение адекватности расчета по сравнению с однофакторной, какое наблюдается в среднем для других углеводородов по всем заместителям. Поэтому нет никаких оснований полагать, что самополяризуемость π_{ii} атома водорода в молекуле метана рассчитана с большей погрешностью, чем аналогичная характеристика других углеводородов.

Видимо, нарушение однородности выборки при включении в нее характеристик метана вызвано в первую очередь погрешностью модели. Тем не менее развиваемый подход к описанию эффектов замещения позволяет предложить достаточно простую в вычислительном отношении методику расчета влияния функциональных групп на энтальпию образования углеводородов, результаты применения которой хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Развиваемый подход может быть использован и при описании энтальпий образования ди- и полизамещенных молекул. При этом необходимо учитывать (например, по теории возмущений) взаимодействие замещенных групп, что остается за рамками настоящей работы. Анализ экспериментальных данных [1] показывает, что вклады взаимодействия заместителей в ΔH_{f298} которые в первую очередь должны проявляться как разница энтальпий образования различных изомеров (с одинаковыми заместителями), достаточно малы. В табл. 3.5 и 3.6 приведен диапазон опытных значений энтальпий дизамещенных и полизамещенных углеводородов. Это обстоятельство позволяет в первом приближении применить развиваемый подход для описания ΔH_{f298}

полизамещенных углеводородов, рассматривая вклады в ΔH_{f298} нескольких заместителей аддитивно в пренебрежении их взаимодействием. Результаты такого расчета, представленные в табл. 3.5 и 3.6, демонстрируют

Таблица 3.5 Энтальпии образования дизамещенных углеводородов кДж/моль

Незамещенная молекула	Заместители		Расчет		Эксперимент [1]
	X	Y	Однофакторная регрессия	Двухфакторная регрессия	
C ₂ H ₂	CH ₃	CH ₃	-144	-143	-146
	CH ₃	C ₂ H ₅	-126	-124	-129
	CN	CN	-531	-532	-533
C ₂ H ₄	CH ₃	CH ₃	8	9	7-11
	CH ₃	C ₂ H ₅	27	28	28-32
	CH ₃	C ₃ H ₇	49	50	52-54
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	55	55	50-54
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	47	47	48-54
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	68	69	69-73
	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	74	74	76-80
	F	F	347	361	345
	Cl	Cl	-18	-21	-4--1
C ₆ H ₆	CH ₃	CH ₃	-26	-26	-17--
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	13	13	22-25
	F	F	300	316	295-310
	Cl	Cl	-38	-39	-30--23
C ₂ H ₆	CH ₃	CH ₃	138	137	146
	CH ₃	C ₂ H ₅	157	157	146-154
	CH ₃	C ₃ H ₇	178	178	167-174
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	184	183	174-178
	CH ₃	NO ₂	131	130	125-140
	C ₂ H ₅	NO ₂	151	150	144-164
	C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	224	223	214-215
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	177	176	167-172
	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	198	197	188-192
	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	203	203	195-199
	F	F	450	436	494
	Cl	Cl	142	141	130
	Br	Br	53	52	39
I	I	-60	-62	-67	

Таблица 3.6 Энтальпия образования полизамещенных углеводородов кДж/моль

Незамещенная молекула	Заместитель	Расчет		Эксперимент [1]
		Однофакторная регрессия	Двухфакторная регрессия	
C ₂ H ₄	(CH ₃) ₃	38	39	43
	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	58	58	58-60
	(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	79	80	81-83
	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	77	77	78-80
	(CH ₃) ₄	69	69	59
	(CH ₃) ₃ C ₂ H ₅	88	89	88
	F ₄	745	775	659
	Cl ₄	15	11	14
	Cl ₂ F ₂	380	393	336
	ClF ₃	563	584	545-560
C ₆ H ₆	(CH ₃) ₃	3	3	-4
	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	22	22	20-33
	(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	43	44	22-25
	(CH ₃) ₄	31	32	42-45
	F ₆	1067	1115	957
	Cl ₆	51	50	34
C ₂ H ₆	(CH ₃) ₃	165	164	153-165
	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	184	183	172-186
	(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	205	204	195-206
	(CH ₃) ₄	191	190	178-186
	Cl ₂ F ₃	690	668	700
	(CH ₃) ₅	218	216	205
	(CH ₃) ₆	244	243	226
	(CH ₃) ₂ i-C ₃ H ₇	210	209	199-205
	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	203	203	190-202
	(CH ₃) ₃ i-C ₃ H ₇	237	236	216-224
	(C ₂ H ₅) ₃	223	222	211-215
	(CH ₃) ₄ C ₂ H ₅	237	236	216-220

хорошее согласие с экспериментом. Как и следовало ожидать, при увеличении числа заместителей ошибка описания опытных данных возрастает.

3.2.1. Энтальпии фазовых переходов замещенных углеводородов

Обратим внимание на наличие регрессионных зависимостей типа (2.16)-(2.18) для теплот образования замещенных углеводородов в жидкой фазе. Параметры этих корреляций приведены в табл. 3.7, а соответствующие значения энтальпий образования метил- и нитрозамещенных углеводородов в жидкой фазе сопоставляются с экспериментом [1, 111] в табл. 3.8. В качестве экспериментального значения для ΔH_{f298} молекулы нафталина в жидкой фазе взята величина - 97,15 кДж/моль, найденная из ΔH_{f298} в газовой фазе и теплоты парообразования $\Delta H_v = 53,81$ кДж/моль, которая в свою очередь определена как разность теплот сублимации и плавления по данным [111].

Таблица 3.7. Параметры корреляционных зависимостей изменения энтальпии образования углеводородов при замещении в жидкой фазе

	X=NO ₂ n=8			X=CH ₃ n=10		
	аддит. схема	однофактор. р. регрессия	двухфактор. регрессия	аддит. схема	однофактор. регрессия	двухфактор. регрессия
A [кДж/моль]	-	-803,6	-567,1	-	184,3	228,1
B [кДж/моль]	-	25,48	-112,0	-	33,95	11,57
S ₀ [кДж/моль]	8,1	1,9	1,5	9,5	5,4	5,1
S _A [кДж/моль]	-	67,1	27,9	-	40,9	53,3
S _B [кДж/моль]	-	1,88	14,88	-	1,78	10,20
R	-	0,97	0,98	-	0,82	0,84
δ %	4,8	1,1	0,9	6,6	3,8	3,6

В связи с тем, что теплоты сублимации и плавления для нафталина измерены при различных температурных (298 К и 352 К), эта молекула в корреляции не включена, а данные, представленные для нее в табл. 3.8 определены по регрессиям (2.17)-(2.18). Из табл. 3.8 видно, что точность описания опытных данных ΔH_{f298} в жидкой фазе близка к точности описания в газовой фазе. Используя это обстоятельство можно получить расчетные значения теплот парообразования рассмотренных молекул как разности ΔH_{f298} в жидкой и газовой фазах и сопоставить их с имеющимся прямым экспериментом по теплотам парообразования [5]. В случае незамещенного ацетилена экспериментальное значение ΔH_{f298} взято как разность опытных значений ΔH_{f298} в газовой и жидкой фазах (табл. 3.4 и табл. 3.8).

Отметим, что хорошее согласие разностей рассчитанных значений ΔH_{f298} в газовой и жидкой фазах с экспериментом по теплотам парообразования еще не означает, что аналогичные регрессионные зависимости типа (2.17)-(2.18) для теплот парообразования должны иметь высокие коэффициенты корреляции. Действительно, значения коэффициентов А и В подобных зависимостей должны быть близки к разностям соответствующих коэффициентов в газовой и жидкой фазах, т.е. достаточно малы, в то время как их ошибки зависят от точности прямого эксперимента по ΔH_v , а также объема и размаха выборки.

Так, анализ экспериментальных данных по ΔH_v в случае нитрозамещенных углеводородов показывает отсутствие корреляционных зависимостей типа (2.17)-(2.18) (для однофакторной и двухфакторной регрессий $R = 0,05$, $S_0 = 2,1$ кДж/моль), что вынуждает ограничиться аддитивной схемой, тем более, что в этом случае остаточная погрешность достаточно мала $S_0 = 2,1$ кДж/моль, а $\hat{\sigma} = 4,5$ % ($B = + 24,14$ кДж/моль). В случае же метилзамещенных углеводородов ситуация иная: однофакторная и двухфакторная регрессии дают близкие результаты ($R = 0,93$, $S_0 = 1,26$ кДж/моль, $\hat{\sigma} = 4,9$ %), существенно улучшающие описание аддитивной схемы ($S_0 = 3.43$ кДж/ моль, $\hat{\sigma} = 13,2$ %). В табл. 3.8 приведены результаты прямого расчета ΔH_v (расч. 3) нитросоединений по

Таблица 3.8. Теплоты образования в жидкой фазе $\Delta H_{f298,L}^0$ кДж/моль и теплоты парообразования ΔH_v кДж/моль замещенных углеводородов

Незамещен. молекула	X=NO ₂							X=CH ₃						
	$\Delta H_{f298,L}^0$			ΔH_v				$\Delta H_{f298,L}^0$			ΔH_v			
	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Расч.3	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Расч.3	Эксп.
C ₂ H ₂	-283,5	-277,7	-	77,9	47,5	31,3	-	-165,1	-163,7	-164,3	20,3	21,1	21,0	21,1
C ₄ H ₆	-65,7	-60,9	-	61,5	52,3	46,2	-	-50,1	-49,4	-	29,9	30,5	28,2	-
C ₄ H ₆ -2	-44,0	-37,1	-	52,7	48,5	46,2	-	-55,0	-54,2	-49,4	27,9	28,6	26,2	26,8
C ₆ H ₆	-17,7	-14,2	-15,9	65,8	60,0	58,0	55,0	-16,4	-16,1	-12,0	38,0	38,2	39,0	38,9
C ₁₀ H ₈	-63,7	-58,7	-	84,9	79,2	78,0	-	-65,0	-64,4	-	57,7	58,2	58,7	57,3
C ₁₀ H ₈ -2	-66,6	-62,6	-	86,1	79,8	78,0	-	-64,4	-63,9	-	57,9	58,3	59,0	-
C ₂ H ₆	147,3	145,6	143,6	42,7	41,9	40,9	41,4	130,7	130,1	123,1	19,4	19,1	20,5	19,2
C ₃ H ₈	167,0	165,7	168,0	46,1	44,5	43,4	43,5	152,8	152,4	147,7	22,1	21,9	23,2	21,3
C ₃ H ₈ -2	180,2	181,5	181,2	40,6	41,8	43,4	41,3	149,8	149,6	158,4	20,6	20,8	22,0	-
C ₄ H ₁₀	191,3	190,2	192,5	48,4	46,8	45,5	48,5	177,4	177,0	173,2	24,3	24,2	25,3	26,8
C ₄ H ₁₀ -2	205,8	207,5	207,5	42,5	43,8	45,5	43,8	174,1	174,0	179,7	23,0	23,0	24,0	25,1

аддитивной схеме, а метилзамещенных углеводородов по уравнению (2.17) $A_1 = +73,7 \pm 9,7$ кДж/моль, $B_1 = -5,67 \pm 0,43$ кДж/моль.

Из сравнения результатов прямого и косвенного ($\Delta H_v = \Delta H_{fg} - \Delta H_{fl}$) расчетов с экспериментальными значениями ΔH_v видно, что уровень точности описания экспериментальных данных в обоих случаях примерно одинаков и ошибка составляет менее 4 кДж/моль. Аналогичные расчеты можно проделать и для других фазовых переходов.

Заметим, что наличие информации по теплотам парообразования и теплотам образования в жидкой фазе дает возможность получить значения теплот образования в газовой фазе (в случае отсутствия прямых экспериментальных данных) и сравнить их с расчетными значениями на основе корреляций (2.17), (2.18). Так для нитробензола $\Delta H_{fg} = 55,02 + 15,90 = 70,92$ кДж/моль, тогда как расчет по уравнению (2.17) дает 83,5 кДж/моль, а по уравнению (2.18) 74,2 кДж/моль. Видим, что и в этом случае погрешность описания эксперимента по двухфакторной регрессии не превышает 4 кДж/моль.

3.2.2. Энтальпия образования «аза»-, «окса»- и «тия»-замещенных углеводородов

Ранее показано [59, 120], что замена фрагмента СН в ароматическом ядре на атом азота («азазамещение») также моделируется на основе теории возмущений и дает достаточно надежное описание физико-химических характеристик, в том числе энтальпии образования, азинов. Естественно, что развиваемый подход к описанию влияния заместителей на ΔH_{f298} был применен и к азазамещению в рамках всевалентного метода MINDO/3. При азазамещении ацетилену отвечает цианводород, этилену - метилниамид, бензолу - пиридин, метану - аммиак и т.д. При этом энтальпии образования азотсодержащих соединений описываются на основе расчета MINDO/3 незамещенных углеводородных аналогов. Результаты такого описания представлены в табл. 3.9, где кроме «аза»-замещения на аналогичной основе рассмотрены «окса»- и «тия»-

замещения, (фрагмент CH_2 заменяется на атом кислорода и серь; соответственно). Как видно из табл. 3.9 в рамках единой модели (на

Таблица 3.9. Энтальпии образования азот-, кислород- и серосодержащих соединений как «аза»-, «окса»- и «тиа»-замещенных углеводородов $-\Delta H_{f298}$ кДж/моль

Незамещен. молекула	Аза-замещение			Окса-замещение			Тиа-замещение		
	Замещенная молекула	Расчет	Эксп.	Замещенная молекула	Расчет	Эксп.	Замещенная молекула	Расчет	Эксп.
Ацетилен	циановодород	-132,2	-130,5	-	-	-	-	-	-
Метилацетилен	аминоацетилен	-250,3	-	оксиацетилен	-67,4	-	тиоксиацетилен	-244,5	-
Метилацетилен-2	ацетонитрил	-87,4	-87,9	-	-	-	-	-	-
Этилен	метиленимид	-78,1	-	метаналь	122,9	115,9	тиометаналь	-92,5	-91,5
Бензол	пиридин	-126,8	-140,2	-	-	-	-	-	-
Метан	аммиак	28,2	45,7	вода	219,6	241,8	сероводород	24,6	20,2
Этан	метиламин	19,6	23,0	метанол	202,4	201,2	тиометанол	25,5	23,0
Пропан	этиламин	41,7	46,0	этанол	223,1	234,8	тиоэтилен	46,1	46,1
Пропан-2	диметиламин	22,4	18,8	диметиловый эфир	197,6	184,1	диметилсульфид	36,7	37,5
Бутан	пропиламин	64,4	72,4	пропанол	245,9	357,5	тиопропанол	68,5	67,9
Бутан-2	метилэтиламин	43,3	-	метилэтиловый эфир	217,9	216,4	метилэтилсульфид	58,3	59,6

основе одной регрессионной зависимости) расчет, как ни удивительно, адекватно описывает молекул существенно различной химической природы. Подчеркнем, однако, что в отличии от однофакторной регрессии (2.17) двухфакторная дает в целом менее удовлетворительные результаты. Так, однофакторная модель для азамещения дает: $R = 0,996$, $S_0 = 6,4$ кДж/моль, $\hat{\sigma} = 7,4 \%$, $A_1 = 2268,5 - 39,0$ кДж/моль, $B_1 = -35,39 \pm 2,50$ кДж/моль; для оксазамещения $R = 0,95$, $S_0 = 9,2$ кДж/моль, $\hat{\sigma} = 4,5 \%$, $A_1 = 855,6 \pm 116,8$ кДж/моль, $B_1 = 161,19 \pm 6,81$ кДж/моль; для тиазамещения $R = 0,990$, $S_0 = 1,3$ кДж/моль, $\hat{\sigma} = 2,2 \%$, $A_1 = 566,3 \pm 32,8$ кДж/моль, $B_1 = -44,83 \pm 9,41$ кДж/моль. В целом, для этой группы молекул остаточная погрешность в рамках простой аддитивной модели составляет 47,4 кДж/моль, для однофакторной регрессии 6,5 кДж/моль, для двухфакторной - 31,0 кДж/моль. В таблице 3.9 представлены результаты расчета по уравнению (2.17).

3.3. Абсолютная энтропия

При решении задачи о влиянии замещения на изменение абсолютной энтропии системы возможны два подхода - термодинамический и молекулярно-статистический. Хотя феноменологическая термодинамика дает общие соотношения между параметрами физической системы, она не позволяет в силу своей общности (и потому ограниченности) теоретически рассчитать термодинамические функции каждой конкретной системы с учетом свойств частиц, образующих ее. Методы статистической механики в принципе позволяют решить задачу о количественной связи между значениями термодинамических функций и свойствами частиц, образующих систему. Однако применение методов статистической механики при решении многих практических задач встречает зачастую трудности вычислительного характера, сопряжено с увеличением объема необходимой для расчетов исходной информации и оправдано лишь в тех случаях, когда методы термодинамики недостаточны. Поэтому в дальнейшем при решении задачи об изменении энтропии при замещении мы будем применять оба

подхода, используя преимущества каждого из них. Термодинамические соотношения, связывающие энтальпию образования с теплоемкостью и с энтропией, позволяют получить регрессионную зависимость между энтропией и параметрами электронной структуры незамещенной системы. Далее, используя формулы статистической механики, можно выделить различные составляющие энтропии процесса замещения и по возможности (и при необходимости!) учесть влияние наиболее существенных факторов, отсутствующих в регрессионных уравнениях.

Синтез этих двух подходов позволит добиться достаточно высокой точности расчетов при относительной простоте вычислительной схемы.

3.3.1. Термодинамическое описание изменения энтропии при замещении

Как было показано ранее (см. раздел 2), изменение энтропии, как и любой другой термодинамической функции, при замещении может быть описано регрессионной зависимостью по тем же факторам, что и изменение энтальпии образования. Теоретически связь между энтропией и энтальпией образования можно получить из соотношений, связывающих эти величины с теплоемкостью, если рассматривать их как функции температуры [121-125]. Исключив из соответствующих термодинамических соотношений теплоемкость можно получить зависимость абсолютной энтропии от энтальпии образования. Однако, несколько проще можно получить регрессионную зависимость энтропии от параметров электронной структуры молекулы, если воспользоваться достаточным условием инвариантности формы регрессионных уравнений для термодинамических характеристик, полученным нами в разделе 2. Как известно, энтропия связана с теплоемкостью при постоянном давлении соотношением:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (3.9)$$

Положив в этом выражении $T_0 = 0$ и принимая во внимание, что на основе третьего закона термодинамики $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$ получим:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (3.10)$$

Здесь энтропия выражена через теплоемкость при помощи линейных операторов. Регрессионные уравнения для теплоемкости нами были получены ранее (2.16)-(2.18). Нетрудно убедиться, что все три пункта достаточного условия инвариантности выполняются (если считать, что F - это теплоемкость C_p , Φ - энтропия, а факторы X_j - заряды и самополяризуемости). Поэтому для энтропии s_p можно записать регрессионные уравнения с переменными коэффициентами в виде:

$$S(T) = S^{(0)}(T) + B_0^S(T) \quad (3.11)$$

$$S(T) = S^{(0)}(T) + A_1^S(T)q + B_1^S(T) \quad (3.12)$$

$$S(T) = S^{(0)}(T) + A_2^S(T)q + C_2^S(T)\pi_{ii} + B_2^S(T) \quad (3.13)$$

Коэффициенты этих регрессионных уравнений могут быть выражены через коэффициенты уравнений для теплоемкости (2.16)-(2.18):

$$A_k^S(T) = \int_0^T \frac{A_k^C(T)}{T} dT \quad B_k^S(T) = \int_0^T \frac{B_k^C(T)}{T} dT \quad C_2^S(T) = \int_0^T \frac{C_2^C(T)}{T} dT \quad (3.14)$$

Коэффициенты уравнений для теплоемкости в свою очередь связаны с соответствующими регрессионными коэффициентами для энтальпии образования посредством операции дифференцирования (раздел 2). Ввиду некорректности операции дифференцирования погрешность вычисления коэффициентов $A_k^C(T)$, $B_k^C(T)$, а следовательно и $A_k^S(T)$ и $B_k^S(T)$ по известным функциям $A_k(T)$ и $B_k(T)$, вообще говоря, может быть сколь угодно большой, даже если сами эти функции $A_k(T)$, $B_k(T)$ имеют малую абсолютную погрешность. Поэтому связь между коэффициентами уравнений для энтропии и коэффициентами уравнений для энтальпии образования не будет строго функциональной, а скорее

стохастической. Кроме того коэффициенты $A_k(T)$ и $B_k(T)$ являются случайными функциями, зависящими от случайных ошибок в исходной информации. А это означает, что описать с достаточно высокой точностью все термодинамические свойства замещенных систем, используя лишь функции $A_k(T)$ и $B_k(T)$ невозможно. Статистическую оценку параметров регрессий (3.11)-(3.13) можно получить из наилучшего согласия с экспериментальными данными по энтропии соответствующих соединений. Исходя из уравнений (3.11)-(3.13) можно записать соответствующие регрессионные зависимости при фиксированных значениях температуры:

$$S = S^{(0)} + B_0^S \quad (3.15)$$

$$S = S^{(0)} + A_1^S q + B_1^S \quad (3.16)$$

$$S = S^{(0)} + A_2^S q + C_2^S \pi_{ii} + B_2^S \quad (3.17)$$

Итак, мы получили для изменения энтропии при замещении регрессионные зависимости исходя из регрессионных моделей для ΔH_f и опираясь лишь на дифференциальные соотношения феноменологической термодинамики. Конечно, для этих регрессий нельзя ожидать такого же удовлетворительного согласия расчетных значений со справочными, как для энтальпии образования (даже несмотря на дополнительный параметр двухфакторной модели). Дело в том, что на остаточную погрешность, коэффициент корреляции и другие параметры могут оказывать влияние факторы, не учитываемые в регрессиях. Для выявления этих факторов обратимся к расчету энтропии методами статистической механики.

3.3.2 Статистический подход при описании изменения энтропии при замещении

Как известно, абсолютную энтропию идеального газа можно представить как сумму энтропии поступательного движения, энтропии вращательного

движения, энтропии внутреннего вращения и энтропии колебательного движения [1, 124, 126-129]:

$$S = S_{tr} + S_{or} + S_{ir} + S_{vib} \quad (3.18)$$

Кроме того, при расчете энтропии необходимо учитывать такие факторы, как число симметрии молекулы, оптическую изомерию и наличие заторможенности внутреннего вращения, а при высоких температурах еще и электронную составляющую.

Рассмотрим изменение каждого энтропийного составляющего при замещении и проанализируем с точки зрения зависимости этих величин от выбранных факторов q и π_{ii} . Все слагаемые составляющих энтропии можно условно разбить на 4 вида: 1) константы; 2) слагаемые, зависящие только от параметров заместителя; 3) слагаемые, зависящие от параметров замещаемого субстрата, но по своей физической сущности, не зависящие от заряда и самополяризуемости замещаемого атома водорода; 4) слагаемые, зависящие (непосредственно или опосредовано через другие параметры) от заряда и самополяризуемости атома водорода по месту замещения. Ясно, что слагаемые первого и второго видов не оказывают влияние на качество регрессионных зависимостей, так как не зависят от элементов выборки и просто должны войти в свободный член регрессии B_R . Слагаемые третьего вида требуют исследования на величину допускаемой погрешности при замене их аддитивной составляющей, общей для всех элементов выборки и для каждого конкретного заместителя. Слагаемые четвертого вида - это именно те составляющие изменения энтропии, которые могут быть описаны при помощи факторов q и π_{ii} и отражают энтропийный эффект взаимодействия между фрагментами молекулы. Абсолютная энтропия поступательного движения идеального газа описывается уравнением Сакура-Тетроде, которое можно представить в виде:

$$S_{tr} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + \text{const} \quad (3.19)$$

где M - молекулярная масса газа, T - абсолютная температура, V - мольный объем, R - универсальная газовая постоянная, а в $const$ входят только фундаментальные константы. Записав это уравнение для незамещенной и для замещенной молекул и вычтя из второго первое получим выражение для изменения поступательной составляющей энтропии при замещении:

$$\Delta S_{tr} = \frac{3}{2} R \ln \left(1 + \frac{M_R - 1}{M_0} \right) \quad (3.20)$$

где M_R и M_0 - молекулярные массы заместителя и незамещенной молекулы соответственно.

Вращательная составляющая энтропии для нелинейных молекул может быть записана в виде:

$$S_{or} = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{1}{2} R \ln D - R \ln \sigma_{\omega} + const \quad (3.21)$$

Здесь σ_{ω} - число симметрии молекулы в целом; $D = I_x I_y I_z$ произведение трех главных моментов инерции молекулы. Для расчета этой величины необходимо знать атомные массы, межатомные расстояния и валентные углы в молекуле, которые обычно определяются методами электронной дифракции. Сам расчет D можно проводить по методу Гиршфельдера [130, 131]. Из формулы для S_{or} легко получить выражение для приращения вращательной составляющей энтропии при замещении:

$$\Delta S_{or} = \frac{1}{2} R \ln \frac{D}{D_0} - R \ln \frac{\sigma_{\omega}}{\sigma_{\omega_0}} \quad (3.22)$$

В этой формуле индекс "о" относится к соответствующей характеристике незамещенной молекулы. Для многих газообразных веществ кроме вращения всей молекулы при расчете энтропии необходимо учитывать вращение одной группы атомов относительно другой, причем это вращение может быть как свободным так и заторможенным. Получим выражение для приращения энтропии внутреннего вращения при замещении в предположении, что все группы атомов (волчки) вращаются без преодоления потенциального барьера. Вклад, в энтропию

за счет свободного вращения внутреннего ротатора в молекуле можно представить в виде:

$$S_{ir} = \frac{1}{2} R \ln I_r - R \ln \sigma_r + C \quad (3.23)$$

где I_r - приведенный момент инерции вращающейся группы атомов; σ_r - число симметрии волчка; C - константа, зависящая лишь от температуры и универсальных постоянных

$$C = \frac{1}{2} R (1 + \ln 8\pi^3 kT) = 12,6976 + 9,5731 \lg T \left[\frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} \right]$$

Пусть в незамещенной молекуле имеется n волчков, а в замещенной - m . Тогда приращение энтропии внутреннего свободного вращения при замещении определяется равенством:

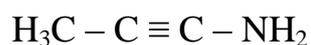
$$\Delta S_{ir} = \frac{1}{2} R \ln \frac{\prod_{k=1}^m I_{rk}}{\prod_{j=1}^m I_{rj}} - R \ln \frac{\prod_{k=1}^m \sigma_{rk}}{\prod_{j=1}^m \sigma_{rj}} + (m - n)C \quad (3.24)$$

В этом выражении индекс "к" относится к замещенной молекуле, а индекс " j " к незамещенной. При дальнейшем упрощении этой формулы можно, в принципе, различать два возможных вида замещения:

1. Замещается атом водорода, не входящий ни в одну из вращающихся групп атомов незамещенной молекулы (в этом случае $m \geq n$);
2. Замещается атом водорода на волчке - при этом считаем, что симметричный волчок "разрушается", в этом случае $m \geq n-1$. Но независимо от вида замещения для ΔS_{ir} будем иметь:

$$\Delta S_{ir} = \frac{1}{2} R \ln \prod_{l=1}^{m-n} I_{rl} - R \ln \prod_{l=1}^{m-n} \sigma_{rl} + (m - n)C \quad (3.25)$$

где I_{rl} и σ_{rl} - характеристики волчков заместителя, точнее, характеристики волчков замещенной молекулы, образовавшихся в результате замещения. То, что это не одно и то же, можно проиллюстрировать на примере замещения метилацетилена, не имеющего волчков, аминогруппой:



В результате такого замещения образуется волчок CH_3 , которого не было у заместителя. А при замещении одного из концевых атомов водорода в пропане (или бутане), имеющего два симметричных волчка $-\text{CH}_3$, группой CN образуется соединение с одним волчком. В этом случае $m < n$, а величина ΔS_{ir} имеет значение энтропии внутреннего вращения "разрушенного" волчка, но с противоположным знаком. В частности, если в рассматриваемых молекулах содержатся лишь симметричные волчки $-\text{CH}_3$, то для ΔS_{ir} будем иметь:

$$\Delta S_{ir} = \frac{m-n}{2} R \ln I_{\text{CH}_3} - (m-n) R \ln 3 + (m-n) C \quad (3.26)$$

где I_{CH_3} среднее значение приведенного момента инерции для группы CH_3 . При вращении асимметричного волчка будет происходить смещение центра инерции молекулы относительно остова. Для учета этого смещения, вообще говоря, необходимо внутреннее вращение волчка рассматривать вместе с колебательным движением атомов по всем связям в молекуле. Заметим, что даже приближенное решение задачи о расчете энтропии внутреннего вращения для случая асимметричного волчка требует как резкого увеличения объема исходной информации для каждой молекулы, так и значительного усложнения расчетной схемы. Точное теоретическое решение в общем виде задачи о расчете термодинамических функций молекулярных систем с асимметричными волчками, видимо, не получено до сих пор.

При рассмотрении энтропии колебательного движения атомов, как обычно, будем считать, что колебания в молекуле являются гармоническими и происходят независимо друг от друга. Колебательные частоты молекулы обычно относят к валентным связям атомов и к крутильным колебаниям группы атомов при наличии высоких потенциальных барьеров. Известно, что частоты, относящиеся к определенным видам связей в органических молекулах, почти не изменяются при переходе от одной молекулы к другой. Пусть S_{vi} - энтропия

колебательного движения, соответствующего частоте ν_i . Тогда для нелинейной многоатомной молекулы вклад колебательной составляющей в энтропию равен:

$$S_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6-t} S_{\nu_i} \quad (3.27)$$

где N - число атомов в молекуле; t – число волчков.

Легко показать, что приращение энтропии колебательного движения, при замещении описывается формулой

$$\Delta S_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3(N-N_0)} S_{\nu_i} - \sum_{i=1}^{m-n} S_{\nu_i} + S_{\nu_{\text{MR}}} - S_{\nu_{\text{MH}}} \quad (3.28)$$

Где N и N_0 - числа атомов в замещенной и незамещенной молекулах соответственно, $S_{\nu_{\text{MR}}}$ и $S_{\nu_{\text{MH}}}$ - энтропии, соответствующие колебательным частотам связей остов-заместитель и остов-водород. При этом мы не разделяем валентные и деформационные частоты валентных связей.

Еще один фактор, который необходимо учесть при расчете энтропии - наличие заторможенности внутреннего вращения [1, 122, 126, 127, 132-136]. Если энергия потенциального барьера превосходит энергию вращения группы атомов в молекуле, то будут происходить крутильные колебания около положения равновесия, соответствующего минимуму потенциальной энергии. С ростом температуры амплитуда колебаний увеличивается до тех пор, пока энергия вращения не превзойдет энергию потенциального барьера V . После этого начнется заторможенное вращение волчка и с возрастанием температуры оно будет становиться все более свободным. Как было показано Питцером и Гвином [132] на основе общего квантово-механического подхода величина энтропии S_{hr} (и ряда других термодинамических функций) заторможенного внутреннего вращения является универсальной функцией безразмерных величин V/RT и I/Q_f , где V - высота потенциального барьера, а Q_f - статистическая сумма по состояниям для волчка. Очевидно, в случае учета заторможенности внутреннего вращения, изменение энтропии при замещении для внутреннего вращения будет равно:

$$\Delta S_{hr} = \sum_{k=1}^{m-n} [S_{ir} - (S_{ir} - S_{hr})_k] = \sum_{k=1}^{m-n} S_{hrk} \quad (3.29)$$

Если значения V_k для потенциальных барьеров известны, то величины $(S_{ir} - S_{hr})_k$ можно вычислить при любой температуре по таблицам Питцера.

Как известно, молекулы органических соединений могут иметь оптические изомеры, если содержат асимметричный атом углерода [137, 138]. Наличие такого атома приводит к появлению двух зеркально симметричных пространственных форм молекулы, которые нельзя совместить никаким вращением. Это в свою очередь приводит к увеличению числа возможных пространственных ориентации молекулы и, как следствие, к возрастанию энтропии. Поэтому, обычно при расчете абсолютной энтропии наряду с поправкой на симметрию делают поправку на оптическую изомерию η введением слагаемого $R \ln \eta$, где $\eta = 2^l$, если молекула содержит l асимметричных атомов углерода. Учет поправки на оптическую изомерию при замещении приводит к появлению слагаемого для изменения энтропии:

$$\Delta S_{\eta} = R \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (3.30)$$

Теперь можно записать и проанализировать выражение для приращения энтропии при замещении с учетом всех видов составляющих:

$$\Delta S = \Delta S_{tr} + \Delta S_{or} + \Delta S_{ir} + \Delta S_{vib} + \Delta S_{hr} + \Delta S_{\eta}$$

$$\Delta S = \frac{3}{2} R \ln \left(1 + \frac{M_R - 1}{M_0} \right) + \frac{1}{2} R \ln \frac{D}{D_0} - R \ln \frac{\sigma_{\omega}}{\sigma_{\omega_0}} + \frac{1}{2} R \ln \prod_{k=1}^{m-n} I_{rk} - R \ln \prod_{k=1}^{m-n} \sigma_{rk} +$$

$$(m - n)C + \sum_{i=1}^{3(N - N_0)} S_{v_i} - \sum_{k=1}^{m-n} S_{v_k} + S_{v_{MR}} - S_{v_{MH}} - \sum_{k=1}^{m-n} (S_{ir} - S_{hr})_k + R \ln \frac{\eta}{\eta_0}$$

Если учесть, что:

$$R \ln \frac{\sigma_{\omega}}{\sigma_{\omega_0}} + R \ln \prod_{k=1}^{m-n} \sigma_{rk} - R \ln \frac{\eta}{\eta_0} = R \ln \frac{\sigma/\eta}{\sigma_0/\eta_0} \quad (3.31)$$

то окончательно получим:

$$\Delta S = \frac{3}{2} R \ln \left(1 + \frac{M_R - 1}{M_0} \right) + \frac{1}{2} R \ln \frac{D}{D_0} - R \ln \frac{\sigma/\eta}{\sigma_0/\eta_0} + (m - n)C + \sum_{i=1}^{3(N-N_0)} S_{v_i} - \sum_{k=1}^{m-n} S_{v_k} + S_{v_{MR}} - S_{v_{MH}} \quad (3.32)$$

Величина $\sum_{i=1}^{3(N-N_0)} S_{v_i}$ зависит только от заместителя и практически не изменяется при переходе от одной выборки к другой. Поэтому вклад этого слагаемого не влияет на качество регрессий, во всяком случае, не ухудшает. Слагаемые $S_{v_{MR}}$ и $S_{v_{MH}}$ зависят от субстрата (а первое еще и от заместителя) и, следовательно, являются функциями элементов выборки. Но по своей физической сущности эти величины должны быть связаны с зарядом и самополяризуемостью замещаемого атома водорода и как следствие, должны описываться регрессионной зависимостью по этим факторам. Вклады трех слагаемых $\frac{1}{2} R \ln \prod_{k=1}^{m-n} I_{rk} + (m - n)C - \sum_{k=1}^{m-n} (S_{ir} - S_{hr})_k$ в приращение энтропии при замещении должны учитываться или не учитываться одновременно, поскольку в последнее слагаемое входят величины S_{ir} , содержащие в себе сумму первых двух слагаемых. Но для этого необходима информация по величинам потенциальных барьеров для каждой молекулы и для каждого волчка. Кроме того, необходимо произвести расчет величин I/Q_f для каждого волчка и затем по таблицам Питцера и Брюера [1] определить снижение энтропии при заторможенном вращении. Ввиду отсутствия достаточно полной и надежной информации по потенциальным барьерам вводить соответствующие поправки целесообразно лишь в исключительных случаях. В том случае, когда мы имеем выборку, допускающую учет всех видов поправок кроме поправки на заторможенность внутреннего вращения, можно решить обратную задачу определения величин потенциальных барьеров по расхождению расчетных и экспериментальных значений энтропии. Однако на этом вопросе мы здесь останавливаться не будем. Заметим, кстати, что на качество регрессий решающее влияние оказывают не столько величины самих добавок от каждого слагаемого ΔS , сколько разброс этих добавок по элементам

выборки. С этой точки зрения наиболее существенным фактором при расчете энтропии является изменение числа симметрии молекулы при замещении. Что же касается двух оставшихся слагаемых, то здесь можно сказать следующее. Ясно, что отношения молекулярных масс и произведений главных моментов инерции замещенной молекулы и субстрата никак не зависят от заряда и самополяризуемости атома водорода и пренебрежение этими поправками должно привести к возрастанию погрешности результатов. Но если для изменения массы ввести поправку довольно просто, то учет вклада слагаемого $\frac{1}{2} R \ln \frac{D}{D_0}$ осуществить сложнее, хотя в принципе тоже возможно. Однако гораздо проще сделать вывод о допустимости пренебрежения вкладом этого слагаемого в энтропию по результатам расчетов, чем получить прямую оценку. Тем более, что расчет D и D_0 для каждого элемента выборки является достаточно трудоемкой вычислительной задачей и учет вклада этого слагаемого в энтропию вращения замещенной молекулы в значительной мере снижает эффективность предлагаемого метода расчета энтропии. Хотя учет поправки на изменение молекулярной массы не представляет никаких трудностей, однако надо иметь в виду, что некоторые факторы, влияющие на изменение энтропии при замещении могут действовать так, что будет происходить частичная взаимная компенсация эффектов их влияния на ΔS . Поэтому учет какого-либо фактора для конкретного заместителя и конкретной выборки может иногда приводить не к улучшению результатов расчетов, а даже к значительному ухудшению (см. замечание к методу Масловых в разделе 1).

На основании всего изложенного можно сделать вывод: вопрос о введении той или иной поправки при расчете энтропии зависит от наличия необходимой информации, от требуемой точности результатов и допустимого усложнения вычислительной схемы и должен решаться с учетом всех конкретных условий проведения расчетов.

3.3.3 Абсолютная энтропия замещенных углеводов

Разработанная схема расчета энтропии замещенных углеводов при $T = 298,15 \text{ K}$ была апробирована на примере тех же соединений и заместителей, для которых ранее были получены энтальпии образования см. раздел 3.2) . Расчеты проводились по простой аддитивной схеме, однофакторной и двухфакторной линейным регрессионным моделям (3.15)-(3.17) сначала без учета каких либо поправок с целью проверки работоспособности схемы в целом. Применяемый математический аппарат здесь не приводится, поскольку линейные регрессии хорошо изучены и достаточно полно описаны в пособиях по математической статистике и регрессионному анализу [72-77, 139-145]. В табл. 3.10 представлены результаты регрессионного анализа (коэффициенты уравнений, стандартное отклонение, коэффициент корреляции, фактор рассогласования) для двух моделей и некоторые параметры расчета по простой аддитивной схеме для различных заместителей. Стандартное отклонение при описании абсолютной энтропии всех рассмотренных соединений составляет для аддитивной схемы 5,60 Дж/моль·К, для однофакторной регрессии 4,60 Дж/моль·К, для двухфакторной - 4,00 Дж/моль·К. На основании полученных данных можно сделать ряд выводов.

В целом схема расчета абсолютной энтропии замещенных углеводов по регрессионным моделям оказалась работоспособной, хотя результаты расчета энтропии продемонстрировали худшую сходимость к экспериментальным значениям по сравнению с расчетами энтальпии образования по соответствующим моделям (см. табл. 3.4). Это видимо, связано с тем, что энтропия не является энергетической характеристикой системы, а исходной посылкой при факторизации по параметрам q и π_{ii} была формула разложения полной энергии по степеням малого возмущения. Обычно к точности расчета энтропии предъявляются не столь высокие требования как, например, в случае энтальпии, при температурах не превосходящих 1000 К. Можно считать, что достигнутая точность расчета энтропии сопоставима с точностью расчета энтальпии образования при температуре 298 К, что позволяет по этим данным

рассчитывать такую важную с практической точки зрения термодинамическую функцию как энергия Гиббса. Заметим, что однофакторная регрессия незначима для всех заместителей, кроме NO_2 по отношению к аддитивной схеме. Двухфакторная регрессия значима для пяти заместителей (NH_2 , F, I, CN, NO_2). Но эти заместители отличаются малым объемом выборок ($n \leq 6$), следовательно, надежность полученных результатов и достоверность выводов, сделанных на их основе, будут низкими. В то же время для заместителя с наиболее представительной выборкой (CH_3 , $n=16$) получен абсолютно низкий уровень адекватности ($R = 0,25$, $S_0 = 5,66$ Дж/моль·К, $\hat{\sigma}=1,79$ %) для двухфакторной регрессии. Учитывая эти обстоятельства можно предположить, что учет влияния ряда существенных факторов на изменение энтропии при замещении путем введения в регрессионные уравнения соответствующих поправок, может привести к улучшению статистических характеристик регрессионных моделей. Как уже отмечалось выше, наиболее важной поправкой при расчете энтропии следует считать, видимо, поправку на изменение числа симметрии молекулы при замещении. Однако, при введении этой поправки могут возникнуть некоторые трудности, связанные с определением числа симметрии молекулы. Так, например, разные авторы аддитивных схем расчета энтропии вводят различные определения симметрии молекулы, которые не являются эквивалентными [7]. Наиболее распространенным в литературе является определение, согласно которому под числом симметрии понимается число неразличимых способов ориентации молекул в пространстве. При этом инверсия не учитывается. Хотя вопрос этот полностью еще не выяснен [146], высказывалось мнение [147], что, поскольку использование чисел симметрии в выражениях для констант скоростей может приводить к неверным результатам, все эти числа следует считать равными единице, а для получения правильных выражений констант скоростей следует учитывать число способов, которыми может осуществляться реакция. Таким образом, при введении поправок на симметрию регрессионные модели имеют место некоторая неопределенность, связанная с установлением величины этих поправок на основе принятого определения числа симметрии молекулы.

Таблица 3.10. Параметры регрессионных зависимостей изменения энтропии углеводородов при замещении

R	n	Метод расчета	Однофакторная регрессия				Двухфакторная регрессия				
			$A_R \pm S_A$,	$B_R \pm S_B$,	S_0 ,	R	$A_R \pm S_A$	$A_R \pm S_A$ 10^5	$B_R \pm S_B$	S_0	R
NH ₂	10	MINDO/3	222,8±190,29	56,95±5,03	4,51	0,38	-107,89±154,28	-6,66±1,89	344,7±81,89	2,9	0,83
		MNDO	-51,6±77,8	51,4±1,51	4,76	0,23	-487,73±139,94	-8,1±2,42	433,49±114,0	3,15	0,8
		AM1	-48,68±86,75	55,09±6,9	4,79	0,19	-635,73±174,31	-9,0±2,53	548,05±138,85	3,06	0,81
		PM3	-56,75±77,14	53,84±3,77	4,73	0,25	-559,43±175,72	-9,31±2,88	553,22±154,41	3,2	0,79
C ₃ H ₇	13	MINDO/3	86,09±31,06	121,88±1,24	4,04	0,68	480,39±65,02	7,01±1,13	-179,91±48,65	1,78	0,95
		MNDO	85,6±19,42	119,55±1,0	3,09	0,83	682,14±53,25	8,94±0,79	-301,13±37,39	0,8	0,99
		AM1	92,77±21,95	112,5±2,27	3,18	0,82	817,42±125,03	9,24±1,59	-401,18±88,34	1,48	0,97
		PM3	87,1±20,33	115,88±1,56	3,15	0,82	600,16±61,03	6,91±0,82	-258,79±44,29	1,06	0,98
C ₂ H ₅	11	MINDO/3	85,34±30,47	82,6±1,22	3,97	0,68	493,26±71,0	7,26±1,24	-229,58±53,26	1,83	0,95
		MNDO	84,71±19,25	80,25±1,0	3,06	0,83	683,82±47,72	8,97±0,71	-341,93±33,48	0,71	0,99
		AM1	91,71±21,73	73,29±2,24	3,15	0,82	845,03±135,81	9,56±1,72	-458,68±95,63	1,51	0,96
		PM3	86,14±20,18	76,63±1,55	3,12	0,82	610,06±58,53	7,03±0,78	-305,03±42,38	0,99	0,99
CH ₃	16	MINDO/3	114,01±38,3	40,62±1,53	5,46	0,62	-2,78±149,27	-1,89±2,33	122,28±100,8	5,53	0,65
		MNDO	87,88±36,34	37,28±1,56	5,87	0,54	-271,58±118,84	-5,18±1,66	283,41±79,0	4,61	0,77
		AM1	99,89±38,93	29,71±3,73	5,76	0,57	-340,38±149,46	-5,38±1,79	332,84±100,71	4,59	0,77
		PM3	88,94±37,65	33,5±2,6	5,91	0,53	-261,57±155,57	-4,58±1,99	284,41±108,86	5,16	0,7
F	4	MINDO/3	317,17±251,5	39,05±6,8	5,74	0,67	14,86±38,31	-6,46±0,53	320,58±23,17	0,67	0,998
		MNDO	12,95±142,37	31,1±4,27	7,68	0,06	-550,62±38,34	-9,63±0,62	488,4±29,3	0,69	0,998
		AM1	28,73±153,22	28,77±13,89	7,63	0,13	-692,56±9,12	-10,3±0,12	599,1±6,91	0,13	0,999
		PM3	15,35±139,89	30,43±8,61	7,67	0,08	-723,61±65,69	-11,65±1,0	660,78±54,15	0,93	0,996

Таблица 3.10. Параметры регрессионных зависимостей изменения энтропии углеводородов при замещении
(продолжение)

Cl	8	MINDO/3	269,93±70,61	50,57±1,85	2,99	0,84	154,23±102,44	-2,3±1,57	150,42±68,49	2,74	0,89
		MNDO	60,21±80,27	44,11±2,06	5,3	0,29	-280,91±151,78	-5,79±2,37	318,7±112,45	3,92	0,76
		AM1	71,53±89,14	38,69±7,78	5,26	0,31	-401,91±178,81	-6,58±2,34	403,83±129,82	3,59	0,81
		PM3	51,42±84,24	42,06±4,81	5,37	0,24	-317,93±219,6	-6,02±3,38	366,91±182,45	4,61	0,65
Br	9	MINDO/3	104,26±113,34	58,41±3,08	4,86	0,33	-232,77±80,49	-6,97±1,29	361,8±56,32	2,17	0,92
		MNDO	-46,55±73,94	56,42±1,8	5,01	0,23	-475,58±65,65	-7,39±1,04	406,51±49,49	1,77	0,95
		AM1	-37,26±84,15	59,11±7,21	5,08	0,17	-611,02±100,48	-7,93±1,3	498,84±72,51	2,05	0,93
		PM3	-47,7±76,7	58,43±4,24	5,01	0,23	-578,02±90,66	-8,83±1,42	534,38±76,67	1,99	0,93
I	4	MINDO/3	291,87±228,59	69,98±6,18	5,22	0,67	8,79±27,15	-6,04±0,38	333,15±16,66	0,47	0,999
		MNDO	12,96±130,06	62,65±3,9	7,01	0,07	-502,16±30,42	-8,81±0,49	480,63±23,26	0,55	0,998
		AM1	27,49±139,92	60,42±12,68	6,96	0,14	-631,07±14,07	-9,41±0,19	581,16±10,66	0,2	0,999
		PM3	15,18±127,78	61,98±7,87	7,01	0,08	-633,27±7,53	-10,32±0,12	619,8±6,24	0,11	0,999
CN	8	MINDO/3	258,65±230,93	59,39±5,8	5,27	0,49	-127,61±48,11	-7,44±0,6	381,22±25,88	0,84	0,99
		MNDO	-62,71±99,14	53,79±2,45	5,76	0,3	-572,45±52,89	-9,1±0,89	485,97±41,87	1,1	0,99
		AM1	-53,64±110,89	57,75±9,4	5,87	0,235	-775,48±39,49	-10,39±0,54	630,82±30,0	0,61	0,996
		PM3	-58,85±98,93	56,25±5,41	5,79	0,285	-745,64±70,94	-11,34±1,13	666,85±60,68	1,13	0,99
NO ₂	6	MINDO/3	-74,59±362,43	76,95±9,53	8,25	0,14	-511,03±264,64	-8,68±3,56	454,56±155,15	4,43	0,93
		MNDO	-146,53±113,15	80,6±3,4	6,15	0,675	-447,61±316,02	-5,19±5,09	326,59±241,43	6,09	0,86
		AM1	-151,59±127,94	91,91±11,58	6,39	0,64	-599,85±377,64	-6,31±5,07	441,26±280,93	5,66	0,89
		PM3	-146,92±111,13	86,82±6,84	6,09	0,68	-613,61±369,71	-7,4±5,66	487,02±306,33	5,24	0,896

Таблица 3.10. Параметры регрессионных зависимостей изменения энтропии углеводородов при замещении

(продолжение)

OCH ₃	7	MINDO/3	364,78±92,44	89,64±2,3	3,54	0,87	307,3±141,1	-1,56±2,72	157,93±119,08	3,8	0,88
		MNDO	181,27±72,54	80,19±1,99	4,79	0,745	-285,74±57,13	-8,28±0,96	471,42±45,34	1,21	0,989
		AM1	215,16±76,1	63,8±6,75	4,45	0,78	-360,67±86,16	-8,28±1,19	520,19±65,73	1,38	0,985
		PM3	190,07±74,2	72,18±4,32	4,72	0,75	-387,52±111,07	-9,63±1,79	590,03±96,17	1,84	0,97
COOH	11	MINDO/3	376,41±145,01	99,56±3,65	5,7	0,65	23,21±115,55	-10,02±2,28	536,46±99,27	3,27	0,91
		MNDO	107,63±99,73	90,62±2,2	7,09	0,34	-774,35±55,43	-16,02±0,95	846,12±45,03	1,25	0,99
		AM1	142,3±110,3	79,72±9,14	6,92	0,395	-1052,6±70,74	-17,23±0,98	1028,0±54,18	1,17	0,99
		PM3	116,91±103,22	85,65±5,34	7,05	0,35	-1025,2±70,24	-19,64±1,17	1139,1±62,6	1,24	0,99
OH	14*	MINDO/3	398,17±59,4	61,93±1,95	1,6	0,89	137,16±907,3	-1,82±6,3	135,61±255,53	1,66	0,89
		MNDO	-519,95±81,1	48,27±0,47	1,66	0,88	1561,67±1005,56	-27,68±13,34	1372,4±638,01	1,47	0,92
		AM1	-927,59±137,44	117,85±10,18	1,59	0,89	-357,76±1124,2	-3,63±7,11	258,42±275,32	1,64	0,89
		PM3	-490,17±72,69	69,58±3,05	1,59	0,89	-383,51±274,86	-2,38±5,91	188,13±293,8	1,65	0,89
SH	13*	MINDO/3	732,0±46,12	84,82±1,31	0,86	0,98	462,23±376,06	-2,0±2,76	166,38±112,81	0,88	0,98
		MNDO	-1066,49±46,94	60,18±0,25	0,61	0,99	-1807,56±316,68	8,88±3,76	-364,15±179,91	0,51	0,99
		AM1	-1881,77±155,96	200,64±11,3	1,11	0,96	299,85±509,66	-13,68±3,14	727,94±121,18	0,69	0,99
		PM3	-1026,21±98,28	104,25±3,83	1,27	0,95	-387,24±157,95	-11,8±2,7	686,4±133,0	0,78	0,98
COH	15	MINDO/3	219,05±97,37	76,76±2,58	4,19	0,53	-112,24±56,0	-6,97±0,84	379,04±36,56	1,68	0,95
		MNDO	-47,52±66,16	71,63±1,27	4,84	0,2	-463,33±71,13	-7,78±1,19	438,99±56,05	2,35	0,89
		AM1	-42,52±75,94	74,83±6,12	4,89	0,15	-727,62±85,75	-9,96±1,17	623,34±64,43	1,91	0,93
		PM3	-58,65±68,66	74,15±3,37	4,8	0,23	-597,1±120,1	-9,54±2,0	585,07±106,81	2,93	0,82

Таблица 3.11. Параметры регрессионных зависимостей изменения энтропии углеводородов с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию

Заместитель	Аддитивная схема			Однофакторная регрессия					Двухфакторная регрессия					
	B_0^S	S_0	$\hat{\sigma}$	A_1^S	B_1^S	S_0	$\hat{\sigma}$	R	A_2^S	C_2^S 10^{-6}	B_2^S	S_0	$\hat{\sigma}$	R
NH ₂	37,09	3,80	1,05	152,8	40,81	3,24	0,97	0,39	-170,6	-580,94	291,33	0,62	0,19	0,98
i-C ₃ H ₇	117,07	6,03	1,51	122,9	118,20	2,39	0,63	0,91	226,8	173,41	43,31	2,17	0,57	0,93
C ₃ H ₇	120,97	5,87	1,41	100,9	120,92	2,60	0,65	0,89	150,2	80,56	86,00	2,55	0,64	0,89
C ₂ H ₅	81,81	5,66	1,53	105,4	81,94	2,00	0,56	0,93	100,3	-8,45	85,60	2,00	0,56	0,93
CH ₃	42,18	4,05	1,24	80,1	42,27	1,71	0,54	0,90	86,3	10,19	37,85	1,71	0,54	0,90
F	18,87	1,53	0,46	54,8	20,20	1,25	0,42	0,41	-48,2	-211,83	112,08	0,35	0,12	0,97
Cl	32,77	2,81	0,82	-38,9	31,90	2,59	0,81	0,21	-57,2	-38,45	48,62	2,58	0,80	0,23
Br	44,28	2,71	0,77	-40,2	-43,38	2,49	0,75	0,22	-79,4	-82,48	79,25	2,44	0,74	0,29
I	50,64	1,25	0,34	27,8	51,31	1,08	0,33	0,25	-64,2	-189,05	133,31	0,18	0,06	0,99
CN	40,16	2,42	0,72	51,2	41,13	2,06	0,67	0,35	-50,4	-271,08	159,50	1,48	0,48	0,74
NO ₂	69,33	3,49	0,89	231,2	76,03	2,78	0,76	0,51	-977,7	-943,96	463,15	2,57	0,70	0,61

В конкретных расчетах при введении поправок на симметрию мы пользовались литературными данными по числам симметрии [1, 2, 6, 7, 126, 127, 148] для многих замещенных углеводородов, а при отсутствии таковых рассчитывали, опираясь на классическое определение симметрии, приведенное выше, и данные по стереохимическому строению молекул [137, 149-155]. Учет поправки на оптическую изомерию производился одновременно с учетом поправки на симметрию введением в регрессионные модели дополнительного слагаемого для каждого элемента выборки

$$\Delta S_{\sigma\eta} = R \ln \frac{\sigma/\eta}{\sigma_0/\eta_0} \quad (3.33)$$

Таким образом, регрессионные уравнения (3.15)-(3.17) с учетом вводимых поправок трансформируются в уравнения

$$S = S^{(0)} + B_0^S - \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.34)$$

$$S = S^{(0)} + A_1^S q + B_1^S - \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.35)$$

$$S = S^{(0)} + A_2^S q + C_2^S \pi_{ii} + B_2^S - \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.36)$$

Результаты расчетов абсолютной энтропии замещенных углеводородов по этим регрессионным моделям приводятся в табл. 3.12 и 3.13. Данные таблиц демонстрируют хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений энтропии замещенных соединений. Так, стандартное отклонение при описании энтропии рассмотренных соединений составляет для аддитивной схемы 4,34 Дж/моль·К, для однофакторной регрессии 2,29 Дж/моль·К, а для двухфакторной 2,01 Дж/моль·К. Отметим, что в ряде случаев (заместители Cl, Br) линейные регрессии незначимы при удовлетворительной точности аппроксимации. В случае углеводородных заместителей однофакторная и двухфакторная регрессии дают почти одинаковые результаты, достигая значимого улучшения по сравнению с аддитивной схемой. А для заместителей NH₂, F, I, CN и NO₂ двухфакторная регрессия значима как по сравнению с аддитивной схемой, так и по сравнению с однофакторной. Таким образом, если вводить поправку на симметрию и оптическую изомерию, то при расчете энтропии фтор- и бромзамещенных углеводородов можно ограничиться аддитивной схемой; при расчете соединений с углеводородными заместителями - однофакторной регрессией. Заметим, что эти выводы носят условный характер, поскольку основаны на результатах расчетов по конкретным выборкам ограниченного объема при отсутствии учета ряда важных факторов, влияющих на энтропию замещенных соединений.

Таблица 3.12. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов Дж/моль·К

Заместитель	NH ₂			i-C ₃ H ₇			C ₃ H ₇			C ₂ H ₅		
	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.
Незамещен. молекула												
Ацетилен	286,14	290,35	-	322,22	322,49	318,95	327,92	327,36	329,78	289,83	289,55	290,83
Метилацетилен	294,21	298,49	-	354,08	352,50	-	367,61	364,33	-	327,84	326,44	329,78
Этилен	279,08	272,65	-	331,63	330,30	333,47	340,81	342,95	345,81	301,45	302,56	305,60
Бутадиен	326,42	320,68	-	385,32	386,97	-	400,04	402,47	-	360,67	361,91	-
Бутадиен-2	322,31	309,91	-	382,01	385,45	-	398,54	403,97	-	358,84	361,52	-
Бензол	324,96	318,96	319,16	379,99	378,86	388,57	389,69	391,40	400,66	350,14	351,07	360,45
Метан	241,46	253,09	242,59	299,86	299,51	294,64	306,64	30,01	310,12	267,06	264,54	269,91
Нафталин	386,47	378,58	-	445,88	448,05	-	455,99	459,25	458,36	416,41	418,06	418,15
Нафталин-2	387,02	381,27	-	446,33	447,88	-	456,19	458,40	460,99	416,65	417,81	420,74
Этан	280,75	284,11	284,85	338,67	339,66	343,59	348,98	346,52	348,95	309,21	308,19	310,12
Пропан	321,79	324,33	324,18	379,31	380,11	380,54	389,53	387,45	388,40	349,80	348,95	348,95
Пропан-2	317,67	312,41	-	377,84	377,07	365,77	388,62	389,49	380,54	348,68	349,24	343,59
Бутан	362,07	364,30	363,00	420,27	419,96	419,99	429,76	427,81	427,90	390,02	389,24	388,40
Бутан-2	357,58	351,10	351,04	417,94	416,92	414,05	428,76	430,12	424,13	388,80	389,60	379,78

Таблица 3.12. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов Дж/моль·К (Продолжение)

Заместитель	CH ₃			F			Cl			Br		
	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.
Незамещен. молекула												
Ацетилен	244,95	244,88	248,11	276,07	286,43	-	249,84	257,16	-	261,17	269,31	-
Метилацетилен	287,64	287,43	290,83	279,74	284,96	-	293,95	297,48	-	305,47	309,40	-
Этилен	260,10	260,21	266,94	261,76	258,06	-	266,06	264,25	263,93	277,54	275,53	275,43
Бутадиен	319,36	319,48	319,66	320,73	316,34	-	325,33	323,09	-	336,81	334,32	-
Бутадиен-2	318,45	318,45	315,64	312,12	299,18	-	324,71	317,07	-	336,22	327,73	-
Бензол	309,33	309,41	320,66	306,55	302,54	302,63	315,45	313,38	313,47	326,95	324,64	324,39
Метан	226,33	225,98	229,49	222,89	234,37	222,80	232,47	239,94	234,47	243,97	252,27	245,81
Нафталин	375,69	375,85	377,44	372,16	364,64	-	381,83	377,58	-	393,33	388,61	-
Нафталин-2	375,81	375,91	380,03	373,31	368,31	-	381,92	379,24	-	393,41	390,44	-
Этан	269,02	268,85	269,91	261,06	264,51	264,93	275,33	277,77	275,85	286,85	289,56	287,48
Пропан	309,52	309,38	310,12	302,27	305,12	304,22	315,80	317,88	319,11	327,32	329,63	330,87
Пропан-2	308,96	308,99	294,64	297,00	292,19	292,13	315,42	312,71	304,18	326,96	323,95	316,02
Бутан	349,74	349,60	348,95	342,58	345,16	-	356,02	357,94	358,07	367,53	369,67	369,82
Бутан-2	349,13	349,19	343,59	336,82	330,89	-	355,60	352,19	359,57	367,14	363,35	370,28

Таблица 3.12. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов Дж/моль·К (Продолжение)

Заместитель	I			CN			NO ₂		
	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.
Незамещен. молекула									
Ацетилен	304,18	314,16	-	269,48	294,16	-	269,15	268,69	-
Метилацетилен	351,64	347,41	-	300,32	306,88	-	332,86	337,58	-
Этилен	292,65	289,08	-	275,68	274,28	273,93	324,67	287,00	-
Бутадиен	351,64	347,41	-	334,85	332,52	-	383,34	345,38	-
Бутадиен-2	343,77	331,28	-	331,61	316,51	-	366,86	337,31	-
Бензол	337,86	333,89	334,05	323,56	320,43	321,04	364,92	339,64	-
Метан	254,26	265,33	254,01	240,36	255,90	243,47	280,58	282,54	275,01
Нафталин	403,54	396,28	-	389,69	385,02	-	429,77	400,91	-
Нафталин-2	352,33	362,54	-	390,13	385,87	-	431,97	404,25	-
Этан	292,85	296,19	296,31	281,68	286,07	286,60	314,12	316,12	315,43
Пропан	334,00	336,75	336,06	322,39	326,26	325,43	356,07	354,99	355,64
Пропан-2	329,17	324,54	324,47	320,41	313,51	313,30	345,96	346,11	347,69
Бутан	374,30	376,79	-	362,64	366,21	-	396,46	394,70	394,47
Бутан-2	369,03	363,31	-	360,47	352,10	-	385,44	384,74	383,34

Таблица 3.13. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов с учетом поправок на симметрию и изомерию

Дж/моль·К

Заместитель	NH ₂			i-C ₃ H ₇			C ₃ H ₇			C ₂ H ₅		
	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.
Незамещен. молекула												
Ацетилен	364,40	267,77	-	320,19	319,90	318,95	329,60	329,45	329,78	291,12	291,14	290,83
Метилацетилен	294,21	298,49	-	354,08	352,50	-	366,48	365,60	-	327,40	327,48	329,78
Этилен	273,05	267,89	-	331,92	333,41	333,47	343,59	344,16	345,81	304,65	304,58	305,60
Бутадиен	326,42	320,68	-	385,32	386,97	-	397,01	397,66	-	358,07	357,99	-
Бутадиен-2	322,31	309,91	-	382,01	385,45	-	394,29	395,75	-	355,23	355,07	-
Бензол	323,80	318,99	319,16	383,13	384,40	388,57	395,14	395,60	400,66	356,13	356,08	360,45
Метан	237,15	246,46	242,59	287,42	284,45	294,64	302,85	301,34	310,12	263,83	263,98	269,91
Нафталин	386,47	378,58	-	445,88	448,05	-	457,95	458,82	458,36	418,93	418,83	418,15
Нафталин-2	387,02	381,27	-	446,33	447,88	-	458,31	458,91	460,99	419,31	419,24	420,74
Этан	281,32	284,02	284,85	341,20	340,10	343,59	347,84	347,18	348,95	308,76	308,82	310,12
Пропан	322,12	324,16	324,18	381,93	381,04	380,54	388,51	387,96	388,40	349,44	349,49	348,95
Пропан-2	310,47	306,25	-	365,00	365,86	365,77	383,48	383,71	380,54	344,33	344,29	343,59
Бутан	362,38	364,17	363,00	422,17	421,36	419,99	428,75	428,23	427,90	389,34	389,38	388,40
Бутан-2	356,26	351,06	351,04	416,59	417,72	414,05	429,33	429,69	424,13	384,41	384,36	379,78

Таблица 3.13. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов с учетом поправок на симметрию и изомерию

Дж/моль·К (Продолжение)

Заместитель	CH ₃			F			Cl			Br		
	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.	Расч.1	Расч.2	Экспер.
Незамещен. молекула												
Ацетилен	248,64	248,61	248,11	232,89	236,31	-	234,17	234,88	-	245,51	247,03	-
Метилацетилен	288,37	288,24	290,83	276,06	277,79	-	290,12	290,47	-	301,64	302,38	-
Этилен	264,78	264,83	266,94	251,62	250,40	-	262,56	262,38	263,93	274,03	273,65	275,43
Бутадиен	318,22	318,29	319,66	305,09	303,65	-	316,12	315,90	-	327,59	327,13	-
Бутадиен-2	316,06	316,23	315,64	303,62	299,34	-	317,16	316,42	-	328,68	327,08	-
Бензол	316,65	316,70	320,66	303,89	302,57	302,63	316,28	316,08	313,47	327,77	327,34	324,39
Метан	224,41	224,20	229,49	217,47	221,26	222,80	230,07	230,79	234,47	241,57	243,12	245,81
Нафталин	379,51	379,61	377,44	366,82	364,34	-	379,45	379,04	-	390,95	390,06	-
Нафталин	379,80	379,86	380,03	367,02	365,37	-	379,31	379,05	-	390,80	390,24	-
Этан	267,73	269,64	269,91	263,20	264,34	264,93	277,28	277,51	275,85	288,79	289,31	287,48
Пропан	310,35	310,27	310,12	303,75	304,69	304,22	317,60	317,80	319,11	329,11	329,55	330,87
Пропан-2	296,52	296,54	294,64	293,71	292,12	292,13	309,10	308,84	304,18	320,64	320,08	316,02
Бутан	350,58	350,50	348,95	343,97	344,83	-	357,79	357,98	358,07	369,31	369,71	369,82
Бутан-2	345,77	345,80	343,59	339,62	337,66	-	355,12	354,79	359,57	366,66	365,95	370,28

Таблица 3.13. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов с учетом поправок на симметрию и изомерию

Дж/моль·К (Продолжение)

Заместитель	I			CN			NO ₂		
	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.
Незамещен. молекула									
Ацетилен	260,99	264,04	-	253,42	261,98	-	308,33	217,87	-
Метилацетилен	307,85	309,39	-	297,08	299,36	-	327,45	331,69	-
Этилен	282,51	281,45	-	272,52	272,04	273,93	308,90	274,98	-
Бутадиен	336,01	334,72	-	326,00	325,19	-	362,20	328,02	-
Бутадиен-2	335,26	331,45	-	324,62	319,38	-	355,98	329,36	-
Бензол	335,20	334,02	334,05	324,85	323,76	321,04	358,44	335,67	-
Метан	248,84	252,22	254,01	238,43	243,82	243,47	274,61	273,37	275,01
Нафталин	398,20	395,98	-	387,79	385,14	-	420,91	394,92	-
Нафталин	398,30	396,83	-	387,97	386,50	-	421,74	396,77	-
Этан	294,99	296,01	296,31	284,22	285,74	286,60	314,55	316,35	315,43
Пропан	335,48	336,13	336,06	324,76	326,10	325,43	355,54	354,57	355,64
Пропан-2	325,87	324,47	324,47	314,78	312,39	313,30	342,59	342,73	347,69
Бутан	375,70	376,46	-	364,99	366,22	-	395,82	394,24	394,47
Бутан-2	371,82	370,08	-	360,69	357,79	-	388,29	387,66	383,34

Сравнение результатов расчетов энтропии замещенных углеводородов без поправок и с учетом поправки на симметрию и оптическую изомерию показывает, что введение поправки приводит к значительному увеличению точности расчетов. Наибольший эффект достигается в случаях углеводородных заместителей. Интересно отметить, что для всех заместителей-галогенов при расчете энтропии по двухфакторной модели с введением поправки $\Delta S_{\text{от}}$ остаточная погрешность уменьшается, несмотря на снижение коэффициента корреляции. Увеличение остаточной погрешности расчета энтропии с введением поправки $\Delta S_{\text{от}}$ по однофакторной модели наблюдается лишь в одном случае (заместитель NO_2), а по двухфакторной модели - в двух случаях (CN и NO_2). В целом, остаточная погрешность однофакторной и двухфакторной моделей для исследуемых углеводородов и заместителей с введением поправки на симметрию и оптическую изомерию уменьшилась почти вдвое.

Мы ограничились учетом лишь поправок на симметрию и оптическую изомерию поскольку достигаемая точность описания энтропии оказывается достаточной для вычисления значений энергии Гиббса (если вспомнить, что точность описания энтальпии образования по двухфакторной модели составляет 3,9 кДж/моль). Необходимо отметить, что как и в случае энтальпии образования замещенные метана при расчете энтропии по регрессионным моделям (3.15)-(3.17) и (3.34)-(3.36) в выборки не включались.

3.4 Стандартная энергия Гиббса

Как известно, стандартную энергию Гиббса реакции (или процесса) можно вычислить, зная стандартные энергии Гиббса других реакций, связанных с рассматриваемой. При этом, как и при вычислении стандартной энтальпии, обычно используют стандартные энергии Гиббса образования сложных веществ. Эта величина представляет собой стандартную энергию Гиббса реакции образования 1 моля данного сложного вещества из простых веществ (для простых веществ, как и в случае энтальпии, ΔG_f^0 принимают равными нулю). При

вычислении стандартной энергии Гиббса изучаемой реакции или процесса можно воспользоваться следствием закона Гесса: стандартная энергия Гиббса реакции равна сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ. Таким образом, зная ΔG_f^0 для веществ - участников реакции, можно получить стандартную энергию Гиббса реакции, которая является критерием направленности самопроизвольного протекания реакции или процесса. Как известно, в условиях постоянного давления и постоянной температуры реакции самопроизвольно протекают в сторону уменьшения энергии Гиббса. Энергия Гиббса, являясь термодинамическим потенциалом, выражается через другие термодинамические функции. В частности, из соотношения:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3.37)$$

можно получить выражение энергии Гиббса через энтропию:

$$G(T) = G(T_0) - \int_{T_0}^T S(T) dT \quad (3.38)$$

или через теплоемкость:

$$G(T) = G(T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (3.39)$$

Аналогичные соотношения имеют место и для энергии Гиббса образования сложных соединений:

$$\Delta G_f(T) = \Delta G_f(T_0) - \int_{T_0}^T \Delta S_f(T) dT \quad (3.40)$$

$$\Delta G_f(T) = \Delta G_f(T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (3.41)$$

где ΔC_p - изменения теплоемкостей веществ в реакции образования данного соединения из простых веществ. Из этих соотношений и из достаточного условия инвариантности формы регрессионных уравнений (раздел 2) следует, что энергия

Гиббса образования замещенных соединений может быть описана линейными регрессионными уравнениями, факторами которых служат остаточные заряды и самополяризуемости замещаемых атомов водорода. Для получения коэффициентов этих уравнений в принципе можно повторить ту же процедуру статистического оценивания по экспериментальным данным, которая была реализована ранее в случае энтропии и теплоемкости. Однако, коэффициенты регрессионных уравнений для энергии Гиббса образования замещенных соединений можно получить проще, если воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (3.42)$$

Входящая в это выражение величина ΔS_f - стандартная энтропия образования данного соединения из элементов - вычисляется по уравнению:

$$\Delta S_f = S - \sum v_i S_i \quad (3.43)$$

При этом суммируются энтропии всех элементов, образующих данное соединение с учетом стехиометрического множителя v_i .

Как уже отмечалось выше, энергия Гиббса образования замещенных углеводов может быть описана регрессионными уравнениями:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} + B_0^G \quad (3.44)$$

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} + A_1^G q + B_1^G \quad (3.45)$$

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} + A_2^G q + C_2^G \pi_{ii} + B_2^G \quad (3.46)$$

Задача заключается в том, чтобы получить значения коэффициентов A_k^G , B_k^G и C_2^G для каждого заместителя и оценить точность расчетов по регрессионным уравнениям (3.44)-(3.46). При решении этой задачи будем исходить из соотношений (3.42), (3.43) и регрессий для энтальпии образования (2.16)-(2.18) и энтропии (пока без учета поправок) (3.15)-(3.17). Подставив (3.43) в (3.42) получим выражение энергии Гиббса образования сложного соединения через энтальпию образования и энтропию:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - TS + T \sum v_i S_i \quad (3.47)$$

В частности, для незамещенных углеводов можно записать

$$\Delta G_f^{(0)} = \Delta H_f^{(0)} - TS^{(0)} + T \sum v_i S_i \quad (3.48)$$

где суммирование производится по всем элементам, входящим в состав незамещенной молекулы M_0 . Если в равенство (3.48) подставить вместо ΔH_f и S их выражения, определяемые соответствующими регрессионными моделями, например (2.16) и (3.15), и воспользоваться очевидным равенством:

$$\sum_j^{MR} v_j S_j = \sum_j^{M_0} v_j S_j + \sum_j^{R-H} v_j S_j \quad (3.49)$$

где R - заместитель, а MR - замещенное соединение, то получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_f = \Delta H_f^{(0)} - B_0 - T(S^{(0)} + B_0^S) + T \sum_j^{MR} v_j S_j = \Delta H_f^{(0)} - TS^{(0)} + \sum_j^{MR} v_j S_j - [B_0 \\ + T(B_0^S - \sum_j^{R-H} v_j S_j)] \end{aligned}$$

или окончательно:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} - [B_0 + T(B_0^S - \sum_j^{R-H} v_j S_j)] \quad (3.50)$$

Сравнивая выражения (3.44) и (3.50) получим расчетную формулу для B_0^G :

$$B_0^G = -[B_0 + T(B_0^S - \sum_j^{R-H} v_j S_j)] \quad (3.51)$$

Аналогично можно получить формулы для A , если в равенство (3.48) подставить вместо ΔH_f и S их выражения согласно моделям (2.17) и (3.16) или (2.18) и (3.17):

$$A_k^G = -[A_k + T \cdot 10^{-3} A_k^S] \quad (3.52)$$

$$C_2^G = -[A_2^2 + T \cdot 10^{-6} A_2^S] \quad (3.53)$$

$$B_k^G = -[B_k + T \cdot 10^{-3} (B_k^S - \sum_j^{R-H} v_j S_j)] \quad (3.54)$$

В формулах (3.52)-(3.54) введены множители 10^{-3} и 10^{-6} для согласования размерностей входящих в них величин. В качестве $\Delta G_f^{(0)}$ можно взять экспериментальное (справочное) значение энергии Гиббса образования незамещенных соединений. В случае отсутствия таких данных $\Delta G_f^{(0)}$ можно получить по формуле (3.48) или по формуле (3.37). Для расчетов по формуле

Таблица 3.14. Абсолютные энтропии элементов при T=298 К [1]

Элемент	Энтропия		Стандартное состояние
	кал/мольК	Дж/мольК	
Углерод С	1,361	5,6944	Графит
Водород Н ₂	31,211	130,5868	Идеальный газ
Бром Вr ₂	36,384	152,2307	Жидкость
Хлор Cl ₂	53,289	222,9612	Идеальный газ
Фтор F ₂	48,447	202,7023	Идеальный газ
Йод I ₂	27,758	116,1395	Кристаллическая форма
Азот N ₂	45,767	191,4891	Идеальный газ
Кислород O ₂	49,003	205,0286	Идеальный газ
Сера S	7,631	31,9281	Ромбические кристаллы

Таблица 3.15. Энтропия образования незамещенных углеводородов при T=298 К

Молекула	ΔS_f Дж/мольК	Молекула	ΔS_f Дж/мольК
Ацетилен	58,854	Нафталин	-243,652
Метилацетилен	-30,147	Метан	-80,598
Этилен	-53,112	Этан	-173,659
Бутадиен	-135,798	Пропан	-269,521
Бензол	-156,727	Бутан	-365,592

Таблица 3.16. Значения $\sum_j^{R-H} \nu_j S_j$ для различных заместителей

R	$\sum_j^{R-H} v_j S_j$		R	$\sum_j^{R-H} v_j S_j$	
	кал/моль·К	Дж/моль·К		кал/моль·К	Дж/моль·К
NH ₂	38,489	161,038	Cl	11,039	46,187
i-C ₃ H ₇	93,633	391,760	Br	2,587	10,822
C ₃ H ₇	93,633	391,760	I	-1,727	-7,224
C ₂ H ₅	62,422	261,174	CN	8,639	36,146
CH ₃	32,572	136,281	NO ₂	56,281	235,480

(3.48) необходимо знать энтальпию образования и абсолютную энтропию незамещенного соединения, а также абсолютные энтропии элементов в стандартном состоянии при температуре 298 К. Эти данные приводятся в табл. 3.14. Для расчетов по формуле 3.37 требуются данные по энтропиям образования незамещенных углеводородов при температуре 298 К; для изучаемых углеводородов эти данные приводятся в табл. 3.15. Заметим, что в расчетные формулы для B_k^G входит величина $\sum_j^{R-H} v_j S_j$, которая характеризует заместитель. Для удобства проведения расчетов значения этих сумм для рассмотренных заместителей представлены в табл. 3.16.

Таким образом, для расчета энергии Гиббса образования замещенного соединения необходимо знать $\Delta G_f^{(0)}$ для незамещенного углеводорода и коэффициенты регрессионных уравнений A_k^G , B_k^G и C_2^G , которые без труда определяются по соответствующим коэффициентам регрессионных уравнений для энтальпии образования и абсолютной энтропии. Очевидно, что введение поправки на симметрию и оптическую изомерию в регрессионные уравнения для абсолютной энтропии отразится и на соответствующих регрессионных уравнениях для энергии Гиббса образования замещенных соединений. Очевидно, что эти уравнения примут вид

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} + B_0^G + T\Delta S_{\text{отн}} \quad (3.55)$$

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} + A_1^G q + B_1^G + T \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.56)$$

$$\Delta G_f = \Delta G_f^{(0)} + A_2^G q + C_2^G \pi_{ii} + B_2^G + T \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.57)$$

Расчетные формулы (3.52)-(3.54) для коэффициентов A_k^G , B_k^G и C_2^G останутся теми же, но при этом, конечно, надо иметь в виду, что значения A_k^G , B_k^G и C_2^G в этих формулах соответствуют регрессионным уравнениям для абсолютной энтропии с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию. Для оценки точности расчетов по регрессионным уравнениям (3.44)-(3.46) или (3.55)-(3.57) воспользуемся законом сложения случайных ошибок. Согласно этому закону средняя квадратичная ошибка суммы (или разности) двух (или нескольких) независимых величин равна корню квадратному из суммы дисперсий отдельных слагаемых. Другими словами, если Z является суммой (или разностью) величин X и Y , а S_x^2 ; S_y^2 и S_z^2 - дисперсии этих величин, то:

$$S_z = \sqrt{S_x^2 + S_y^2} \quad (3.58)$$

Применив эту формулу к выражению (3.47), получим оценку для средней квадратичной ошибки расчета:

$$S_0(\Delta G_f) = \sqrt{S_0^2(\Delta H_f) + T^2 S_0^2(\Delta S_f)} \quad (3.59)$$

Но погрешность расчета энтропии образования определяется согласно (3.43) погрешностью расчета абсолютной энтропии, если допустить, что погрешность вычисления суммы $\sum v_i S_i$ пренебрежимо мала.

Тогда окончательно получим:

$$S_0(\Delta G_f) = \sqrt{S_0^2(\Delta H_f) + [T \cdot 10^{-3} S_0(S)]^2} \quad (3.60)$$

Результаты расчетов параметров регрессий для энергии Гиббса образования замещенных углеводов для 11 заместителей по формулам (3.55)-(3.57) и (3.60) с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию приведены в

табл. 3.17. Из данных этой таблицы видно, что при температуре 298 К погрешность вычисления энергии Гиббса образования определяется в основном погрешностью расчета энтальпии образования. В качестве иллюстрации приведем пример расчета энергии Гиббса образования замещенного соединения пропониотрила C_2H_5CN при температуре 298,15 К по регрессионным моделям (3.55)-(3.57) с использованием данных табл. 3.17 в методе MINDO/3. Величина энергии Гиббса образования соответствующего незамещенного углеводорода - этана может быть вычислена по формуле (3.37) с использованием данных по энтальпии и энтропии образования (табл. 3.1 и 3.3), либо для этой величины можно взять справочное значение:

$$\Delta G_{f \text{ СП}} = -32,928 \text{ кДж/мольК}$$

Расчет по формуле (3.4.6) дает:

$$\Delta G_{f \text{ СП}}^{(0)} = -84,684 + 298,15 \cdot 10^{-3} \cdot 173,659 = -32,908 \text{ кДж/мольК}$$

Расхождение между справочным значением и расчетным вызвано, видимо, тем, что величина для этана, приведенная в монографии [1] в ккал/моль·К и равная - 7,87, получена в результате округления величины -7,8653 ккал/моль·К, которая при переходе к кДж/моль·К почти совпадает с полученным выше расчетным значением.

Исходные данные для введения поправок на изменение числа симметрии и оптической изомерии при замещении:

$$\sigma = 3, \sigma_0 = 18, \eta = \eta_0 = 1/$$

Следовательно,

$$\Delta S_{\sigma\eta} = R \ln \frac{\sigma/\eta}{\sigma_0/\eta_0} = R \ln \frac{1}{6} = -8,31469 \cdot 1,79176 = -14,898 \text{ Дж/мольК}$$

Значения факторов для этана

$$q = 0,0254, \quad \pi_{ii} = 4,407 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кДж}$$

Расчет по простой аддитивной схеме дает

$$\Delta G_f = -32,908 + 136,273 - 298,15 \cdot 10^{-3} \cdot 14,898 = 98,92 \text{ кДж/моль}$$

Соответствующее справочное значение равно

$$\Delta G_{f \text{ СП}} = 96,15 \text{ кДж/моль}$$

Погрешность расчета $\Delta_0=98,92-96,15=2,77$ кДж/моль

Расчет по однофакторной модели:

$$\Delta G_f = -32,908 - 116,835 \cdot 0,0254 + 136,014 \cdot 4,442 = 95,70 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_1 = 95,70 - 96,15 = -0,45 \text{ кДж/моль}$$

Расчет по двухфакторной модели:

$$\Delta G_f = -32,908 - 139,426 \cdot 0,0254 + 6,5347 \cdot 4,407 + 107,412 \cdot 4,442 = 95,32 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_2 = 95,32 - 96,15 = -0,83 \text{ кДж/моль}$$

Совершенно аналогично могут быть получены энергии Гиббса образования для любого из рассмотренных замещенных соединений при температуре 298,15 К по регрессионным моделям с использованием данных табл. 3.17.

3.5 Константа равновесия реакций образования

Одной из важнейших характеристик химических процессов является константа равновесия, выражающая связь между концентрациями взаимодействующих веществ в условиях равновесия. Константу равновесия можно определить непосредственно по экспериментальным данным, либо вычислить на основе соотношений, связывающих ее с термодинамическими характеристиками участвующих в процессе веществ. В термодинамике разработаны различные методы расчета констант равновесия. К числу важнейших методов относятся методы расчета по константам равновесия реакций образования компонентов из простых веществ, методы, использующие температурную зависимость теплоемкостей компонентов, методы расчета с помощью приведенных энергий Гиббса и др. Константы равновесия реакций, протекающих в смесях идеальных газов, могут быть определены методами статистической механики по молекулярным данным.

Стандартные изменения рассмотренных ранее термодинамических функций связаны с константой равновесия реакций образования простыми соотношениями:

$$RT \ln K_p = -\Delta G_f \quad (3.61)$$

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta H_f}{T} + \Delta S_f \quad (3.62)$$

Пользуясь этими соотношениями и достаточным условием инвариантности формы регрессионных уравнений (раздел 2) можно получить уравнения, связывающие константу равновесия реакций образования замещенных углеводородов с молекулярными параметрами незамещенных молекул - остаточными зарядами и самополяризуемостями замещаемого атома водорода. Коэффициенты этих регрессионных уравнений могут быть получены описанным выше методом статистического оценивания на базе экспериментальных данных по $\ln K_p$ независимо от полученных ранее коэффициентов для других термодинамических функций. Выбор того или иного способа получения этих регрессионных параметров, как обычно, зависит от ряда обстоятельств: объема и качества имеющейся экспериментальной информации, от требуемой точности расчета $\ln K_p$ и т.д. Наиболее простой путь заключается в использовании соотношения (3.61) и значений полученных в предыдущем разделе коэффициентов регрессий для энергий Гиббса образования замещенных углеводородов.

Запишем регрессионные уравнения для логарифма константы равновесия реакций образования замещенных углеводородов при фиксированной температуре:

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + B_0^k \quad (3.63)$$

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + A_1^k q + B_1^k \quad (3.64)$$

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + A_2^k q + C_2^k \pi_{ii} + B_2^k \quad (3.65)$$

Для практического применения этих уравнений необходимо получить числовые значения коэффициентов A_k^k , B_k^k , C_2^k и оценить погрешность расчетов S_0 для каждой модели. При решении этой задачи будем исходить из соотношения (3.61)

и регрессионных моделей для энергии Гиббса образования (3.44)-(3.46) (или с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию (3.55)-(3.57). Подставив в равенство (3.61) вместо ΔG_f выражение энергии Гиббса по соответствующей модели, например (3.44), будем иметь:

$$RT \ln K_p = -\Delta G_f^{(0)} + B_0^G \quad (3.66)$$

Отсюда получим выражение:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_f^{(0)}}{RT \ln 10} - \frac{B_0^G}{RT \ln 10} \quad (3.67)$$

или, учитывая, что первый член в правой части этого равенства есть логарифм константы равновесия реакции образования незамещенного соединения

$$\lg K_p = \lg K_p^{(0)} - \frac{B_0^G}{RT \ln 10} \quad (3.68)$$

Сравнивая выражения (3.63) и (3.68) получим расчетную формулу для коэффициента B_0^k :

$$B_0^k = -\frac{B_0^G}{RT \ln 10} \quad (3.69)$$

Точно так же можно получить формулы для расчета A_k^k , B_k^k , C_2^k , если в равенство (3.61) подставить вместо ΔG_f соответствующие выражения по моделям (3.45) и (3.46):

$$A_k^k = -\frac{A_k^G}{RT \ln 10} \quad (3.70)$$

$$C_2^k = -\frac{C_2^G}{RT \ln 10} \quad (3.71)$$

$$B_k^k = -\frac{B_k^G}{RT \ln 10} \quad (3.72)$$

В качестве $\lg K_p^{(0)}$ могут быть использованы экспериментальные (справочные) значения констант равновесия реакций образования незамещенных углеводородов. А при отсутствии таких данных $\lg K_p^{(0)}$ можно рассчитать по формуле (3.61) или любым другим методом. Таким образом, для расчета константы равновесия реакции образования замещенного соединения необходимо иметь $\lg K_p^{(0)}$ для незамещенного углеводорода и коэффициенты регрессионных уравнений (3.63)-(3.65), которые вычисляются по соответствующим коэффициентам уравнений для энергии Гиббса образования. Учет поправок на симметрию и оптическую изомерию при расчете ΔG_f по регрессионным моделям (3.55)-(3.57) естественно, приводит к модификации регрессионных моделей расчета логарифма константы равновесия. Эти уравнений имеют вид:

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + B_0^k - \frac{1}{RT \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.73)$$

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + A_1^k q + B_1^k - \frac{1}{RT \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.74)$$

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + A_2^k q + C_2^k \pi_{ii} + B_2^k - \frac{1}{RT \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} \quad (3.75)$$

Если учесть, что величина поправки $\Delta S_{\sigma\eta}$ выражается равенством (3.33), то последний член в моделях (3.73)-(3.75) можно представить в виде $-\lg e \cdot \ln \frac{\sigma/\eta}{\sigma_0/\eta_0}$.

Величина этой поправки для расчета константы равновесия не зависит ни от универсальной газовой постоянной ни от температуры. Заметим, что расчетные формулы (3.70)-(3.72) для коэффициентов A_k^k , B_k^k , C_2^k останутся без изменения, но при этом значения A_k^G , B_k^G , C_2^G будут соответствовать регрессионным уравнениям для энергии Гиббса образования замещенных углеводородов с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию. Легко показать, что средняя

квадратичная погрешность расчета логарифма константы равновесия связана с погрешностью расчета соотношением:

$$S_0(\lg K_p) = \frac{1}{RT \ln 10} S_0(\Delta G_f) \quad (3.76)$$

Таблица 3.18. Параметры корреляционных зависимостей изменения логарифма константы равновесия реакций образования углеводородов при замещении

Заместитель	Аддитивная схема		Однофакторная модель			Двухфакторная модель			
	B_0^k	S_0	A_1^k	B_1^k	S_0	A_2^k	$C_2^k \cdot 10^{-4}$	B_2^k	S_0
NH ₂	-11,371	1,92	107,838	-8,743	1,69	215,627	25,745	-120,64	0,44
i-C ₃ H ₇	-1,366	1,23	29,860	-1,050	0,59	38,177	1,302	-10,613	0,57
C ₃ H ₇	-2,093	1,26	28,290	-1,862	0,96	34,789	0,835	-5,465	0,87
C ₂ H ₅	-0,872	1,23	23,427	-8,425	0,83	25,088	0,181	-1,623	0,81
CH ₃	0,206	1,23	23,104	0,233	0,88	25,933	0,315	-1,136	0,86
F	31,190	1,53	90,386	33,379	1,23	193,465	20,818	-56,886	0,11
Cl	4,127	1,31	-62,945	2,715	0,97	-63,077	1,872	-5,574	0,90
Br	-1,197	1,11	-70,826	-7,318	0,52	-66,724	1,804	-10,733	0,42
I	-9,751	1,04	-90,539	-11,944	0,44	-83,554	2,684	-23,736	0,28
CN	-23,873	1,25	-20,468	-23,828	0,59	-24,426	-1,148	-18,817	0,57
NO ₂	-4,484	1,46	-186,219	-9,879	0,41	-162,014	2,096	-18,554	0,36

А если воспользоваться оценкой (3.60), то можно получить оценку точности расчета $\lg K_p$ по средним квадратичным ошибкам расчета энтальпии образования и абсолютной энтропии:

$$S_0(\lg K_p) = \frac{1}{RT \ln 10} \sqrt{S_0^2(\Delta H_f) + [T \cdot 10^{-3} S_0(S)]^2} \quad (3.77)$$

Результаты расчетов параметров регрессий (3.73)-(3.75) для констант равновесия реакций образования замещенных углеводородов при температуре 298,15 К для II заместителей по формулам (3.70)-(3.72) и (3.75) с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию представлены в табл. 3.18.

В качестве иллюстрации приведем пример расчета логарифма константы равновесия реакции образования пропионитрила C_2H_5CN при $T = 298,15$ К по моделям (3.73)-(3.75) с использованием данных таблицы 3.18. Справочное значение $lgK_p^{(0)}$ для незамещенного углеводорода - этана при температуре 298,15 К равно:

$$lgK_{p\text{ эт}}^{(0)} = 5,765$$

Величину $lgK_p^{(0)}$ можно получить и расчетным путем по формулам (3.61) или (3.62), приняв для $\Delta G_f^{(0)}$ справочное значение - 7,87 ккал/моль, а для $\frac{\Delta H_f}{T} - \Delta S_f$ полученное ранее значение -32,908 кДж/моль:

$$lgK_p^{(0)} = -\frac{\Delta G_{f\text{ эт}}^{(0)}}{RT \ln 10} = 5,769$$

$$lgK_p^{(0)} = -\frac{\frac{\Delta H_f}{T} - \Delta S_f}{RT \ln 10} = 5,765$$

Справочное значение $lgK_{p\text{ эт}}^{(0)}$ совпадает со значением, полученным по формуле (3.62), но несколько отличается от значения, полученного по формуле (3.61). Это еще раз говорит о том, что в монографии [1] значения энергии Гиббса образования приводятся с меньшей точностью, чем соответствующие значения логарифма константы равновесия. (См. замечание, сделанное по этому поводу при расчете ΔG_f для этана в разделе 3.4). Произведем расчет величины поправки на симметрию и оптическую изомерию для пропионитрила:

$$\frac{1}{R \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} = -lge \cdot \ln 6 = -0,778$$

Значения факторов для этана:

$$q = 0,0254 \quad \pi_{ii} = 4,407 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кДж}$$

Расчет по простой аддитивной схеме дает:

$$lgK_p = 5,765 - 23,873 + 0,778 = -17,330$$

Соответствующее справочное значение для пропионитрила равно:

$$lgK_{p\text{ эт}} = -16,844$$

Погрешность расчета $\Delta_0 = -17,330 + 16,844 = -0,486$

Расчет по однофакторной модели:

$$\lg K_p = 5,765 + 20,468 \cdot 0,0254 - 23,828 + 0,778 = -16,765$$

$$\Delta_1 = -16,765 + 16,844 = 0,079$$

Расчет по двухфакторной модели:

$$\lg K_p = 5,765 + 24,426 \cdot 0,0254 - 1,1448 \cdot 4,407 - 18,817 + 0,776 = -16,699$$

$$\Delta_2 = -16,699 + 16,844 = 0,145$$

Здесь следует отметить, что константа равновесия очень чувствительна к точности определения ΔG_f если в основу расчета положена формула 3.61. Относительная погрешность δ_k расчета величины K_p определяется не относительной, а абсолютной погрешностью Δ_G величины ΔG_f :

$$\delta_k = e^{-\frac{\Delta_G}{RT}} \quad (3.78)$$

Из этой формулы видно, что результирующая ошибка в определении константы равновесия значительно меньше при высоких температурах, чем при низких. Для приведенного примера на основе полученных абсолютных погрешностей расчета $\lg K_p$ можно получить относительные погрешности для K_p :

$$\delta_0 = 0,327, \quad \delta_1 = 1,199, \quad \delta_2 = 1,396$$

Расчет константы равновесия для реакций образования любого из рассмотренных замещенных соединений может быть проведен точно так же, как в приведенном примере для пропионитрила, по регрессионным моделям с использованием данных табл. 3.18.

4. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.1. Стандартная молярная теплоемкость

В разделе 2 нами были получены регрессионные уравнения с переменными коэффициентами (2.26)-(2.28), описывающие теплоемкость замещенных соединений с учетом температурного фактора. Для проведения расчетов теплоемкостей по этим моделям необходимо предварительно получить аналитическое выражение коэффициентов $A_k^C(T)$, $B_k^C(T)$ и $C_2^C(T)$. Функциональная зависимость коэффициентов регрессионных уравнений от температуры устанавливается путем аппроксимации полиномом второй или третьей степени по значениям в девяти узловых точках в температурном интервале 298-1000 К. В каждой узловой точке (при фиксированной температуре) производилась статистическая оценка параметров из наилучшего согласия с экспериментальными данными. Все расчеты теплоемкости в узловых точках проводились без введения каких-либо поправок. В качестве примера приведем расчет в методе MINDO/3 для четырех заместителей NH_2 , C_2H_5 , CH_3 , NO_2 . В табл. 4.1 представлены коэффициенты полиномов третьей степени, аппроксимирующих параметры линейных регрессионных моделей четырех указанных заместителей.

$$\begin{aligned} A_k^C(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ B_k^C(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ C_2^C(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \end{aligned} \quad (4.1)$$

В табл. 4.2 для удобства проведения расчетов приводятся коэффициенты полиномов третьей степени, описывающих зависимость теплоемкости незамещенных углеводородов от температуры

$$C_p^{(0)}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.2)$$

Хорошо известно, что для эмпирического описания температурной зависимости теплоемкости чаще всего применяют степенные полиномы с различным числом слагаемых. Коэффициенты этих полиномов подбираются из наилучшего согласия с опытными данными и, как правило, в справочниках

Таблица 4.1. Коэффициенты полиномов температурной зависимости параметров регрессий для теплоемкости замещенных углеводородов в интервале 298-1000 К

Заместитель	параметр	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
NH ₂	A_1^S	-30,3718	1690,11	-3518,83	1940,58
	B_1^S	5,44583	108,752	-140,394	63,6707
	A_2^S	-109,127	2481,63	-4362,46	2126,93
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	-142,210	1425,93	-1522,0	338,02
	B_2^S	66,391	-504,119	512,693	-80,48
C ₂ H ₅	A_1^S	-16,5719	-263,254	455,391	-206,107
	B_1^S	-2,11242	188,219	-105,746	22,6896
	A_2^S	0,76308	357,071	-713,778	380,94
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	28,658	1028,28	-1937,9	973,00
	B_2^S	-14,4524	-257,011	733,337	-398,64
CH ₃	A_1^S	44,1258	-473,084	734,102	-331,199
	B_1^S	-0,38631	88,9742	-44,8325	7,81607
	A_2^S	183,017	-643,186	712,37	-251,69
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	228,354	-280,79	-33,35	129,37
	B_2^S	-99,6292	210,848	-29,892	-48,72
NO ₂	A_1^S	385,683	-1709,57	2116,72	-888,091
	B_1^S	6,82734	93,6716	-75,6815	19,8255
	A_2^S	2992,12	-13208,95	17508,1	-7386,48
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	2035,39	-8979,95	12019,6	-5074,86
	B_2^S	-827,797	3776,01	-5004,51	2100,9

Сравнивать полученные нами коэффициенты, представленные в табл. 4.2 со справочными не имеет смысла по следующим причинам.

Таблица 4.2. Коэффициенты полиномов температурной зависимости теплоемкостей незамещенных углеводородов в интервале 298-1000 К

Молекула	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
Ацетилен	15,8522	127,925	-127,470	50,397
Метилацетилен	14,7446	186,017	-116,794	31,989
Этилен	3,8360	156,285	-83,110	17,380
Бутадиен	-16,1936	412,787	-341,376	114,403
Бензол	-43,6348	522,462	-374,897	105,909
Нафталин	-61,9372	813,686	-592,034	168,182
Метан	28,8708	-4,5423	110,457	-62,156
Этан	8,2185	161,257	-39,723	-7,121
Пропан	-5,2990	310,022	-164,278	34,504
Бутан	-1,7154	386,606	-192,663	34,530

Таблица 4.3. Диапазоны изменения статистических характеристик регрессионных моделей расчета теплоемкостей замещенных углеводородов при возрастании температуры от 298 К до 1000 К

Заместитель	Однофакторная регрессия			Двухфакторная регрессия		
	R	S_0	$\hat{\sigma}$	R	S_0	$\hat{\sigma}$
NH ₂	0,87-0,79	1,07-0,61	1,02-0,26	0,95-0,92	0,69-0,39	0,65-0,17
C ₂ H ₅	0,74-0,78	2,65-1,19	2,05-0,34	0,80-0,84	2,33-1,03	1,80-0,29
CH ₃	0,70-0,69	1,80-1,19	1,70-0,49	0,81-0,72	1,49-1,14	1,41-0,47
NO ₂	0,27-0,86	1,07-0,40	0,98-0,17	0,40-0,86	1,02-0,60	0,93-0,17

Во-первых, эти коэффициенты не имеют никакого определенного физического смысла, а их значения зависят от температурного интервала,

определяемого опытными данными, по которым производилась оценка коэффициентов.

Во-вторых, аппроксимация степенным полиномом производится по различным выборкам, отличающимся как по объему, так и по точности представленных в них элементов.

В-третьих, система нормальных уравнений, по которой определяются коэффициенты, плохо обусловлена и, следовательно, ее решение очень чувствительно к погрешностям исходных данных и зависит от метода решения системы. Кроме того, необходимо отметить, что степенные полиномы применимы лишь при средних температурах и только в том интервале температур, для которого подобраны коэффициенты a , b , c и d . Аппроксимационные формулы дают неверные предельные значения:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = a, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} C_p(T) = \infty \quad (4.3)$$

что ограничивает их применение в целях экстраполяции. Для иллюстрации приведем пример расчета теплоемкости этиламина в методе MINDO/3 при $T=500$ К и $T = 750$ К. Расчет проводим по регрессионным уравнениям (2.27) и (2.28). Значения факторов для этана:

$$q = -0,0254, \quad \pi_{ii} = 0,4407 \cdot 10^{-6} \text{ моль/Дж}$$

1) $T = 500$ К

Для $C_p^{(0)}(500)$ можно взять справочное значение, либо получить по таблице 5.4.

$$C_p^{(0)}(500)_{\text{сп}} = 78,073 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$C_p^{(0)}(500)_p = 78,026 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

По данным табл. 4.1 вычисляем значения параметров регрессий:

$$A_1^C(500) = 177,548$$

$$A_2^C(500) = 306,939$$

$$B_1^C(500) = 32,682$$

$$C_2^C(500) = 232,508 \cdot 10^6$$

$$B_2^C(500) = -67,555$$

Подставив полученные значения параметров и факторов в уравнения регрессий, получим:

для однофакторной модели

$$C_p(500) = 78,026 - 306,939 \cdot 0,0254 + 32,662 = 106,198 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

для двухфакторной модели

$$C_p(500) = 78,026 - 306,939 \cdot 0,0254 + 232,508 \cdot 0,4407 - 67,555 = 105,141 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Соответствующее справочное значение теплоемкости для этиламина равно:

$$C_p(500) = 106,441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Погрешность расчета по однофакторной регрессии составляет:

$$\Delta_1 = 106,198 - 106,441 = -0,243 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

а по двухфакторной модели

$$\Delta_2 = 105,141 - 106,441 = -1,300 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$2) T = 750 \text{ К}$$

Значение теплоемкости этана для этой температуры получим по данным табл. 4.2.

$$C_p^{(0)}(750)_p = 103,813 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

По табл. 4.1 вычислим значения параметров регрессий:

$$A_1^C(750) = 76,551$$

$$A_2^C(750) = 195,510$$

$$B_1^C(750) = 34,899$$

$$C_2^C(750) = 213,715 \cdot 10^6$$

$$B_2^C(750) = -57,261$$

Подставив найденные значения параметров в уравнения регрессий,

получим:

для однофакторной модели:

$$C_p(750) = 103,813 - 76,551 \cdot 0,0254 + 34,899 = 136,768 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

для двухфакторной модели:

$$C_p(750) = 103,813 - 195,510 \cdot 0,0254 + 213,715 \cdot 0,4407 - 57,261 = 135,815 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Справочные значения в ближайших узловых точках:

$$C_p(700) = 131,670 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad C_p(800) = 141,796 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Приведенный пример демонстрирует достаточно хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений теплоемкости замещенных соединений при температурах, отличных от 298 К. В то же время необходимо отметить, что такая хорошая сходимость будет иметь место лишь для аминозамещенных

углеводородов, поскольку регрессионные модели для заместителя NH_2 отличаются наилучшими статистическими характеристиками при $T = 298 \text{ K}$ (см. данные табл. 4.1.). Диапазоны изменения статистических характеристик регрессий при возрастании температуры от 298 K до 1000 K приводятся в таблице 4.3. Коэффициент корреляции с ростом температуры может возрастать (заместители C_2H_5 и NO_2 или убывать (заместитель NH_2 и CH_3), но уменьшение остаточной погрешности и фактора рассогласования свидетельствует о снижении степени влияния неучитываемых факторов на теплоемкость замещенных соединений, что приводит к повышению адекватности моделей.

Теплоемкости замещенных углеводородов при любой температуре в интервале $298\text{-}1000 \text{ K}$ для четырех рассмотренных заместителей могут быть вычислены по данным табл. 4.1. и 4.2. точно так же, как в рассмотренном выше примере. А для других заместителей таблица, аналогичная табл. 4.1. может быть получена согласно описанной выше процедуре.

Воспользуемся вторым методом описания температурной зависимости молярной теплоемкости, описанным нами выше. Аналогично выражению для изменения энтальпии образования замещенных углеводородов (2.3.3), можно получить выражения для описания температурной зависимости изменения молярной теплоемкости замещенных углеводородов.

$$\Delta C_f(T) = q_i^H A_0 + q_i^H A_1 T + q_i^H A_2 T^2 + \pi_{ii}^H B_0 + \pi_{ii}^H B_1 T + \pi_{ii}^H B_2 T^2 + D_0 + D_1 T + D_2 T^2. \quad (4.4)$$

В табл. 4.4. приведены параметры и коэффициенты регрессионных уравнений для различных заместителей, вычисленные в рамках уравнения (4.4). Знаком «*» обозначены незначимые члены регрессии. Среднеквадратичное отклонение приведено в Дж/моль·К. Заметим, что усложнение геометрии молекулы приводит к увеличению среднеквадратичной ошибки описания теплоемкости. Но отметим, что ошибка описания при этом остается соизмерима с неточностью эксперимента. В табл. 4.5. в качестве иллюстрации представлены расчеты C_f Дж/моль·К для четырех замещенных молекул которые сопоставляются с имеющимися экспериментальными значениями [1].

Таблица 4.4. Параметры и коэффициенты регрессионных уравнений для различных заместителей

Замес- титель	Метод расчета	A ₀	A ₁ , 10	A ₂ , 10 ⁴	B ₀ , 10 ⁴	B ₁ ,	B ₂ , 10 ²	D ₀	D ₁ , 10 ²	D ₂ , 10 ⁶	R	S,
CH ₃ (252)	MINDO/3	*	-1,1±0,3	1,24±0,25	4,71±1,03	*	*	-19,43±4,6	0,8±0,02	-29,0±1,5	0,99	1,07
	MNDO	48,1±6,9	*	*	14,24±1,0	*	-6,62±0,29	-65,52±4,82	0,81±0,02	*	0,99	1,09
	AM1	63,15±8,89	*	*	14,61±1,09	*	-6,27±0,28	-75,81±6,14	0,81±0,02	*	0,99	1,08
	PM3	60,39±8,63	*	*	14,57±1,14	*	-6,11±0,28	-75,41±6,25	0,81±0,02	*	0,99	1,13
C ₂ H ₅ (216)	MINDO/3	-66,33±2,66	*	0,44±0,05	*	*	*	1,09±0,34	1,6±0,01	-63,0±0,95	0,99	0,66
	MNDO	*	*	*	4,77±0,62	108,36±9,83	-13,56±0,24	-19,93±2,88	1,1±0,04	*	0,99	0,79
	AM1	43,0±7,58	*	-0,59±0,05	12,36±0,89	*	-11,87±0,22	-62,13±5,04	1,6±0,01	*	0,99	0,78
	PM3	44,45±7,23	*	-0,57±0,05	12,81±0,91	*	-11,96±0,22	-64,8±5,0	1,6±0,01	*	0,99	0,81
C ₃ H ₇ (198)	MINDO/3	*	-0,35±0,09	*	7,51±0,6	*	-9,03±1,37	-28,92±2,69	2,4±0,01	-55,0±6,13	0,99	0,75
	MNDO	48,0±6,48	*	*	6,93±1,12	220,19±10,41	-20,29±0,27	-28,55±5,28	1,4±0,05	*	0,99	0,83
	AM1	112,82±8,68	*	-1,2±0,05	19,49±1,04	*	-17,24±0,25	-101,13±5,84	2,4±0,02	*	0,99	0,83
	PM3	105,52±8,45	*	-1,1±0,06	19,31±1,07	*	-17,57±0,25	-98,88±5,89	2,4±0,02	*	0,99	0,88
i- C ₃ H ₇ (126)	MINDO/3	-196,16±26,02	2,1±0,2	*	-30,88±3,43	574,43±12,36	-22,45±0,97	136,89±14,75	*	*	0,99	2,29
	MNDO	-196,0±22,23	2,2±0,2	*	-27,16±2,69	532,07±11,13	-21,38±0,87	132,75±12,71	*	*	0,99	2,17
	AM1	-216,68±26,22	2,2±0,2	*	-25,8±2,86	471,63±10,92	-20,28±0,82	149,26±16,03	*	*	0,99	2,15
	PM3	-171,31±25,25	2,2±0,2	*	-21,12±2,9	473,31±10,58	-19,74±0,82	119,69±15,82	*	*	0,99	2,2
F (36)	MINDO/3	217,31±12,19	*	*	19,32±1,63	25,37±6,19	-2,4±0,49	-74,38±7,06	*	*	0,96	0,62
	MNDO	*	0,95±0,16	*	-15,26±1,75	242,53±37,33	-2,3±0,48	78,05±8,13	-1,0±0,17	*	0,96	0,64
	AM1	*	2,2±0,27	-1,2±0,23	-7,73±1,83	150,91±38,00	*	44,76±9,42	-0,82±0,20	*	0,96	0,61
	PM3	*	2,8±0,16	-2,5±0,16	*	*	*	5,66±0,23	*	*	0,99	0,64

Таблица 4.4. Параметры и коэффициенты регрессионных уравнений для различных заместителей (Продолжение)

Cl (72)	MINDO/3	56,54±18,67	*	*	14,62±2,86	*	*	-51,18±12,42	*	-4,1±0,56	0,74	1,5
	MNDO	97,00±11,11	*	*	1,87±0,23	169,18±28,54	-2,7±0,63	*	-0,68±0,13	*	0,84	1,19
	AM1	142,65±18,18	*	*	15,18±2,41	*	*	-77,23±13,38	0,11±0,037	-13,0±2,95	0,84	1,2
	PM3	97,04±12,63	*	*	0,92±0,25	167,86±32,82	-2,5±0,61	*	-0,74±0,16	*	0,82	1,25
Br (72)	MINDO/3	*	*	*	*	169,30±35,07	*	15,86±0,61	-0,82±0,16	*	0,72	1,91
	MNDO	*	1,9±0,34	*	*	291,90±54,35	*	15,86±0,59	-1,5±0,26	*	0,75	1,84
	AM1	*	2,4±0,43	*	*	309,81±56,63	*	15,86±0,59	-1,8±0,31	*	0,75	1,84
	PM3	*	2,1±0,42	*	*	312,59±66,48	*	15,86±0,61	-1,8±0,36	*	0,73	1,9
I (36)	MINDO/3	384,49±38,21	-7,2±1,0	3,5±0,73	30,46±3,89	-253,16±59,18	*	-110,07±16,93	0,97±0,26	*	0,74	1,5
	MNDO	77,19±8,70	*	*	*	147,79±22,21	-1,8±0,53	15,93±0,90	-0,68±0,10	*	0,97	0,7
	AM1	89,73±10,05	*	*	*	151,69±21,74	-1,7±0,50	9,07±1,28	-0,73±0,10	*	0,97	0,7
	PM3	83,52±9,13	*	*	*	154,51±22,02	-1,7±0,47	12,31±1,02	-0,77±0,11	*	0,68	0,97
COH (72)	MINDO/3	2344,76±259,3	-71,5±9,2	47,13±7,2	15,66±1,35	-259,99±47,69	19,17±3,75	*	*	*	0,99	0,27
	MNDO	-4232,5±428,61	149,5±13,7	-104,7±10,5	-213,5±37,65	2246,55±573,01	-19,77±1,5	997,63±179,56	-9,1±2,7	*	0,99	0,19
	AM1	*	-6,7±1,8	*	-606,69±63,45	17688,49±2245,16	-11,8±1,76	3040,37±316,35	-87,2±11,2	5860±878	0,99	0,26
	PM3	3322,74±506,44	102,2±17,9	67,63±14,06	-20,65±3,6	822,75±127,29	-52,7±10,0	*	*	*	0,99	0,33
OH (189)	MINDO/3	479,91±24,48	*	-2,6±0,46	52,76±2,32	35,49±3,53	-26,1±4,4	-212,52±9,83	*	101±18,5	0,95	0,80
	MNDO	*	8,4±0,3	-7,1±0,41	-21,37±3,78	1287,51±142,85	-97,3±12,2	110,45±17,87	-59,1±7,0	450±57,6	0,98	0,55
	AM1	126,87±4,64	6,7±0,5	-6,2±0,63	*	778,75±72,32	-62,45±8,95	*	-42,2±3,9	350±48,7	0,97	0,64
	PM3	123,71±11,27	-0,7±0,17	*	*	-329,92±28,87	28,26±3,57	4,77±0,74	18,6±1,5	-150±18,2	0,91	1,1

Таблица 4.4. Параметры и коэффициенты регрессионных уравнений для различных заместителей (Продолжение)

CN (45)	MINDO/3	*	*	*	4,93±0,18	14,32±2,69	*	*	*	*	0,65	1,95	
	MNDO	*	0,51±0,16	*	*	11,85±2,5	*	21,89±0,76	*	*	0,69	0,87	
	AM1	69,12±8,36	*	*	2,13±0,38	52,94±12,45	-3,17±0,98	*	*	*	0,81	1,53	
	PM3	*	*	*	-7,65±1,47	51,4±12,75	-3,07±1,0	55,17±7,2	*	*	0,79	1,61	
NO ₂ (45)	MINDO/3	920,91±278,03	-14,0±4,2	*	66,78±21,32	-954,69±324,27	*	-268,44±87,47	4,8±1,3	-51,0±2,31	0,99	0,74	
	MNDO	*	*	*	*	*	20,84±5,66	3,85±0,92	0,94±0,032	-	150,0±27,1	0,99	0,81
	AM1	*	*	*	*	188,05±6,51	-10,21±0,51	3,83±0,93	*	*	0,99	0,82	
	PM3	*	*	*	*	183,48±6,55	-9,96±0,51	3,79±0,96	*	*	0,99	0,85	
NH ₂ (45)	MINDO/3	-340,91±63,74	11,3±2,2	-7,2±1,73	250,02±11,18	-2421,98±170,0	*	-1100,94±49,05	11,4±0,75	-38,0±3,29	0,99	0,71	
	MNDO	*	0,94±0,29	*	*	161,46±7,36	-8,87±0,9	*	*	*	0,85	3,72	
	AM1	6600,07±734,52	-69,4±11,2	*	1032,07±114,72	-10948,6±1745,29	*	-5609,3±624,1	60,0±9,5	-28,0±6,02	0,97	1,92	
	PM3	-4313,1±253,3	48,6±3,9	*	-759,5±44,32	8522,55±674,28	-5,61±0,72	4062,7±±236,9	-45,0±3,6	*	0,99	1,16	
SH (140*)	MINDO/3	194,7±0,5	*	*	*	*	-141,3±16,3	23,99±0,5	*	639±71,8	0,98	0,71	
	MNDO	*	2,6±0,3	-18,9±2,56	*	15,82±5,18	-283,4±47,5	*	*	1341±223	0,98	0,68	
	AM1	*	2,8±0,4	-4,3±0,58	*	*	*	18,16±0,67	-1,4±0,4	43,3±5,0	0,98	0,77	
	PM3	*	2,3±0,3	-3,6±0,47	*	*	*	17,51±0,32	*	23,1±0,92	0,98	0,77	

Таблица 4.5. Теплоемкости монозамещенных углеводородов, Дж/мольК

T	Незамещ. молекула	R=	C ₃ H ₇		i-C ₃ H ₇		Br	
		Метод расчета		Эксп.		Эксп.		Эксп.
500	C ₂ H ₄	MINDO/3	165,63	150,92	165,76	171,42	75,10	75,6
		MNDO	165,49		166,36		75,93	
		AM1	165,58		166,60		75,76	
		PM3	166,35		166,52		76,25	
	C ₆ H ₆	MINDO/3	240,2	229,91	240,35	242,25	149,57	151,88
		MNDO	238,95		239,12		150,13	
		AM1	239,38		239,00		150,27	
		PM3	239,49		239,11		150,02	
	C ₃ H ₈ -1	MINDO/3	216,1	216,86	217,75	219,66	125,19	125,6
		MNDO	216,04		218,47		124,70	
		AM1	215,86		218,44		124,76	
		PM3	215,93		218,19		124,81	
	C ₃ H ₈ -2	MINDO/3	217,46	219,66	217,64	217,15	126,93	128,7
		MNDO	217,70		216,99		127,05	
		AM1	217,87		217,11		126,99	
		PM3	217,63		217,43		126,82	
1000	C ₂ H ₄	MINDO/3	147,9	247,73	249,37	250,33	101,91	102,34
		MNDO	248,65		249,22		103,58	
		AM1	248,19		249,21		103,23	
		PM3	248,32		249,44		104,21	
	C ₆ H ₆	MINDO/3	363,74	364,68	364,89	365,26	218,67	219,24
		MNDO	364,16		364,74		219,81	
		AM1	363,27		364,59		220,08	
		PM3	363,25		364,88		219,57	
	C ₃ H ₈ -1	MINDO/3	329,5	330,08	329,70	331,37	183,45	182,84
		MNDO	329,13		329,65		182,46	
		AM1	329,53		329,94		182,58	
		PM3	329,56		329,56		182,68	
	C ₃ H ₈ -2	MINDO/3	329,77	331,37	330,28	330,95	186,92	185,18
		MNDO	330,42		330,37		187,16	
		AM1	329,73		330,07		187,05	
		PM3	329,60		330,40		186,71	

В табл. 4.6 на примере молекулы C₅H₁₂ и заместителя СОН проиллюстрированы расчеты C_f Дж/мольК для девяти узловых точек температуры диапазона 298 – 1000 К, а также приведены экспериментальные значения в указанных точках [1].

Таблица 4.6. Теплоемкость $C_5H_{11}COH-1$, Дж/мольК

Т, К									
Метод расчета	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
MINDO/3	148,37	149,02	184,2	216,4	244,02	267,57	287,68	304,89	319,53
MNDO	148,25	148,9	184,1	216,34	243,99	267,55	287,67	304,88	319,52
AM1	148,25	148,9	184,1	216,38	244,03	267,59	287,69	304,88	319,49
PM3	148,27	148,92	184,1	216,36	244,01	267,57	287,68	304,88	319,5
Экспер.	148,24	148,82	184,1	216,31	243,93	267,36	287,44	305,01	319,66

4.2. Стандартная энтальпия образования

В предыдущих разделах была изложена методика расчета энтальпий образования замещенных углеводородов при $T = 298$ К. Однако, на практике при решении термодинамических задач часто возникает необходимость иметь значение энтальпий образования при других температурах, как правило, более высоких. Для расчета энтальпии образования замещенных систем при температуре T_i можно применять в принципе те же регрессионные уравнения (2.16)-(2.18), что и в случае $T = 298$ К, используя, разумеется соответствующие экспериментальные данные. Однако в этом случае мы вынуждены для каждой температуры вычислять коэффициенты регрессий A_k и B_k , хотя априори ясно, что для близких значений температур величины этих коэффициентов мало отличаются друг от друга. С этой точки зрения разумнее получить для каждого заместителя температурную зависимость коэффициентов $A_k(T)$, $B_k(T)$ в выбранном температурном интервале, как это описано в разделе 2, и пользоваться регрессионными уравнениями с переменными коэффициентами (2.20)-(2.22). Такой метод расчета энтальпий образования имеет ряд очевидных преимуществ:

1. Имея температурную зависимость коэффициентов $A_k(T)$ и $B_k(T)$ в виде полиномов можно значительно быстрее и проще рассчитать их значения при температуре T_i чем получить те же параметры A_k , B_k по регрессиям с постоянными коэффициентами (да и то только при условии, что для этой

- температуры T_i имеется репрезентативная выборка экспериментальных данных);
2. Результаты расчетов по регрессиям с переменными коэффициентами менее чувствительны к грубым ошибкам в экспериментальных данных;
 3. Регрессионные модели (2.11)-(2.13) позволяют проводить расчеты не только в узловых точках, но и для любой температуры в непрерывном диапазоне;
 4. Аналитическое представление функциональной зависимости коэффициентов регрессий от температуры позволяет теоретически изучить изменение степени влияния каждого регрессионного фактора на функцию отклика с ростом температуры;
 5. Наличие функциональных зависимостей коэффициентов $A(T)$, $B(T)$, заданных в явном виде, позволяет производить расчеты энтальпий образования и за границами выбранного температурного интервала путем экстраполяции этих функций, конечно, при условии достаточной их гладкости.

Таким образом, каждому заместителю можно поставить в соответствие характеристические функции $A_k(T)$, $B_k(T)$, позволяющие описать температурную зависимость энтальпии образования замещенных углеводородов по соответствующим регрессионным моделям. В качестве иллюстрации изложенная выше методика была реализована для исследуемых углеводородов на примере четырех заместителей: NH_2 , C_2H_5 , CH_3 и NO_2 . Характеристические функции этих заместителей были получены в виде полиномов третьей степени:

$$A_k(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4.5)$$

$$B_k(T) = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4.6)$$

В табл. 4.7 представлены коэффициенты аппроксимирующих полиномов третьей степени для параметров однофакторной и двухфакторной регрессий для четырех рассмотренных заместителей. В качестве узлов аппроксимации были выбраны значения T : 298, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 К, т.е. те значения температуры, для которых имелись экспериментальные значения по энтальпиям образования [1].

Анализ регрессионных остатков показал, что погрешность вычислений энтальпии образования при любой температуре T не превосходит погрешности при $T = 298$ К. Статистические характеристики регрессионных зависимостей (коэффициент корреляции R , остаточная погрешность S_0 , фактор рассогласования δ).

Таблица 4.7. Коэффициенты полиномов температурной зависимости параметров регрессионных моделей для энтальпии образования замещенных углеводородов в интервале 298-1000 К

Заместитель	Параметр	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
Однофакторная регрессия					
NH ₂	A ₁	658,457	-355,764	210,557	-29,225
	B ₁	-15,602	10,192	-19,038	7,910
C ₂ H ₅	A ₁	82,844	65,181	5,941	-16,892
	B ₁	36,972	48,760	-34,393	6,689
CH ₃	A ₁	94,975	36,170	32,261	-27,007
	B ₁	23,523	24,238	-16,539	2,962
NO ₂	A ₁	-1097,06	-214,583	377,620	-157,505
	B ₁	-10,460	12,067	-25,241	10,043
Двухфакторная регрессия					
NH ₂	A ₂	1277,078	42,863	-147,858	69,220
	B ₂	-726,305	-27,007	137,842	-67,960
C ₂ H ₅	A ₂	90,913	72,717	15,543	-23,652
	B ₂	33,169	44,754	-42,112	11,763
CH ₃	A ₂	107,429	38,344	49,362	-37,254
	B ₂	18,294	22,183	-25,506	8,383
NO ₂	A ₂	-620,256	-75,353	132,966	-54,341
	B ₂	-168,72	-26,027	42,193	-17,520

Таблица 4.8. Диапазоны изменения статистических характеристик регрессионных моделей расчета энтальпий образования замещенных углеводородов при возрастании температуры от 298 К до 1000 К

Заместитель	Однофакторная регрессия			Двухфакторная регрессия		
	R	S ₀	δ	R	S ₀	δ
NH ₂	0,47-0,44	9,6-8,8	11,6-8,5	0,97-0,98	2,5-2,0	3,1-1,9
C ₂ H ₅	0,72-0,85	4,7-4,1	3,5-2,7	0,74-0,86	4,6-3,9	3,4-2,6
CH ₃	0,69-0,80	5,0-4,5	4,0-3,5	0,71-0,82	4,9-4,4	4,0-3,4
NO ₂	0,96-0,96	2,2-2,1	1,6-1,4	0,97-0,97	1,9-1,8	1,4-1,2

Таблица 4.9. Коэффициенты полиномов температурной зависимости энтропий образования незамещенных углеводородов в интервале 298-1000 К

Молекула	a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁹
Ацетилен	226,174	5,556	-13,973	5,204
Метилацетилен	192,790	-26,058	3,633	3,402
Этилен	63,866	-45,691	24,427	-4,073
Бутадиен	125,483	-63,680	44,314	-10,988
Бензол	104,110	-87,477	58,884	-13,527
Нафталин	176,996	-108,208	74,781	-16,696
Метан	-64,005	-40,058	11,634	2,905
Этан	-65,565	-75,974	41,629	-5,850
Пропан	-77,997	-105,799	68,041	-13,491
Бутан	-94,890	-128,425	83,935	-16,479

в исследуемом диапазоне являются монотонными функциями температуры и демонстрируют улучшение качества регрессий с повышением температуры (за исключением коэффициента корреляции R однофакторной регрессии для NH₂).

Диапазоны изменения этих показателей при возрастании T от 298 К до 1000 К даны в таблице 4.8. Для удобства проведения расчетов энтальпий образования замещенных систем в таблице 4.9. приведены коэффициенты разложения в ряд по степеням T энтальпий образования незамещенных углеводородов как функций температуры:

$$H^0(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.7)$$

Методику расчета энтальпий образования замещенных углеводородов по регрессионным моделям с переменными коэффициентами с использованием таблиц удобно рассмотреть на конкретном примере.

В качестве примера определим энтальпию образования этиламина при $T = 500$ К и $T = 750$ К.

Расчет проводим по регрессионным уравнениям (2.21) и (2.22). Значения факторов для этана (см. табл. 2.1) $q = -0,0254$, $p = 4,407 \cdot 10^{-4}$ [кДж/моль] $^{-1}$.

1. $T = 500$ К

Для $\Delta H_f^{(0)}(500)$ можно взять либо справочное значение, либо расчетное по табл.

3.11.

$$\Delta H_f^{(0)}(500)_{\text{сп}} = -93,889 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_f^{(0)}(500)_p = a + bT + cT^2 + dT^3 = -93,876 \text{ кДж/моль}$$

По данным табл. 4.7. и 4.9. вычисляем значения параметров регрессии:

$$A_1(500) = 529,561, \quad B_1(500) = -14,277,$$

$$A_2(500) = 1270,198 \quad A_2^2(500) = 1613401,6, \quad B_2(500) = -713,843$$

Подставляя полученные значения параметров и факторов в уравнения регрессий, получим:

для однофакторной модели

$$-\Delta H_f(500) = 93,876 - 529,561 \cdot 0,0254 - 14,277 = 66,148 \text{ кДж/моль}$$

для двухфакторной модели

$$-\Delta H_f(500) = 93,876 - 1270,198 \cdot 0,0254 + 1613401,6 \cdot 4,407 \cdot 10^{-4} - 13,843 = 58,796$$

кДж/моль

Соответствующее экспериментальное значение равно 56,149 кДж/моль. Погрешность в случае расчета по однофакторной модели составляет $\Delta_1 = 66,148 - 56,149 = 10$ кДж/моль, а в случае двухфакторной модели $\Delta_2 = 58,796 - 56,149 = 2,647$ кДж/моль. Видим, что погрешность остается практически на том же уровне, что и при $T=298$ К.

2. $T = 750$. Поскольку это значение температуры не является узловым, значение энтальпии образования этана надо получить по данным табл. 4.9.

$$\Delta H_f^{(0)}(750) = a + bT + cT^2 + dT^3 = -101,597 \text{ кДж/моль}$$

По данным табл. 4.7. и 4.9. вычисляем значения параметров регрессий:

$$\begin{aligned} A_1(750) &= 497,743, & B_1(750) &= -15,330, \\ A_2(750) &= 1255,257, & A_2^2(750) &= 1575670,5, & B_2(750) &= -697,694 \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения в уравнения регрессии, получим:

для однофакторной модели

$$-\Delta H_f(750) = 101,597 - 497,743 \cdot 0,0254 - 15,33 = 73,624 \text{ кДж/моль}$$

для двухфакторной модели

$$-\Delta H_f(750) = 101,597 - 31,884 + 694,398 - 697,694 = 66,416 \text{ кДж/моль}$$

Совершенно аналогично, пользуясь данными табл. 4.7. и 4.9. можно вычислить энтальпию образования любого замещенного соединения при любой температуре из интервала 298-1000 К, а для заместителей, отличных от NH_2 , C_2H_5 , CH_3 , NO_2 коэффициенты разложения по T (аналог табл. 4.7. и 4.9.) могут быть получены без особых трудностей по описанной выше схеме.

Рассмотрим второй подход описания температурных зависимостей на примере алканзамещения. В качестве иллюстрации в табл. 4.10. приведены параметры регрессии (2.32) для трех заместителей (метан, этан, пропан). Знаком «*» отмечены незначимые значения коэффициентов регрессии. Из табл. 4.10. видно, что погрешность описания экспериментальных данных не превышает погрешности эксперимента. В табл. 4.11. указаны расчетные значения энтальпии образования, полученные расчетом в каждой узловой точке расч.1 и по формуле (2.32) расч.2, а также имеющиеся экспериментальные значения [1].

Таблица 4.10. Параметры регрессии для алканзамещенных углеводородов

Метод расчета	MINDO/3	PM3	AM1	MNDO
Коэффициент				
метилзамещение				
A ₀	175,54±39,82	145,77±41,71	163,81±14,16	148,89±14,18
B ₀ , 10 ⁻³	44,10±2,93	18,99±5,02	*	35,57±1,15
A ₁	1,72±0,25	1,69±0,36	1,44±0,20	1,04±0,13
A ₂ , 10 ³	-2,64±0,49	-2,70±0,91	-1,20±0,24	-0,83±0,15
A ₃ , 10 ⁶	1,30±0,30	*	*	*
B ₁ , 10 ⁻³	3,06±0,20	2,24±0,38	1,90±0,24	1,49±0,18
B ₂	-4,87±0,61	-3,67±1,12	-1,61±0,30	-1,23±0,22
B ₃ , 10 ³	2,40±0,43	*	0,037±0,012	*
C ₁	-1,29±0,09	-1,19±0,20	-1,01±0,14	-0,68±0,08
C ₂ , 10 ³	2,07±0,26	1,97±0,61	0,84±0,17	0,57±0,10
C ₃ , 10 ⁶	-1,03±0,18	*	*	*
R	0,995	0,99	0,98	0,99
S	0,63	0,90	1,17	0,96
этилзамещение				
A ₀	184,64±37,74	160,82±40,98	163,80±54,33	166,33±40,84
B ₀ , 10 ⁻³	78,66±2,86	47,09±5,11	36,88±10,11	65,82±3,47
A ₁	1,62±0,23	1,59±0,35	2,18±0,61	1,54±0,37
A ₂ , 10 ³	-2,55±0,47	-2,7±0,89	-3,9E±1,65	*
A ₃ , 10 ⁶	1,30±0,29	1,40±0,60	2,00±1,14	1,40±0,65
B ₁ , 10 ⁻³	2,83±0,20	2,10±0,37	2,73±0,68	2,27±0,45
B ₂	-4,66±0,58	-3,71±1,10	-4,99±2,03	-4,14±1,33
B ₃ , 10 ³	2,38±0,41	*	2,62±1,43	*
C ₁	-1,16±0,08	-1,09±0,20	-1,47±0,38	-1,02±0,21
C ₂ , 10 ³	1,96±0,25	1,97E±0,60	2,73±1,13	1,91±0,63
C ₃ , 10 ⁶	-1,01±0,18	*	*	-1,01±0,44
R	0,997	0,99	0,99	0,99
S	0,60	0,88	1,15	0,85
пропилзамещение				
A ₀	211,77±46,02	189,27±35,85	192,89±52,42	195,59±38,50
B ₀ , 10 ⁻³	113,93±3,53	74,01±4,55	62,54±9,87	97,63±3,37
A ₁	1,69±0,29	1,73±0,31	2,52±0,59	1,72±0,35
A ₂ , 10 ³	-2,70±0,58	-2,96±0,78	-4,44±1,59	-3,01±0,90
A ₃ , 10 ⁶	1,37±0,35	1,50±0,53	2,30±1,1	1,60±0,61
B ₁ , 10 ⁻³	3,00±0,24	2,32±0,32	3,20±0,66	2,57±0,42
B ₂	-4,97±0,72	-4,06±0,96	-5,73±1,96	-4,61±1,26
B ₃ , 10 ³	2,53±0,50	2,10±0,68	2,99±1,38	2,40±0,88
C ₁	-1,21±0,10	-1,18±0,17	-1,70±0,36	-1,13±0,20
C ₂ , 10 ³	2,08±0,31	2,14±0,52	3,13±1,08	2,11±0,59
C ₃ , 10 ⁶	-1,08±0,22	-1,12±0,37	*	-1,11±0,42
R	0,997	0,996	0,99	0,995
S	0,73	0,77	1,11	0,80

Таблица 4.11. Энтальпии образования монозамещенных углеводородов при различных температурах кДж/моль

T	Незам. молекула	R=	CH ₃			C ₂ H ₅			C ₃ H ₇		
		Метод расчета	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.	Расч.1	Расч.2	Эксп.
298	C ₂ H ₂	MINDO/3	182,63	185,46	185,43	162,53	165,22	165,18	141,49	144,47	144,35
		MNDO	183,07	184,83		162,92	164,97		141,65	144,12	
		AM1	182,97	184,27		162,85	164,37		141,57	143,93	
		PM3	183,04	185,42		162,93	165,22		141,64	144,33	
	C ₂ H ₄	MINDO/3	25,33	19,28	20,418	4,76	-1,07	-0,13	-16,05	-22,47	-20,92
		MNDO	24,67	22,89		4,12	2,05		-16,72	-19,21	
		AM1	25,40	24,23		4,83	3,69		-16,00	-17,70	
		PM3	25,38	22,43		4,82	1,94		-16,02	-19,37	
	C ₆ H ₆	MINDO/3	58,59	51,99	49,99	37,94	31,60	29,79	17,17	10,19	7,82
		MNDO	52,48	49,74		32,00	28,78		11,08	7,22	
		AM1	52,56	49,46		32,09	29,27		11,16	6,86	
		PM3	52,20	48,85		31,74	28,48		10,79	6,99	
	C ₃ H ₈₋₁	MINDO/3	-125,05	-125,04	-126,15	-145,34	-145,68	-146,44	-166,53	-166,29	-167,19
		MNDO	-124,67	-124,35		-145,63	-144,96		-166,05	-165,52	
		AM1	-124,64	-124,02		-145,35	-145,03		-166,04	-165,40	
		PM3	-124,64	-124,26		-145,24	-145,02		-166,04	-165,60	
500	C ₂ H ₂	MINDO/3	178,18	181,33	181,08	155,37	158,29	158,07	132,20	135,42	135,10
		MNDO	178,80	181,06		156,05	158,09		132,63	135,13	
		AM1	178,69	180,92		155,97	157,95		132,54	134,93	
		PM3	178,78	181,34		156,06	158,42		132,62	135,41	
	C ₂ H ₄	MINDO/3	16,82	10,06	11,72	-6,24	-12,60	-11,3	-29,39	-36,35	-34,43
		MNDO	16,18	13,94		-6,83	-8,93		-30,03	-32,55	
		AM1	16,95	15,20		-6,08	-7,42		-29,26	-31,00	
		PM3	16,93	13,70		-6,10	-9,09		-29,29	-32,79	
	C ₆ H ₆	MINDO/3	46,39	39,01	37,87	23,28	16,37	15,52	0,14	-7,43	-8,79
		MNDO	39,98	36,49		17,01	13,77		-6,22	-10,15	
		AM1	40,06	35,92		17,10	13,56		-6,14	-10,54	
		PM3	39,68	36,02		16,73	13,34		-6,52	-10,49	
	C ₃ H ₈₋₁	MINDO/3	-139,20	-139,18	-140,21	-161,84	-162,21	-162,93	-185,50	-185,24	-186,10
		MNDO	-138,80	-138,30		-162,20	-161,49		-185,03	-184,48	
		AM1	-138,77	-138,41		-161,89	-161,31		-185,01	-184,35	
		PM3	-138,77	-138,36		-161,78	-161,55		-185,02	-184,55	

Таблица 4.11. Энтальпии образования монозамещенных углеводородов при различных температурах кДж/моль (Продолжение)

1000	C ₂ H ₂	MINDO/3	170,73	173,85	173,76	145,14	148,17	148,03	120,10	123,36	123,14
		MNDO	171,87	173,28		146,26	1408,00		120,97	123,10	
		AM1	171,77	172,52		146,17	147,37		120,86	122,87	
		PM3	171,87	174,11		146,28	148,42		120,97	123,47	
	C ₂ H ₄	MINDO/3	6,02	-0,39	0,17	-19,37	-25,61	-24,85	-44,58	-51,33	-49,96
		MNDO	5,48	4,17		-19,89	-21,63		-45,14	-47,27	
		AM1	6,31	5,25		-19,06	-19,76		-44,31	-45,74	
		PM3	6,27	3,51		-19,10	-21,75		-44,35	-47,45	
	C ₆ H ₆	MINDO/3	32,54	25,52	25,15	7,17	0,37	-0,21	-18,06	-25,41	-26,48
		MNDO	25,76	23,70		0,34	-2,35		-24,92	-28,22	
		AM1	25,83	23,40		0,41	-1,48		-24,86	-28,48	
		PM3	25,43	22,31		0,01	-2,98		-25,26	-28,77	
	C ₃ H ₈₋₁	MINDO/3	-154,97	-154,96	-155,85	-179,69	-180,15	-180,75	-205,56	-205,33	-206,06
		MNDO	-154,58	-154,23		-180,14	-179,49		-205,08	-204,62	
		AM1	-154,55	-154,33		-179,80	-179,46		-205,06	-204,52	
		PM3	-154,55	-154,20		-179,67	-179,51		-205,06	-204,66	

4.3. Абсолютная энтропия

В разделе 3.3.1. нами были получены регрессионные уравнения с переменными коэффициентами (3.11)-(3.13), описывающие абсолютную энтропию замещенных систем с учетом температурного фактора. Для того, чтобы производить расчет энтропии по этим уравнениям необходимо предварительно получить аналитическое выражение коэффициентов $A_k^S(T)$, $B_k^S(T)$ и $C_2^S(T)$. При решении этой задачи здесь реализована та же процедура, что и ранее для энтальпии образования на примере тех же углеводородов и заместителей в температурном интервале 298-1000 К. Функциональная зависимость коэффициентов регрессионных уравнений от температуры устанавливается путем аппроксимации полиномами второй или третьей степени по значениям в девяти узловых точках.

Таблица 4.12. Коэффициенты полиномов температурной зависимости параметров регрессий для энтропии замещенных углеводородов с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию в интервале 298-1000 К

Заместитель	параметр	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
NH ₂	A_1^S	-202,007	1657,05	-1816,47	690,137
	B_1^S	6,659	141,144	-99,424	32,091
	A_2^S	-625,478	2033,83	-1908,81	644,603
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	-760,718	676,582	-165,331	-82,141
	B_2^S	334,757	-150,778	-28,128	67,625
C ₂ H ₅	A_1^S	185,749	-352,114	303,171	-95,990
	B_1^S	33,353	174,756	-40,143	2,665
	A_2^S	21,079	365,227	-364,637	130,221
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	-273,035	1189,695	-1108,526	375,960
	B_2^S	151,576	-340,442	440,282	-160,426
CH ₃	A_1^S	136,226	-235,670	169,495	-42,058
	B_1^S	18,052	87,480	-21,615	2,483
	A_2^S	6,137	424,866	-597,459	268,301
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	-213,551	1084,171	-1258,300	508,904
	B_2^S	111,066	-384,713	526,766	-219,449
NO ₂	A_1^S	130,729	584,682	-1024,11	481,796
	B_1^S	41,381	43,936	-108,347	51,544
	A_2^S	-1378,79	2373,46	-3897,69	1850,14
	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	-1178,711	1396,619	-2243,611	1068,368
	B_2^S	524,600	-427,887	810,377	-385,974

Таблица 4.13. Коэффициенты полиномов температурной зависимости энтропий образования (ΔS_f) незамещенных углеводородов в интервале 298-1000 К

Молекула	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
Ацетилен	59,703	1,246	-16,086	8,247
Метилацетилен	-0,142	-134,356	125,388	-42,857
Этилен	-10,661	-195,140	197,626	-71,539
Бутадиен	-80,722	-259,045	279,146	-105,260
Бензол	-80,169	-359,226	384,889	-144,233
Нафталин	-150,515	-438,488	473,300	-177,107
Метан	-38,553	-189,718	181,495	-61,953
Этан	-103,718	-323,006	331,013	-119,545
Пропан	-176,797	-433,154	458,159	-168,864
Бутан	-253,936	-522,262	554,109	-203,874

Таблица 4.14. Диапазоны изменения статистических характеристик регрессионных моделей расчета абсолютных энтропий замещенных углеводородов при возрастании температуры от 298 К до 1000 К с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию

Заместитель	Однофакторная регрессия			Двухфакторная регрессия		
	R	S_0	$\hat{\sigma}$	R	S_0	$\hat{\sigma}$
NH ₂	0,39-0,81	3,24-2,15	0,97-0,40	0,98-0,95	0,62-1,16	0,19-0,22
C ₂ H ₅	0,93-0,51	2,00-3,37	0,56-0,55	0,93-0,60	2,00-3,13	0,56-0,51
CH ₃	0,90-0,53	1,71-2,00	0,54-0,38	0,90-0,66	1,71-1,76	0,54-0,33
NO ₂	0,51-0,38	2,78-3,03	0,76-0,53	0,61-0,50	2,57-2,83	0,70-0,49

Все расчеты энтропии в этих узловых точках проводились с учетом поправки на симметрию и оптическую изомерию для четырех заместителей NH₂, C₂H₅, CH₃, NO₂. В табл. 4.12. представлены коэффициенты полиномов третьей степени,

аппроксимирующих параметры линейных регрессионных моделей четырех указанных заместителей.

$$\begin{aligned} A_k^S(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ B_k^S(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ C_2^S(T) &= a + bT + cT^2 + dT^3 \end{aligned} \quad (4.8)$$

В табл. 4.13. для удобства проведения расчетов приводятся коэффициенты полиномов третьей степени, описывающих зависимость энтропии незамещенных углеводородов от температуры:

$$S^{(0)}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.9)$$

Для иллюстрации приведем пример расчета энтропии этиламина при $T = 500$ К и $T = 750$ К. Расчет проводим по регрессионным уравнениям:

$$S(T) = S^{(0)}(T) + A_1^S(T)q + B_1^S(T) - \Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.10)$$

$$S(T) = S^{(0)}(T) + A_2^S(T)q + C_2^S(T)\pi_{ii} + B_2^S(T) - \Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.11)$$

Значения факторов для этана:

$$q = -0,0254, \pi_{ii} = 4,407 \cdot 10^{-7} \text{ моль/Дж}$$

Величина поправки на изменение числа симметрии этана при замещении аминогруппой равна:

$$\Delta S_{\sigma} = -R \ln 6 = -14,898 \text{ Дж/мольК}$$

Молекулы этана и этиламина не имеют оптических изомеров, поэтому $\Delta S_{\eta} = 0$.

1) $T = 500$ К

Для $S^{(0)}(500)$ можно взять либо справочное значение, либо получить по таблице 4.12.

$$S^{(0)}(500)_{\text{сп}} = 262,797 \text{ Дж/мольК}$$

$$S^{(0)}(500)_p = 262,820 \text{ Дж/мольК}$$

По данным табл. 4.11. вычисляем значения параметров регрессий

$$A_1^S(500) = 258,668$$

$$A_2^S(500) = -5,190$$

$$B_1^S(500) = 56,386$$

$$C_2^S(500) = -474,027 \cdot 10^6$$

$$B_2^S(500) = 260,789$$

Подставив полученные значения параметров и факторов в уравнения регрессий, получим:

для однофакторной модели

$$S(500) = 262,820 - 258,668 \cdot 0,0254 + 56,386 + 14,898 = 327,530 \text{ Дж/мольК}$$

для двухфакторной модели

$$S(500) = 262,820 + 5,19 \cdot 0,0254 - 474,027 \cdot 0,4407 + 260,789 + 14,896 = 329,735 \text{ Дж/мольК}$$

Соответствующее справочное значение для этиламина равно

$$S(500)_{\text{сп}} = 330,703 \text{ Дж/мольК}$$

Погрешность расчета по однофакторной регрессии составляет

$$\Delta_1 = 327,530 - 330,703 = -3,173 \text{ Дж/мольК}$$

а по двухфакторной модели

$$\Delta_2 = 329,735 - 330,703 = -0,967 \text{ Дж/мольК}$$

$$2) T = 750 \text{ К}$$

Значение энтропии этана для этой температуры получим по данным табл. 4.12.

$$S^{(0)}(750) = 299,594$$

По таблице 4.12. вычисляем значения параметров регрессий

$$A_1^S(750) = 310,168$$

$$A_2^S(750) = 98,131$$

$$B_1^S(750) = 70,129$$

$$C_2^S(750) = -380,933 \cdot 10^6$$

$$B_2^S(750) = 234,381$$

Подставив найденные значения параметров в уравнения регрессий, получим:

для однофакторной модели

$$S(750) = 299,594 - 310,168 \cdot 0,0254 + 70,129 + 14,898 = 376,743 \text{ Дж/мольК},$$

для двухфакторной модели

$$S(750) = 299,594 - 98,131 \cdot 0,0254 - 380,933 \cdot 0,4407 + 14,898 = 378,503 \text{ Дж/мольК}$$

Справочные значения в ближайших узловых точках:

$$S(700) = 370,744 \text{ Дж/мольК и}$$

$$S(800) = 389,028 \text{ Дж/мольК}$$

Приведенный пример демонстрирует достаточно хорошую сходимость расчетных и экспериментальных значений энтропии замещенных соединений при температурах, отличных от 298 К. Надо отметить, что функциональной группы NH₂ с повышением температуры погрешность; расчета по однофакторной регрессии убывает, а по двухфакторной несколько возрастает. Диапазоны изменения статистических характеристик регрессий при возрастании температуры от 298 К до 1000 К приводятся в табл. 4.14. Из этих данных видно, что в целом влияние неучитываемых факторов на энтропию замещенных соединений с возрастанием температуры становится более ощутимым. Точно так же как в приведенном примере для четырех указанных заместителей могут быть вычислены энтропии замещенных углеводородов при любой температуре в диапазоне 298-1000 К по данным табл. 4.12. и 4.13. для других заместителей таблица, аналогичная табл. 4.12. может быть получена по описанной выше процедуре.

4.3. Стандартная энергия Гиббса

Для введения температурного фактора в регрессионные модели, описывающие зависимость энергии Гиббса образования замещенных углеводородов от параметров электронной структуры незамещенных молекул, коэффициенты A_k^G , B_k^G и C_2^G будем считать переменными, т.е. зависящими от температуры. Тогда регрессионные уравнения (3.44)-(3.46) запишутся в виде:

$$\Delta G_f(T) = \Delta G_f^0(T) + A_2^G(T)q + C_2^G(T)\pi_{ii} + B_2^G(T) + T\Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.12)$$

$$\Delta G_f(T) = \Delta G_f^0(T) + A_2^G(T)q + C_2^G(T)\pi_{ii} + B_2^G(T) + T\Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.13)$$

$$\Delta G_f(T) = \Delta G_f^0(T) + A_2^G(T)q + C_2^G(T)\pi_{ii} + B_2^G(T) + T\Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.14)$$

Совершенно очевидно, что для установления явного вида функциональной зависимости коэффициентов A_k^G , B_k^G и C_2^G от температуры достаточно в формулах

(4.12)-(4.14) коэффициенты уравнения для энтальпии образования и энтропии представить функциями, например, в виде степенных полиномов по температуре:

$$A_k^G(T) = -[A_k(T) + T \cdot 10^{-3} A_k^S(T)] \quad (4.15)$$

$$C_2^G(T) = -[A_2^2(T) + T \cdot 10^{-6} C_2^S(T)] \quad (4.16)$$

$$B_k^G(T) = -[B_k(T) + T \cdot 10^{-3} [B_k^S(T) - \sum_j^{R-H} \nu_j S_j(T)]] \quad (4.17)$$

Для четырех заместителей коэффициенты этих полиномов были получены в предыдущих разделах. Необходимо иметь в виду, что коэффициенты A_k^G , B_k^G и C_2^G соответствуют моделям расчета энтропии с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию. Для расчета коэффициентов $B_k^G(T)$ по формуле (4.17) необходимо знать температурную зависимость суммы $\sum_j^{R-H} \nu_j S_j(T)$ для данного заместителя, а для этого в свою очередь, температурную зависимость энтропий водорода и элементов, входящих в состав заместителя. Рассмотренные нами заместители NH_2 , C_2H_5 , CH_3 и NO_2 имеют в своем составе четыре различных элемента: углерод, водород, кислород и азот. Эти элементы не претерпевают фазовых переходов во всем интервале температур от 298 до 1000 К, что обуславливает непрерывность изменения их энтропии. Абсолютные энтропии элементов С, H_2 , O_2 и N_2 , как непрерывные функции достаточно хорошо аппроксимируются полиномами третьей степени:

$$S_j(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.18)$$

В качестве узловых точек, как и раньше были выбраны значения температуры 298, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 К. Коэффициенты этих полиномов

Таблица 4.15. Коэффициенты полиномов температурной зависимости энтропии элементов в интервале 298-1000 К

Элемент	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
Углерод С	-3,2078	29,1910	3,7677	-5,3018
Водород H_2	94,5374	155,868	-130,485	46,2588
Кислород O_2	169,471	150,971	-117,982	41,0874
Азот N_2	155,705	154,178	-127,621	45,8701

Таблица 4.16. Коэффициенты полиномов температурной зависимости сумм $\sum_j^{R-H} \nu_j S_j(T)$ для заместителей R в интервале 298-1000 К

Заместитель	a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁹
NH ₂	125,1212	155,023	-129,053	46,065
C ₂ H ₅	182,6592	370,118	-253,435	81,914
CH ₃	91,3296	185,059	-126,717	40,957
NO ₂	200,0548	150,126	-116,550	40,893

представлены в табл. 4.15. По данным этой таблицы были вычислены коэффициенты полиномов температурной зависимости сумм $\sum_j^{R-H} \nu_j S_j(T)$ для рассмотренных заместителей в интервале 298-1000 К, которые приведены в таблице 4.16:

$$\sum_j^{R-H} \nu_j S_j(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.19)$$

Температурная зависимость энергии Гиббса образования незамещенных соединений $\Delta G_f^{(0)}(T)$, входящей в регрессии (4.12)-(4.14), описывается уравнением:

$$\Delta G_f^{(0)}(T) = \Delta H_f^{(0)}(T) - T\Delta S_f^{(0)}(T) \quad (4.20)$$

Температурная зависимость энтальпии образования незамещенных углеводородов в виде степенных полиномов получена нами ранее (раздел 4.2. табл. 4.7.). Для установления вида температурной зависимости энтропии образования незамещенных углеводородов воспользуемся соотношением:

$$\Delta S_j(T) = S_j(T) - \sum_j^{M_0} \nu_j S_j(T) \quad (4.21)$$

Коэффициенты полиномов третьей степени для $S(T)$ рассматриваемых углеводородов нами были получены ранее (раздел 4.3., табл. 4.12.), а коэффициенты полиномов описывающих температурную зависимость элементов, входящих в

Таблица 4.17. Коэффициенты полиномов температурной зависимости энтропий образования (ΔS_f) незамещенных углеводородов в интервале 298-1000 К

Молекула	a	b·10 ³	c·10 ⁶	d·10 ⁹
Ацетилен	59,703	1,246	-16,086	8,247
Метилацетилен	-0,142	-134,356	125,388	-42,857
Этилен	-10,661	-195,140	197,626	-71,539
Бутадиен	-80,722	-259,045	279,146	-105,260
Бензол	-80,169	-359,226	384,889	-144,233
Нафталин	-150,515	-438,488	473,300	-177,107
Метан	-38,553	-189,718	181,495	-61,953
Этан	-103,718	-323,006	331,013	-119,545
Пропан	-176,797	-433,154	458,159	-168,864
Бутан	-253,936	-522,262	554,109	-203,874

состав незамещенных углеводородов (т.е. С и Н₂), приведены в табл. 4.15.

Результаты расчетов коэффициентов полиномов:

$$\Delta S_f(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4.22)$$

для 10 углеводородов по формуле (4.22) представлены в таблице 4.17. Теперь у нас имеется вся необходимая информация для расчета энергии Гиббса образования замещенных углеводородов при любой температуре в интервале 298-1000 К по регрессионным моделям (4.12)-(4.14). Для иллюстрации приведем пример расчета энергии Гиббса образования этиламина при T = 500 К и T = 750 К. Расчет проводим по моделям (4.13) и (4.14). Значения факторов для этана

$$q = -0,0254 \text{ и } \pi_{ii} = 4,407 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кДж}$$

1) T = 500 К

Для $\Delta G_f^{(0)}$ (500) можно использовать справочное значение, либо рассчитать по формуле (4.20)

$$\Delta G_f^{(0)}(500)_{\text{сп}} = 1,16 \text{ ккал/моль} = 4,853 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_f^{(0)}(500)_p = \Delta H_f^{(0)}(500) - T\Delta S_f^{(0)}(500) = -93,876 - 0,5 \cdot (-197,411) = 4,830 \text{ кДж/моль}$$

Значения параметров регрессий вычислим по формулам (4.15)-(4.17), при этом воспользуемся найденным ранее (разделы 4.2 и 4.3) значением для коэффициентов регрессий, описывающих энтальпию образования и абсолютную энтропию.

$$A_1^G(500) = -[A_1(500) + 500 \cdot 10^{-3} A_1^S(500)] = -[529,561 + 0,5 \cdot 258,668] = -658,895 \text{ кДж/моль}$$

$$A_2^G(500) = -[A_2(500) + 500 \cdot 10^{-3} A_2^S(500)] = -[1270,198 + 0,5 \cdot (-5,190)] = -1267,603 \text{ кДж/моль}$$

$$C_2^G(500) = -[A_2^2(500) + 500 \cdot 10^{-3} C_2^S(500)] = -[(1270,198)^2 + 500 \cdot (-474,027)] = -137,639 \cdot 10^4 \text{ кДж}^2/\text{моль}^2$$

Для вычисления коэффициентов нам потребуется значение суммы $\sum_j^{R-H} v_j S_j(500)$ для $R=NH_2$. Это значение можно получить по табл. 4.16.

$$\sum_j^{R-H} v_j S_j(500) = a + bT + cT^2 + dT^3 = 176,128 \text{ Дж/мольК}$$

$$B_1^G(500) = -[B_1(500) + 0,5 \cdot (B_1^S(500) - 176,128)] = -[-14,277 + 0,5 \cdot (56,386 - 176,128)] = 74,148 \text{ кДж/моль}$$

$$B_2^G(500) = -[B_2(500) + 0,5 \cdot (B_2^S(500) - 176,128)] = -[-713,8432 + 0,5 \cdot (260,789 - 176,128)] = 671,513 \text{ кДж/моль}$$

Величина поправки $\Delta S_{\sigma\eta}$ на изменение числа симметрии этана при замещении аминогруппой нами была получена ранее

$$\Delta S_{\sigma\eta} = -14,898 \text{ Дж/мольК}$$

Подставив значения параметров и факторов в регрессионные уравнения, получим:

Для однофакторной модели

$$\Delta G_f(500) = 4,830 + 658,895 \cdot 0,0254 + 74,148 - 0,5 \cdot 14,898 = 88,26 \text{ кДж/моль}$$

Для двухфакторной модели

$$\Delta G_f(500) = 4,830 + 1267,603 \cdot 0,0254 - 137,639 \cdot 4,407 + 671,513 - 0,5 \cdot 14,898 = 94,52$$

кДж/моль

Справочное значение для энергии Гиббса образования этиламина при $T=500 \text{ К}$

$$\Delta G_f(500)_{\text{сп}} = 96,69 \text{ кДж/моль}$$

Погрешность расчета по однофакторной модели:

$$\Delta_1 = 88,26 - 96,69 = -8,43 \text{ кДж/моль,}$$

по двухфакторной модели:

$$\Delta_2 = 94,52 - 96,69 = -2,17 \text{ кДж/моль.}$$

2) $T = 750 \text{ К}$

Энергию Гиббса образования незамещенного углеводорода – этана $\Delta G_f^{(0)}$

получим по формуле (4.20)

$$\Delta G_f^{(0)}(750)_p = \Delta H_f^{(0)}(750) - 0,75 \cdot \Delta S_f^{(0)}(750) = -101,597 - 0,75 \cdot (-210,211) = 56,061 \text{ кДж/моль.}$$

Параметры регрессионных моделей при $T = 750 \text{ К}$ вычисляем по формулам (4.16)-(4.17)

$$A_1^G(750) = -[A_1(750) + 750 \cdot 10^{-3} A_1^S(750)] = -[497,749 + 0,75 \cdot 310,168] = -730,369 \text{ кДж/моль}$$

$$A_2^G(750) = -[A_2(750) + 750 \cdot 10^{-3} A_2^S(750)] = -[1255,257 + 0,75 \cdot 98,131] = -1328,855 \text{ кДж/моль}$$

$$C_2^G(750) = -[A_2^2(750) + 750 \cdot 10^{-3} C_2^S(750)] = -[(1255,257)^2 + 750 \cdot (-380,933)] = -128,997 \cdot 10^4 \text{ кДж}^2/\text{моль}^2$$

Значение суммы $\sum_j^{R-H} v_j S_j(750)$ для $R = \text{NH}$ для вычисления параметров получим по данным табл. 4.16.

$$\sum_j^{R-H} v_j S_j(750) = a + bT + cT^2 + dT^3 = 188,230 \text{ Дж/мольК}$$

$$B_1^G(750) = -[B_1(750) + 0,75 \cdot (B_1^S(750) - 188,230)] = -[-15,330 + 0,75 \cdot (70,129 - 188,230)] = 103,906 \text{ кДж/моль}$$

$$B_2^G(750) = -[B_2(750) + 0,75 \cdot (B_2^S(750) - 188,230)] = -[-697,694 + 0,75 \cdot (234,381 - 188,230)] = 663,081 \text{ кДж/моль}$$

Подставив найденное значение параметров и факторов в регрессионные уравнения, получим

Для однофакторной модели

$$\Delta G_f(750) = 56,061 + 730,369 \cdot 0,0254 + 103,906 - 0,75 \cdot 14,898 = 167,35 \text{ кДж/моль}$$

Для двухфакторной модели

$$\Delta G_f(750) = 56,061 + 1328,855 \cdot 0,0254 - 128,997 \cdot 4,407 + 663,081 - 0,75 \cdot 14,898 = 173,29$$

кДж/моль

Справочные значения $\Delta G_f(T)$ для этиламина в ближайших узловых точках:

$$\Delta G_f(700) = 159,08 \text{ кДж/моль и } \Delta G_f(800) = 190,83 \text{ кДж/моль}$$

Как видно из приведенного примера, двухфакторная регрессия для заместителя как в случае энтальпии образования, значительно лучше описывает экспериментальные данные по ΔG_f чем однофакторная не только при $T = 298$, но и при других температурах. Пользуясь данными табл. 4.8. и 4.14. можно по формуле (3.24) рассчитать диапазон изменения остаточной погрешности вычисления энергии Гиббса образования замещенных углеводородов по линейным регрессионным моделям при возрастании температуры от 298 до 1000 К. В случае однофакторной модели $S_0(\Delta G_f)$ (в кДж/моль) для NH_2 изменяется в пределах 9,65-9,06, для C_2H_5 : 4,74-5,31, для CH_3 , - 5,05--4,92 и для NO_2 : 2,35-3,69, а в случае двухфакторной модели - для NH_2 : 2,51-2,31, для C_2H_5 : 4,64-5,00, для CH_3 : 4,93-4,74 и для NO_2 : 2,05-3,35. Из этих данных видно, что с возрастанием температуры точность расчета энергии Гиббса образования замещенных соединений по регрессионным моделям может возрастать (заместители CH_3 и NH_2) или убывать (заместители C_2H_5 и NO_2). Для всех рассмотренных заместителей достигаемая точность описания энергии Гиббса образования находится на уровне точности лучших аддитивно-групповых методов расчета ΔG_f . Приведенный выше пример демонстрирует возможность расчета $\Delta G_f(T)$ замещенных углеводородов при любой температуре в интервале 298-1000К по данным табл. 4.16. и 4.17. для четырех рассмотренных заместителей. В случае необходимости подобные таблицы для других заместителей могут быть получены в принципе без больших трудностей. Однако, при этом необходимо иметь в виду следующее обстоятельство. Температурный интервал 298-1000 К не содержит точек фазовых переходов элементов, входящих в состав рассмотренных нами заместителей, поэтому в этом интервале наблюдается непрерывное изменение всех термодинамических функций. Такая ситуация имеет место не для всех элементов. Так, например, бром, йод и сера в интервале температур 298 до точек кипения этих элементов стабильны в конденсированных фазах при давлении в 1 атм.

В монографии [1] в качестве стандартных состояний для этих элементов выбраны конденсированные фазы до нормальных точек кипения, а выше этих температур - состояние идеального двухатомного газа. При температурах фазовых переходов это приводит к разрыву непрерывности изменения энтальпий образования всех соединений, содержащих данные элементы. В случае серы наблюдается также разрыв непрерывности изменения энергии Гиббса для процессов образования. Это обусловлено тем, что в парах серы содержатся в равновесии молекулы S_2 , S_4 , S_6 , S_8 и другие, относительное содержание которых зависит от температуры и давления. Испарение серы с образованием молекул S_2 при 1 атм. и 717,75 К не является равновесным процессом и, следовательно, связано с изменением энергии Гиббса. Таким образом, при расчете ΔG_f замещенных соединений по регрессионным моделям с переменными коэффициентами необходимо учитывать возможность фазовых переходов элементов и производить соответствующие аппроксимации степенными полиномами отдельно в пределах каждой фазы.

4.5 Константа равновесия реакций образования

Как и ранее, для введения температурного фактора в регрессионные модели, описывающие зависимость константы равновесия реакций образования замещенных углеводородов от параметров электронной структуры незамещенных молекул, коэффициенты A_k^k , B_k^k , C_2^k будем рассматривать как функции температуры. Тогда регрессионные уравнения (3.63)-(3.65) можно представить в виде:

$$\lg K_p(T) = \lg K_p^0(T) + B_0^k(T) - \frac{1}{RT \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.23)$$

$$\lg K_p(T) = \lg K_p^0(T) + A_1^k(T)q + B_1^k(T) - \frac{1}{RT \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.24)$$

$$\lg K_p(T) = \lg K_p^0(T) + A_2^k(T)q + C_2^k(T)\pi_{ii} + B_2^k(T) - \frac{1}{RT \ln 10} \Delta S_{\sigma\eta} \quad (4.25)$$

Для установления явного вида функциональной зависимости коэффициентов от температуры надо в расчетных формулах (4.23)-(4.25) коэффициенты уравнений для энергии Гиббса образования рассматривать как функции температуры:

$$A_k^k(T) = -\frac{1}{RT\ln 10} A_k^G(T) \quad (4.26)$$

$$C_2^k(T) = -\frac{1}{RT\ln 10} C_2^G(T) \quad (4.27)$$

$$B_k^k(T) = -\frac{1}{RT\ln 10} B_k^G(T) \quad (4.28)$$

Для четырех заместителей коэффициенты $A_k^G(T)$, $B_k^G(T)$ и $C_2^G(T)$ в виде степенных полиномов были получены в разделе 4.4. Надо отметить, что эти коэффициенты соответствуют моделям расчета энергии Гиббса образования с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию.

Здесь мы показали принципиальную возможность описания температурной зависимости логарифма константы равновесия реакция образования замещенных углеводородов регрессионными моделями с переменными коэффициентами, которые можно представить в виде степенных полиномов по T . Однако в данном случае нет необходимости приводить коэффициенты этих полиномов в виде соответствующих таблиц (как мы это делали в предыдущих случаях) ввиду особой простоты расчетных формул (4.26)-(4.28). В практических целях для получения можно воспользоваться соответствующими таблицами для $\lg K_p(T)$ приведенными в разделе 4.4, с учетом множителя $-[RT\ln 10]^{-1}$. Это наиболее простой, но не единственный путь. Все коэффициенты регрессионных уравнений для константы равновесия гут быть получены совершенно независимо по соответствующим экспериментальным данным методом статистического оценивания и последующей аппроксимации параметров установленных регрессионных зависимостей (4.23)-(4.25).

Приведем в качестве примера расчет константы равновесия реакции образования этиламина при $T = 500$ К и $T = 750$ К в методе MINDO/3. Расчет можно проводить по формуле:

$$RT \ln K_p(T) = -\Delta G_f(T) \quad (4.29)$$

Температурную зависимость энергии Гиббса образования можно получить методом, описанным в разделе 4.4. В частности, для указанных значений температуры $\Delta G_f(T)$ этиламина были получены нами ранее. Используя эти значения по формуле (4.29) найдем для $T = 500$ К и значению $\Delta G_f(500) = 88,26$ кДж/моль, найденному по однофакторной модели,

$$\lg K_p(500) = -\Delta G_f(500)/RT \ln 10 = -9,220;$$

по $\Delta G_f(500) = 94,52$ кДж/моль, найденному по двухфакторной модели

$$\lg K_p(500) = -9,874$$

Справочное значение $\lg K_p(500) = -10,103$ Погрешности расчета:

$$\Delta_1 = -9,220 + 10,103 = 0,883$$

$$\Delta_2 = -9,874 + 10,103 = 0,229$$

Для $T = 750$ К

по однофакторной модели ($\Delta G_f(750) = -167,35$ кДж/моль)

$$\lg K_p(750) = -11,654$$

по двухфакторной модели $\Delta G_f(750) = -173,29$ кДж/моль)

$$\lg K_p(750) = -12,068$$

Для сравнения приведем справочные значения в ближайших узловых точках:

$$\lg K_p(700)_{\text{сп}} = -11,870, \quad \lg K_p(800)_{\text{сп}} = -12,460$$

Как известно, расчет константы равновесия по термодинамическим данным можно проводить различными способами. Если отсутствуют данные по энергии Гиббса, то для расчета константы равновесия можно проинтегрировать уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (4.30)$$

Для этого необходимо знать зависимость теплового эффекта реакции образования от температуры. По закону Кирхгофа эта зависимость описывается уравнением:

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (4.31)$$

Интегрирование уравнения (4.30) с учетом (4.31) приводит к хорошо известному соотношению:

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T_0) + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T T^{-2} dT \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (4.32)$$

которое позволяет находить логарифм константы равновесия реакций образования при температуре T , если известно ее значение при температуре T_0 , например, при $T_0 = 298,15$ К. Но для этого необходимо знать температурную зависимость теплоемкостей веществ, участвующих в реакции. В разделе 2 было показано, что $\Delta C_p(T)$ замещенных углеводородов может быть описана регрессионными уравнениями с переменными коэффициентами (2.26)-(2.28). Таким образом, расчет констант равновесия реакций образования замещенных углеводородов при любой температуре в интервале 298-1000 К можно производить по формуле (4.32), используя регрессионные уравнения (2.26)-(2.28) и данные табл. 4.1 и 4.2 для расчета теплоемкостей.

Кроме описанных выше способов расчета констант равновесия на практике применяются и другие, например, основанные на использовании приведенных энергий Гиббса:

$$\Phi = -\frac{G(T) - H_0}{T} \quad \Phi' = -\frac{G(T) - H_{298}}{T} \quad (4.33)$$

Можно показать, что развиваемый подход применим и для описания приведенных энергий Гиббса замещенных углеводородов при помощи регрессионных моделей.

5. СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНЫЙ ПОДХОД

Данный раздел посвящен описанию термодинамических параметров замещенных углеводородов в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода. При этом будут рассмотрены несколько суперпозиционно-аддитивных схем, характеризуемых различной степенью наложения молекулярных графов. В работе [159] отмечалось, что суперпозиционно-аддитивный подход позволяет достаточно точно описать и электронную структуру сопряженных систем и их физико-химические свойства. Было показано, что предложенный подход подходит для расчетов энтальпии образования и атомизации, дипольных электрических поляризуемостей, молекулярных диамагнитных восприимчивостей и электронных вкладов в них, π -электронных кольцевых токов.

Поэтому нам представляется важным изучить, насколько суперпозиционно-аддитивный метод применим для валентнонасыщенных систем. Мы предлагаем в рамках аддитивно-суперпозиционного подхода рассчитывать на основе различных схем термодинамические параметры образования мономеров (а также их абсолютные энтропии) как в пределах одного гомологического ряда, так и используя характеристики другого класса замещенных алканов. Для этого будем использовать рассчитанные нами ранее в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 [160-165], а также имеющиеся экспериментальные термодинамические характеристики [1] образования алканов, жирных спиртов, карбоновых кислот, тиоспиртов, аминов, цианоалканов, простых метиловых эфиров и *цис*-моноеновых карбоновых кислот.

5.1. Теоретические предпосылки суперпозиционно-аддитивного подхода

Теоретической основой суперпозиционно-аддитивного метода выступает постулат о существовании атомов в молекулах [166]. Каждый атом (или группировка атомов) в молекуле сохраняет свою индивидуальность. Причем эта

индивидуальность сохраняется в различных химических комбинациях, то есть в различных молекулах. Это говорит о переносимости (трансферабельности) атомных свойств. Кроме того, атомные величины при их суммировании по всем атомам данной молекулы дают молекулярное среднее, то есть обладают аддитивными свойствами [166].

Основная идея суперпозиционно-аддитивного подхода основана на том, что существование явлений трансферабельности и аддитивности атомных свойств приводит к тому, что при мысленном взаимном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул из четырех, и используя ту или иную суперпозиционно-аддитивную схему, рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы.

Более наглядно этот принцип проиллюстрирован на рис.1. Структуры (1), (2), (4) и (5) представляют собой структуры, содержащие углеводородный радикал и функциональные группы X и Y, которые могут быть как одинаковы так и различны. Структура (3) представляет собой результат взаимного наложения структур (1) и (2), и одновременно она же является результатом взаимного наложения структур (4) и (5). Так как результаты этих взаимных наложений тождественны, тогда свойства любой из приведенных четырех структур могут быть выражены как алгебраическая сумма соответствующих свойств трех оставшихся структур.

Отметим, что в качестве физико-химических характеристик, рассматриваемых в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода для описания свойств исследуемой молекулы, можно брать как рассчитанные в рамках того или иного подхода, так и экспериментальные данные. В настоящей работе будут использованы оба варианта.

Выше уже говорилось о том, что данный метод применим для расчетов самых различных молекулярных характеристик. При этом следует отметить, что, несмотря на довольно широкое применение [159, 166, 167], он никогда не использовался для описания явлений, протекающих на поверхности раздела фаз. Поэтому, целью данной работы является распространение этого подхода для описания

термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования и кластеризации насыщенных алканов и их замещенных на поверхности раздела фаз вода/пар. В качестве объектов исследования использовали линейные, а в случае тетрамеров и «прямоугольные» структуры кластеров насыщенных алканов и их замещенных (см. рис.2).

5.2. Расчет термодинамических параметров образования мономеров, а также их абсолютных энтропий.

Ранее было показано [166, 167], что для получения корректных результатов возможно использование различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наилучшие результаты дают схемы, содержащие максимальное наложение молекулярных графов. Поэтому в данной работе была использована приведенная ниже схема (см. рис.1), отвечающая максимальному наложению углеводородных радикалов ($C_{n-2}H_{2n-4}$).

$$\text{Схема 1: } A(C_nH_{2n+1}X) = A(C_{n-1}H_{2n-1}X) + A(C_{n-1}H_{2n-1}Y) - A(C_{n-2}H_{2n-3}Y) \quad (5.1)$$

где A – термодинамический параметр (абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования соединений из простых веществ);

n – число атомов углерода в углеводородной цепи;

X и Y – схематическое обозначение функциональной группы ($X(Y) = H$ для алканов, $X(Y) = OH$ для спиртов, $X(Y) = COOH$ для карбоновых кислот, $X(Y) = SH$ для тиоспиртов, $X(Y) = NH_2$ для аминов, $X(Y) = OCH_3$ для простых метиловых эфиров).

Отметим, что хотя вышеприведенная схема ввиду максимального перекрытия молекулярных графов, участвующих в ней структур, оптимальна, возможно достаточно корректное применение и других схем, которым отвечает меньшая область перекрытия.

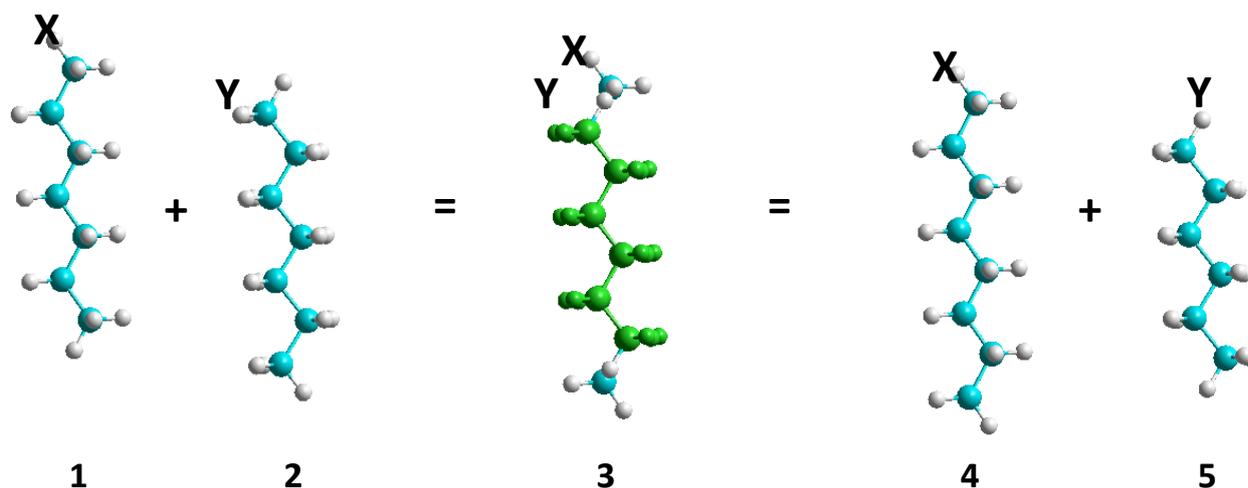


Рис.5.1. Обобщенная суперпозиционно-аддитивная схема для расчета параметров мономеров замещенных алканов (X и Y – схематичное обозначение функциональных групп)

Видим, что для вычисления по суперпозиционно-аддитивной схеме 1 термодинамических параметров мономера, содержащего n атомов углерода в цепи должны использоваться параметры двух мономеров с $n-1$ атомом углерода и одного – с $n-2$ атомами. Так, например, при вычислении термодинамических характеристик мономера октана складывали соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса) двух мономеров гептана и вычитали из них соответствующие параметры гексана. В расчетах термодинамических параметров нонана использовали соответствующие параметры двух мономеров октана и одного – гептана и т.д.

Приняв $X=Y$, проведем расчеты по схеме 1 ($X=Y$) с использованием параметров одного класса соединений. В расчете использовались имеющиеся экспериментальные значения энтальпии образования, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования [1] и аналогичные параметры рассчитанные ранее полуэмпирическим методом PM3 [160-165]. Результаты расчетов по схеме 1 ($X=Y$) для мономеров алканов, спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных карбоновых кислот, простых метиловых эфиров, *цис*-моноеновых карбоновых кислот и цианоалканов приведены в табл. 5.1 - 5.8. В столбце Схема1(cal) таблиц

Таблица 5.1. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров алканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₄		-54,45		-74,52
C ₂ H ₆		-75,88		-83,82
C ₃ H ₈	-97,30	-98,84	-93,12	-104,68
C ₄ H ₁₀	-121,81	-121,60	-125,54	-125,79
C ₅ H ₁₂	-144,36	-144,28	-146,90	-146,76
C ₆ H ₁₄	-166,95	-166,96	-167,73	-166,94
C ₇ H ₁₆	-189,64	-189,64	-187,12	-187,65
C ₈ H ₁₈	-212,32	-212,33	-208,36	-208,75
C ₉ H ₂₀	-235,01	-235,01	-229,85	-228,74
C ₁₀ H ₂₂	-257,69	-257,69	-248,73	-249,46
C ₁₁ H ₂₄	-280,37	-280,37	-270,18	-270,43
C ₁₂ H ₂₆	-303,06	-303,06	-291,40	-290,72
C ₁₃ H ₂₈	-325,74	-325,74	-311,01	-311,77
C ₁₄ H ₃₀	-348,42	-348,42	-332,82	-332,44
C ₁₅ H ₃₂	-371,11	-371,10	-353,11	-353,11
C ₁₆ H ₃₄	-393,79	-393,79	-373,78	-374,17
C ₁₇ H ₃₆	-416,48	-416,47	-395,23	-394,45
C ₁₈ H ₃₈	-439,15	-439,16	-414,73	-415,12
C ₁₉ H ₄₀	-461,84	-461,84	-435,79	-435,79
C ₂₀ H ₄₂	-484,52	-484,52	-456,46	-456,46
C ₂₁ H ₄₄	-507,21	-507,21	-477,13	-477,80
C ₂₂ H ₄₆	-529,89	-529,89	-499,14	-498,50
C ₂₃ H ₄₈	-552,58	-552,56	-519,20	-519,20
C ₂₄ H ₅₀	-575,22	-575,24	-539,90	-540,00
C ₂₅ H ₅₂	-597,93	-597,92	-560,80	-560,70

Таблица 5.1. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров алканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₄		206,60 (213,80)		186,27
C ₂ H ₆		244,40 (258,80)		229,12
C ₃ H ₈	282,20 (303,80)	277,57 (299,17)	271,97	270,20
C ₄ H ₁₀	310,74 (339,54)	310,12 (338,92)	311,28	309,91
C ₅ H ₁₂	342,67 (378,67)	342,67 (378,67)	349,62	349,45
C ₆ H ₁₄	375,22 (418,42)	375,06 (418,26)	388,99	388,74
C ₇ H ₁₆	407,45 (457,85)	407,56 (457,96)	428,03	427,98
C ₈ H ₁₈	440,06 (497,66)	439,85 (497,45)	467,22	467,23
C ₉ H ₂₀	472,15 (536,95)	472,49 (537,29)	506,48	506,40
C ₁₀ H ₂₂	505,13 (577,13)	504,21 576,21)	545,57	545,70
C ₁₁ H ₂₄	535,93 (615,13)	537,13 (616,33)	585,00	584,93
C ₁₂ H ₂₆	570,05 (656,45)	568,64 (655,04)	624,16	624,15
C ₁₃ H ₂₈	600,16 (693,76)	601,08 (694,68)	663,37	663,37
C ₁₄ H ₃₀	633,51 (734,31)	632,68 (733,48)	702,59	702,59
C ₁₅ H ₃₂	664,28 (772,28)	665,30 (773,30)	741,81	741,81
C ₁₆ H ₃₄	697,91 (813,11)	695,91 (811,11)	781,03	781,02
C ₁₇ H ₃₆	726,53 (848,93)	730,05 (852,45)	820,23	820,23
C ₁₈ H ₃₈	764,18 (893,78)	759,16 (888,76)	859,44	859,45
C ₁₉ H ₄₀	788,28 (925,08)	793,70 (930,50)	898,67	898,66
C ₂₀ H ₄₂	828,23 (972,23)	823,92 (967,92)	937,87	937,87
C ₂₁ H ₄₄	854,14 (1005,34)	864,92 (1016,12)	977,08	985,00
C ₂₂ H ₄₆	905,93 (1064,33)	887,07 (1045,47)	1032,13	1019,00
C ₂₃ H ₄₈	909,21(1074,81)	921,08(1086,68)	1053,00	1064,00
C ₂₄ H ₅₀	955,09 (1127,89)	955,99 (1128,79)	1109,00	1097,00
C ₂₅ H ₅₂	990,89 (1170,89)	983,53 (1163,53)	1130,00	1143,00

Таблица 5.1. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров алканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₄		-36,52		-50,49
C ₂ H ₆		-28,60		-31,92
C ₃ H ₈	-20,68	-20,85	-13,35	-24,39
C ₄ H ₁₀	-13,09	-12,70	-16,86	-16,70
C ₅ H ₁₂	-4,55	-4,47	-9,01	-8,81
C ₆ H ₁₄	3,76	3,80	-0,93	-0,07
C ₇ H ₁₆	12,07	12,04	8,68	8,17
C ₈ H ₁₈	20,28	20,34	16,40	16,00
C ₉ H ₂₀	28,63	28,53	23,84	24,98
C ₁₀ H ₂₂	36,73	37,01	33,96	33,18
C ₁₁ H ₂₄	45,48	45,12	41,38	41,16
C ₁₂ H ₂₆	53,22	53,65	49,14	49,81
C ₁₃ H ₂₈	62,18	61,91	58,46	57,71
C ₁₄ H ₃₀	70,17	70,41	65,61	65,99
C ₁₅ H ₃₂	78,91	78,61	74,27	74,26
C ₁₆ H ₃₄	86,82	87,41	82,53	82,16
C ₁₇ H ₃₆	96,21	95,16	90,06	90,83
C ₁₈ H ₃₈	102,91	104,41	99,50	99,10
C ₁₉ H ₄₀	113,65	112,04	107,37	107,40
C ₂₀ H ₄₂	119,67	120,95	115,70	115,70
C ₂₁ H ₄₄	129,87	126,66	124,00	120,90
C ₂₂ H ₄₆	132,36	137,98	126,10	130,70
C ₂₃ H ₄₈	149,30	145,78	140,50	137,20
C ₂₄ H ₅₀	153,59	153,30	143,70	147,20
C ₂₅ H ₅₂	160,82	163,02	157,20	153,50

Таблица 5.2. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=ОН) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров спиртов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
C ₆ H ₁₃ ОН				-316,73
C ₇ H ₁₅ ОН		-358,61		-334,85
C ₈ H ₁₇ ОН		-381,28	-352,97	-357,10
C ₉ H ₁₉ ОН	-403,96	-403,96	-379,35	-386,89
C ₁₀ H ₂₁ ОН	-426,64	-426,64	-416,68	-403,30
C ₁₁ H ₂₃ ОН	-449,32	-449,32	-419,71	-422,21
C ₁₂ H ₂₅ ОН	-472,00	-472,00	-441,12	-442,80
C ₁₃ H ₂₇ ОН	-494,67	-494,68	-463,39	-463,46
C ₁₄ H ₂₉ ОН	-517,37	-517,37	-484,12	-484,10
C ₁₅ H ₃₁ ОН	-540,05	-540,05	-504,74	-504,67
C ₁₆ H ₃₃ ОН	-562,73	-562,73	-525,24	-525,30
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
C ₆ H ₁₃ ОН				440,10
C ₇ H ₁₅ ОН		434,38 (480,37)		480,65
C ₈ H ₁₇ ОН		467,15 (519,71)	520,80	520,49
C ₉ H ₁₉ ОН	560,33 (559,06)	499,00 (558,13)	560,33	558,50
C ₁₀ H ₂₁ ОН	596,51 (596,54)	531,53 (597,23)	596,51	597,48
C ₁₁ H ₂₃ ОН	636,46 (636,33)	563,14 (635,41)	636,46	635,92
C ₁₂ H ₂₅ ОН	674,36 (673,59)	600,12 (678,96)	674,36	675,30
C ₁₃ H ₂₇ ОН	714,68 (722,50)	626,65 (712,06)	714,68	713,58
C ₁₄ H ₂₉ ОН	751,86 (745,17)	660,86 (752,84)	751,86	752,28
C ₁₅ H ₃₁ ОН	790,98 (793,62)	691,25 (789,80)	790,98	789,80
C ₁₆ H ₃₃ ОН	827,32 (826,76)	724,43 (829,55)	827,32	828,85
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
C ₆ H ₁₃ ОН				-134,40
C ₇ H ₁₅ ОН		-117,61		-93,79
C ₈ H ₁₇ ОН		-111,57	-53,18	-87,04
C ₉ H ₁₉ ОН	-105,52	-104,95	-80,29	-87,83
C ₁₀ H ₂₁ ОН	-98,33	-98,60	-88,62	-75,25
C ₁₁ H ₂₃ ОН	-92,25	-92,17	-62,66	-65,16
C ₁₂ H ₂₅ ОН	-85,74	-85,98	-55,07	-56,75
C ₁₃ H ₂₇ ОН	-79,79	-79,46	-48,34	-48,02
C ₁₄ H ₂₉ ОН	-72,94	-73,11	-39,28	-39,66
C ₁₅ H ₃₁ ОН	-66,75	-66,28	-31,30	-31,23
C ₁₆ H ₃₃ ОН	-59,46	-60,01	-22,80	-22,86

Таблица 5.3. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=SH) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров тиоспиртов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ SH				-22,90
C ₂ H ₅ SH				-46,30
C ₃ H ₇ SH		-63,44	-69,70	-67,50
C ₄ H ₉ SH		-86,50	-88,70	-87,80
C ₅ H ₁₁ SH	-109,55	-109,15	-108,10	-109,80
C ₆ H ₁₃ SH	-131,81	-131,81	-131,80	-129,20
C ₇ H ₁₅ SH	-154,46	-154,48	-148,60	-149,50
C ₈ H ₁₇ SH	-177,15	-178,12	-169,80	-170,10
C ₉ H ₁₉ SH	-201,76	-199,82	-190,70	-190,80
C ₁₀ H ₂₁ SH	-221,53	-225,51	-211,50	-210,90
C ₁₁ H ₂₃ SH	-251,19	-245,18	-231,00	-232,50
C ₁₂ H ₂₅ SH	-264,86	-267,86	-254,10	-253,20
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ SH				255,00
C ₂ H ₅ SH				296,10
C ₃ H ₇ SH		323,29 (342,88)	337,20	375,20
C ₄ H ₉ SH		354,37 (380,49)	454,30	336,50
C ₅ H ₁₁ SH	385,44 (418,09)	386,76 (419,41)	297,80	415,40
C ₆ H ₁₃ SH	419,15 (458,33)	419,44 (458,62)	494,30	454,70
C ₇ H ₁₅ SH	452,12 (497,83)	451,87 (497,58)	494,00	493,89
C ₈ H ₁₇ SH	484,30 (536,54)	481,10 (533,34)	533,08	533,14
C ₉ H ₁₉ SH	510,32 (569,09)	516,16 (574,93)	572,39	572,39
C ₁₀ H ₂₁ SH	551,22 (616,52)	552,54 (617,84)	611,64	611,64
C ₁₁ H ₂₃ SH	588,92 (660,75)	579,82 (651,65)	650,89	650,90
C ₁₂ H ₂₅ SH	607,10 (685,46)	612,65 (691,01)	690,16	690,10
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ SH				-9,80
C ₂ H ₅ SH				-4,81
C ₃ H ₇ SH		10,44	0,17	2,58
C ₄ H ₉ SH		18,73	9,97	11,39
C ₅ H ₁₁ SH	27,01	27,02	20,20	18,04
C ₆ H ₁₃ SH	35,32	35,23	24,69	27,56
C ₇ H ₁₅ SH	43,44	43,50	37,08	36,22
C ₈ H ₁₇ SH	51,78	51,76	44,88	44,56
C ₉ H ₁₉ SH	60,02	60,21	52,90	52,80
C ₁₀ H ₂₁ SH	68,66	64,29	61,04	61,63
C ₁₁ H ₂₃ SH	68,37	77,09	70,46	68,97
C ₁₂ H ₂₅ SH	89,89	85,23	76,31	77,23

Таблица 5.4. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=NH₂) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров аминов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ NH ₂				-22,97
C ₂ H ₅ NH ₂				-47,15
C ₃ H ₇ NH ₂		-74,78	-71,33	-70,50
C ₄ H ₉ NH ₂		-97,47	-93,85	-92,00
C ₅ H ₁₁ NH ₂	-120,17	-120,12	-113,50	-113,00
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-142,76	-142,79	-134,00	-133,30
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-165,46	-165,46	-153,60	-153,00
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-188,13	-188,14	-172,70	-174,60
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-210,82	-210,82	-196,20	-195,20
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-233,50	-233,50	-215,80	-215,80
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-256,18	-256,18	-236,40	-236,00
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-278,86	-278,86	-256,20	-256,00
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ NH ₂				243,30
C ₂ H ₅ NH ₂				284,80
C ₃ H ₇ NH ₂		307,34 (328,22)	326,30	324,20
C ₄ H ₉ NH ₂		339,79 (367,63)	363,60	363,00
C ₅ H ₁₁ NH ₂	372,23 (407,03)	372,50 (407,30)	401,80	402,00
C ₆ H ₁₃ NH ₂	405,22 (446,98)	405,04 (446,80)	441,00	443,10
C ₇ H ₁₅ NH ₂	437,57 (486,29)	437,36 (486,08)	484,20	480,00
C ₈ H ₁₇ NH ₂	469,69 (525,37)	469,50 (525,18)	516,90	512,80
C ₉ H ₁₉ NH ₂	501,64 (564,28)	502,19 (564,83)	545,60	561,10
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	534,88 (604,48)	534,47 (604,07)	609,40	600,40
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	566,74 (643,30)	566,05 (642,61)	639,70	638,00
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	597,63 (681,15)	598,67 (682,19)	675,60	678,00
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ NH ₂				33,26
C ₂ H ₅ NH ₂				37,32
C ₃ H ₇ NH ₂		43,58	41,38	42,83
C ₄ H ₉ NH ₂		51,82	48,35	50,38
C ₅ H ₁₁ NH ₂	60,06	60,03	57,92	58,36
C ₆ H ₁₃ NH ₂	68,24	68,27	66,34	66,42
C ₇ H ₁₅ NH ₂	76,51	76,57	74,47	76,33
C ₈ H ₁₇ NH ₂	84,87	84,92	86,24	85,56
C ₉ H ₁₉ NH ₂	93,27	93,10	94,79	91,17
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	101,29	101,41	96,78	99,46
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	109,72	109,92	107,76	108,66
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	118,44	118,13	117,86	117,35

Таблица 5.5. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=COOH) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров насыщенных карбоновых кислот с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ COOH				-432,80
C ₂ H ₅ COOH				-453,50
C ₃ H ₇ COOH			-474,20	-475,80
C ₄ H ₉ COOH			-498,10	-490,10
C ₅ H ₁₁ COOH			-504,40	-511,90
C ₆ H ₁₃ COOH		-535,49	-533,70	-536,20
C ₇ H ₁₅ COOH		-558,16	-560,50	-556,00
C ₈ H ₁₇ COOH	-580,83	-580,83	-575,80	-577,30
C ₉ H ₁₉ COOH	-603,50	-603,50	-598,60	-594,30
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-626,18	-626,18	-611,30	-614,60
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-648,85	-648,86	-634,90	-640,00
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-671,54	-671,54	-665,40	-660,20
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-694,21	-694,22	-680,40	-683,00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-716,90	-716,89	-705,80	-699,00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-739,56	-739,54	-715,00	-723,00
C ₁₆ H ₃₃ COOH			-747,00	-743,00
C ₁₇ H ₃₅ COOH			-763,00	-764,00
C ₁₈ H ₃₇ COOH			-785,00	-785,30
C ₁₉ H ₃₉ COOH			-806,60	-812,40
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ COOH				282,50
C ₂ H ₅ COOH				323,00
C ₃ H ₇ COOH			363,50	362,00
C ₄ H ₉ COOH			401,00	402,00
C ₅ H ₁₁ COOH			442,00	441,00
C ₆ H ₁₃ COOH		457,80 (504,24)	480,00	480,00
C ₇ H ₁₅ COOH		488,84 (543,02)	519,00	520,00
C ₈ H ₁₇ COOH	519,88 (581,80)	520,32 (582,24)	560,00	559,00
C ₉ H ₁₉ COOH	551,79 (621,45)	552,80 (622,46)	598,00	599,00
C ₁₀ H ₂₁ COOH	585,28 (662,68)	584,06 (661,46)	639,00	638,00
C ₁₁ H ₂₃ COOH	615,33 (700,47)	616,61 (701,75)	677,00	677,40
C ₁₂ H ₂₅ COOH	649,15 (742,03)	646,93 (739,81)	716,80	717,00
C ₁₃ H ₂₇ COOH	677,25 (777,87)	678,71 (779,33)	756,60	754,00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	710,48 (818,84)	709,75 (818,11)	791,00	796,00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	740,80 (856,90)	740,82 (856,92)	838,00	833,00
C ₁₆ H ₃₃ COOH			870,00	874,00
C ₁₇ H ₃₅ COOH			915,00	913,90
C ₁₈ H ₃₇ COOH			953,80	953,30
C ₁₉ H ₃₉ COOH			992,70	993,00

Таблица 5.5. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=COOH) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров насыщенных карбоновых кислот с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ COOH				-352,47
C ₂ H ₅ COOH				-344,63
C ₃ H ₇ COOH			-336,79	-337,95
C ₄ H ₉ COOH			-331,26	-323,56
C ₅ H ₁₁ COOH			-309,17	-316,38
C ₆ H ₁₃ COOH		-304,37	-309,19	-311,69
C ₇ H ₁₅ COOH		-295,68	-307,01	-302,81
C ₈ H ₁₇ COOH	-286,99	-287,12	-293,92	-295,12
C ₉ H ₁₉ COOH	-278,57	-278,87	-287,44	-283,44
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-270,63	-270,26	-271,75	-274,75
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-261,64	-262,03	-266,07	-271,29
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-253,81	-253,14	-267,83	-262,69
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-244,25	-244,69	-254,08	-255,91
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-236,23	-236,00	-249,13	-243,82
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-227,32	-227,31	-231,73	-238,24
C ₁₆ H ₃₃ COOH			-232,66	-229,85
C ₁₇ H ₃₅ COOH			-221,46	-222,13
C ₁₈ H ₃₇ COOH			-214,42	-214,57
C ₁₉ H ₃₉ COOH			-207,01	-212,90

Таблица 5.6. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=OCH₃) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров простых эфиров муравьиной кислоты с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ OCH ₃		-202,14		-184,10
C ₂ H ₅ OCH ₃		-221,48		-216,40
C ₃ H ₇ OCH ₃	-240,81	-241,10	-248,70	-238,20
C ₄ H ₉ OCH ₃	-260,72	-263,82	-260,00	-258,10
C ₅ H ₁₁ OCH ₃	-286,54	-286,44	-278,00	-278,00
C ₆ H ₁₃ OCH ₃	-309,06	-309,13		
C ₇ H ₁₅ OCH ₃	-331,82	-331,80		
C ₈ H ₁₇ OCH ₃	-354,48	-354,49		
C ₉ H ₁₉ OCH ₃	-377,17	-377,17		
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₃	-399,86	-399,85		
C ₁₁ H ₂₃ OCH ₃	-422,53	-422,54		
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₃	-445,22	-445,22		
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ OCH ₃		273,68 (281,79)		266,70
C ₂ H ₅ OCH ₃		309,53 (325,75)		308,81
C ₃ H ₇ OCH ₃	345,38 (369,71)	341,87 (366,20)	350,92	352,00
C ₄ H ₉ OCH ₃	374,21 (406,65)	374,19 (406,63)	395,19	390,10
C ₅ H ₁₁ OCH ₃	406,50 (447,05)	406,72 (447,27)	428,20	432,00
C ₆ H ₁₃ OCH ₃	439,25 (487,91)	439,16 (487,82)		
C ₇ H ₁₅ OCH ₃	471,59 (528,36)	471,54 (528,31)		
C ₈ H ₁₇ OCH ₃	503,92 (568,80)	503,13 (568,01)		
C ₉ H ₁₉ OCH ₃	534,72 (607,71)	535,68 (608,67)		
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₃	568,23 (649,33)	566,94 (648,04)		
C ₁₁ H ₂₃ OCH ₃	598,20 (687,41)	598,60 (687,81)		
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₃	630,25 (727,57)	630,22 (727,54)		
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ OCH ₃		-102,49		-82,37
C ₂ H ₅ OCH ₃		-91,90		-86,61
C ₃ H ₇ OCH ₃	-81,32	-80,56	-90,86	-80,68
C ₄ H ₉ OCH ₃	-69,21	-72,30	-74,74	-71,33
C ₅ H ₁₁ OCH ₃	-64,04	-64,01	-61,97	-63,11
C ₆ H ₁₃ OCH ₃	-55,72	-55,76		
C ₇ H ₁₅ OCH ₃	-47,51	-47,48		
C ₈ H ₁₇ OCH ₃	-39,20	-38,97		
C ₉ H ₁₉ OCH ₃	-30,46	-30,75		
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₃	-22,53	-22,14		
C ₁₁ H ₂₃ OCH ₃	-13,54	-13,66		
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₃	-5,17	-5,16		

Таблица 5.7. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=COOH) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров *цис*-моноеновых карбоновых кислот с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ данными

Система	$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль		$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К		$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль	
	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (cal)	Calculation
C ₁₈ H ₃₃ COOH		-672,80		792,68		-55,91
C ₁₉ H ₃₅ COOH		-695,47		825,66		-47,81
C ₂₀ H ₃₇ COOH	-718,14	-718,15	858,64	853,06	-39,71	-38,05
C ₂₁ H ₃₉ COOH	-740,83	-740,84	880,46	886,95	-28,29	-30,23
C ₂₂ H ₄₁ COOH	-763,53	-763,52	920,84	914,92	-22,41	-20,64
C ₂₃ H ₄₃ COOH	-786,20	-786,19	942,89	948,63	-11,05	-12,76
C ₂₄ H ₄₅ COOH	-808,86	-808,88	982,34	980,75	-4,88	-4,41
C ₂₅ H ₄₇ COOH	-831,57	-831,57	1012,87	1008,88	3,94	5,13
C ₂₆ H ₄₉ COOH	-854,26	-854,25	1037,01	1043,09	14,67	12,86

Таблица 5.8. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=CN) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров цианоалканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ CN		97,42		
C ₂ H ₅ CN		77,61		51,80
C ₃ H ₇ CN	57,80	54,92		34,06
C ₄ H ₉ CN	32,23	32,38	16,32	11,46
C ₅ H ₁₁ CN	9,84	9,72	-11,14	-9,25
C ₆ H ₁₃ CN	-12,94	-12,92		
C ₇ H ₁₅ CN	-35,56	-35,58		
C ₈ H ₁₇ CN	-58,24	-58,25		
C ₉ H ₁₉ CN	-80,92	-80,92		
C ₁₀ H ₂₁ CN	-103,59	-103,60		
C ₁₁ H ₂₃ CN	-126,28	-126,28		
C ₁₂ H ₂₅ CN	-148,96	-148,95		
C ₁₃ H ₂₇ CN	-171,62	-171,64		
C ₁₄ H ₂₉ CN	-194,33	-194,32		
C ₁₅ H ₃₁ CN	-217,00	-217,00		
C ₁₆ H ₃₃ CN	-239,68	-239,68		

Таблица 5.8. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=CN) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров цианоалканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

Система	Схема1 (cal)	Calculation	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ CN		119,92 (112,54)		
C ₂ H ₅ CN		154,36 (139,60)		156,08
C ₃ H ₇ CN	188,80 (166,66)	187,01 (164,87)		194,91
C ₄ H ₉ CN	219,66 (190,14)	219,54 (190,02)	233,74	235,62
C ₅ H ₁₁ CN	252,07 (215,17)	252,11 (215,21)	276,33	275,31
C ₆ H ₁₃ CN	284,68 (240,40)	284,34 (240,06)		
C ₇ H ₁₅ CN	316,57 (264,91)	316,83 (265,17)		
C ₈ H ₁₇ CN	349,32 (290,28)	348,95 (289,91)		
C ₉ H ₁₉ CN	381,07 (314,65)	381,53 (315,11)		
C ₁₀ H ₂₁ CN	414,11 (340,31)	412,78 (338,98)		
C ₁₁ H ₂₃ CN	444,03 (362,85)	445,20 (364,02)		
C ₁₂ H ₂₅ CN	477,62 (389,06)	476,69 (388,13)		
C ₁₃ H ₂₇ CN	508,18 (412,24)	508,88 (412,94)		
C ₁₄ H ₂₉ CN	541,07 (437,75)	539,74 (436,42)		
C ₁₅ H ₃₁ CN	570,60 (459,90)	571,91 (461,21)		
C ₁₆ H ₃₃ CN	604,08 (486,00)	602,36 (484,28)		
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ CN		172,68		
C ₂ H ₅ CN		222,11		137,44
C ₃ H ₇ CN	271,54	269,19		148,74
C ₄ H ₉ CN	316,27	316,45	160,03	154,61
C ₅ H ₁₁ CN	363,71	363,59	160,48	162,68
C ₆ H ₁₃ CN	410,73	410,85		
C ₇ H ₁₅ CN	458,11	458,00		
C ₈ H ₁₇ CN	505,15	505,27		
C ₉ H ₁₉ CN	552,54	552,38		
C ₁₀ H ₂₁ CN	599,49	599,89		
C ₁₁ H ₂₃ CN	647,40	647,05		
C ₁₂ H ₂₅ CN	694,21	694,49		
C ₁₃ H ₂₇ CN	741,93	741,72		
C ₁₄ H ₂₉ CN	788,95	789,34		
C ₁₅ H ₃₁ CN	836,96	836,58		
C ₁₆ H ₃₃ CN	883,82	884,32		

представлены значения, рассчитанные по схеме 1 с использованием значений соответствующих параметров рассчитанных ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ, в столбце Calculation - величины, рассчитанные ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ, в столбце Схема1 (exp) – значения рассчитанные по схеме 1 с использованием имеющихся экспериментальных значений, Эксперимент – соответствующие экспериментальные данные. Все остальные таблицы, как в этом, так и в других разделах организованы таким же образом.

Кроме того, были рассчитаны стандартные отклонения параметров, рассчитанных в рамках схемы 1 ($X=Y$), от соответствующих теоретических (рассчитанных с помощью полуэмпирического метода РМЗ) либо экспериментальных параметров, а также отклонения между данными, рассчитанными РМЗ методом, и соответствующими экспериментальными значениями. Значения рассчитанных отклонений для всех рассмотренных в данной работе классов соединений представлены в табл.5.9.

Из табл.5.9 видим, что схема 1 хорошо воспроизводит как теоретически рассчитанные значения, так и экспериментальные. Стандартные отклонения между значениями, рассчитанные методом РМЗ, и соответствующими экспериментальными значениями несколько выше. Это связано с недостатками параметризации РМЗ метода. Таким образом, видим, что предложенная схема воспроизводит как экспериментальные, так и рассчитанные теоретически термодинамические параметры лучше, чем метод РМЗ.

Таблица 5.9. Величины стандартных отклонений термодинамических параметров образования мономеров, рассчитанных по схеме 1, от имеющих теоретически рассчитанных либо экспериментальных значений, а также стандартные отклонения значений параметров, рассчитанных методом РМЗ от соответствующих экспериментальных значений ($X=Y$), N – объем выборки

Система	Схема1 (cal) – РМЗ				Схема1(exp)-Эксперимент				РМЗ - Experiment			
	$\Delta H_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	$S_{298}^0, \text{мон},$ Дж/моль · К	$\Delta G_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N	$\Delta H_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	$S_{298}^0, \text{мон},$ Дж/моль · К	$\Delta G_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N	$\Delta H_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	$S_{298}^0, \text{мон},$ Дж/моль · К	$\Delta G_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N
алканы	0,33	5,85	1,72	23	2,46	5,41	2,91	23	19,14	78,14 (29,95)	5,54 (26,28)	24
спирты	0,004	5,26	1,56	8	5,40	0,78	5,36	9	28,82	77,69 (1,32)	6,34 (28,89)	10
тиоспирты	2,87	4,49	3,82	8	1,26	14,97	1,12	7	8,86	52,21 (17,52)	7,43 (9,63)	10
амины	0,02	0,53	0,15	8	1,00	6,11	1,78	10	14,19	49,43 (5,80)	1,17 (34,41)	10
карбоновые кислоты	0,01	1,22	0,37	8	4,87	2,23	4,44	17	10,78	61,82 (23,61)	4,23 (18,77)	10
простые метиловые эфиры	1,08	1,33	1,11	10	6,16	3,72	6,23	3	9,63	14,45 (15,64)	9,32 (13,73)	4
<i>цис</i> -моноеновые карбоновые кислоты	0,01	5,30	1,58	7	-	-	-	-	-	-	-	-
цианоалканы	0,77	1,02	0,69	14	3,38	1,45	6,78	2	2,70	21,89 (20,98)	33,59 (43,56)	4
Общее стандартное отклонение для всех рассмотренных систем	1,01	4,05	1,68	86	3,68	6,22	3,82	71	17,26	64,50 (21,49)	9,68	72

Следующим этапом стало рассмотрение возможности использования в расчетах термодинамических параметров по суперпозиционно-аддитивной схеме 1 соединений, относящихся к двум разным классам (т.е. $X \neq Y$). Например, рассчитывая термодинамические параметры октана с использованием параметров спиртов, нужно сложить соответствующие термодинамические характеристики (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса) гептана и гептанола и вычесть соответствующие параметры гексанола.

Кроме того, в качестве сравнения, рассмотрели еще две схемы, где $X \neq Y$. Их отличия заключаются в том, что схема 2 использует в расчетах не два ближайших члена гомологического ряда с длиной углеводородного радикала меньшей, чем у расчетного мономера, как схема 1, а три. То есть, рассчитывая термодинамические параметры нонана, складывают соответствующие параметры (энтальпию, энтропию или энергию Гиббса) октана и гептана и вычитают параметры гексана. В схеме же 3 расчеты проводятся с использованием соединений с длиной углеводородного радикала большей, чем у расчетного на один и два атома углерода. Для того, чтобы рассчитать термодинамические характеристики гептана по схеме 3 нужно сложить соответствующие параметры двух мономеров октана и вычесть параметры нонана. Схему 2 и схему 3 схематично можно представить следующим образом:

$$\text{Схема 2: } A(C_n H_{2n+1} X) = A(C_{n-1} H_{2n-1} X) + A(C_{n-2} H_{2n-3} Y) - A(C_{n-3} H_{2n-5} Y) \quad (5.2)$$

$$\text{Схема 3: } A(C_n H_{2n+1} X) = A(C_{n+1} H_{2n+3} X) + A(C_{n+1} H_{2n+3} Y) - A(C_{n+2} H_{2n+5} Y) \quad (5.3)$$

Расчет по схеме 1 ($X \neq Y$) проводили для алканов и всех вышеперечисленных классов замещенных алканов. В схеме 2 использовали термодинамических характеристик алканов и карбоновых кислот ($X = \text{COOH}$, $Y = \text{H}$), а в схеме 3 – параметры алканов и спиртов. В расчетах по данным схемам могут использоваться параметры любых двух классов соединений (при условии соответствия длин цепей используемых в расчете мономеров требованиям той или иной схемы). Результаты проведенных по схеме 1 ($X \neq Y$) и схемам 2 и 3 расчетов приведены в таблицах 5.10-5.15. Стандартные отклонения термодинамических параметров, рассчитанных

Таблица 5.10. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=COOH, Y=H; и схема 2: X=COOH, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль мономеров жирных карбоновых кислот с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
Система	Схема 1 (cal) (X ≠ Y)	Схема 2 (cal)	Calculatio n	Схема 1 (exp) (X ≠ Y)	Схема 2 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ COOH						-432,80
C ₂ H ₅ COOH						-453,50
C ₃ H ₇ COOH				-462,80		-475,80
C ₄ H ₉ COOH				-496,66	-483,66	-490,10
C ₅ H ₁₁ COOH				-511,21	-517,77	-511,90
C ₆ H ₁₃ COOH			-535,49	-532,87	-532,18	-536,20
C ₇ H ₁₅ COOH	-558,17		-558,15	-556,38	-553,05	-556,00
C ₈ H ₁₇ COOH	-580,84	-580,85	-580,81	-576,71	-577,09	-577,30
C ₉ H ₁₉ COOH	-603,50	-603,52	-603,49	-598,40	-597,81	-594,30
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-626,17	-626,18	-626,16	-614,29	-618,39	-614,60
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-648,84	-648,85	-648,73	-635,32	-635,01	-640,00
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-671,41	-671,53	-671,50	-660,97	-656,29	-660,20
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-694,18	-694,09	-694,19	-680,49	-681,26	-683,00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-716,87	-716,87	-716,83	-704,05	-701,54	-699,00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-739,52	-739,56	-739,49	-719,67	-724,72	-723,00
C ₁₆ H ₃₃ COOH				-743,67	-740,34	-743,00
C ₁₇ H ₃₅ COOH				-764,06	-764,73	-764,00
C ₁₈ H ₃₇ COOH				-784,28	-784,34	-785,30
C ₁₉ H ₃₉ COOH				-805,97	-804,95	-812,40

Таблица 5.10. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=COOH, Y=H; и схема 2: X=COOH, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль мономеров жирных карбоновых кислот с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К						
CH ₃ COOH						282,50
C ₂ H ₅ COOH						323,00
C ₃ H ₇ COOH				365,85		362,00
C ₄ H ₉ COOH				403,08	406,93	402,00
C ₅ H ₁₁ COOH				441,71	442,79	441,00
C ₆ H ₁₃ COOH			456,25	480,54	481,25	480,00
C ₇ H ₁₅ COOH	520,33		487,94	519,29	519,83	520,00
C ₈ H ₁₇ COOH	552,51	521,14	520,01	559,24	558,53	559,00
C ₉ H ₁₉ COOH	583,43	552,73	551,14	598,25	598,49	599,00
C ₁₀ H ₂₁ COOH	616,58	584,94	583,94	638,17	637,42	638,00
C ₁₁ H ₂₃ COOH	645,23	615,49	613,51	677,30	677,47	677,40
C ₁₂ H ₂₅ COOH	680,08	648,58	647,16	716,63	716,53	717,00
C ₁₃ H ₂₇ COOH	708,39	677,95	676,88	756,22	755,85	754,00
C ₁₄ H ₂₉ COOH	742,59	711,10	710,16	793,22	795,44	796,00
C ₁₅ H ₃₁ COOH	771,85	740,91	740,25	835,22	832,44	833,00
C ₁₆ H ₃₃ COOH				872,22	874,44	874,00
C ₁₇ H ₃₅ COOH				913,21	911,43	913,90
C ₁₈ H ₃₇ COOH				953,11	952,42	953,30
C ₁₉ H ₃₉ COOH				992,52	992,33	993,00
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
CH ₃ COOH						-352,46
C ₂ H ₅ COOH						-344,63
C ₃ H ₇ COOH				-326,06		-337,94
C ₄ H ₉ COOH				-330,42	-318,53	-323,56
C ₅ H ₁₁ COOH				-315,87	-322,73	-316,38
C ₆ H ₁₃ COOH			-266,72	-308,49	-307,98	-311,69
C ₇ H ₁₅ COOH	-258,44		-258,22	-302,95	-299,74	-302,80
C ₈ H ₁₇ COOH	-249,98	-250,20	-249,84	-294,58	-294,71	-295,12
C ₉ H ₁₉ COOH	-241,54	-241,69	-241,18	-287,29	-286,74	-283,44
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-232,98	-233,34	-233,02	-274,46	-278,31	-274,76
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-224,55	-224,51	-223,79	-266,55	-266,26	-271,29
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-215,68	-216,44	-215,99	-263,31	-258,57	-262,67
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-207,46	-207,15	-206,93	-254,04	-254,66	-255,91
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-198,67	-199,20	-198,88	-248,01	-246,14	-243,82
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-190,38	-190,17	-189,91	-235,54	-239,73	-238,24
C ₁₆ H ₃₃ COOH				-229,97	-227,27	-229,85
C ₁₇ H ₃₅ COOH				-221,95	-222,07	-222,14
C ₁₈ H ₃₇ COOH				-213,46	-213,28	-214,57
C ₁₉ H ₃₉ COOH				-206,30	-205,19	-212,90

Таблица 5.11. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=ОН, Y=Н; и схема 3: X=ОН, Y=Н) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров жирных спиртов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
Система	Схема 1 (cal) (X ≠ Y)	Схема 3 (cal)	Calculation	Схема 1 (exp) (X ≠ Y)	Схема 3 (exp)	Эксперимент [1]
C ₆ H ₁₃ OH					-312,16	-316,73
C ₇ H ₁₅ OH		-358,60	-358,61	-339,41	-334,42	-334,85
C ₈ H ₁₇ OH	-381,29	-381,28	-381,28	-357,53	-364,21	-357,10
C ₉ H ₁₉ OH	-403,97	-403,95	-403,96	-379,79	-380,61	-386,89
C ₁₀ H ₂₁ OH	-426,64	-426,64	-426,64	-409,57	-399,53	-403,30
C ₁₁ H ₂₃ OH	-449,32	-449,32	-449,32	-425,98	-420,12	-422,21
C ₁₂ H ₂₅ OH	-472,01	-472,00	-472,00	-444,90	-440,77	-442,80
C ₁₃ H ₂₇ OH	-494,68	-494,69	-494,68	-465,48	-461,42	-463,46
C ₁₄ H ₂₉ OH	-517,36	-517,36	-517,37	-486,14	-481,98	-484,10
C ₁₅ H ₃₁ OH	-540,05		-540,05	-506,79		-504,67
C ₁₆ H ₃₃ OH	-562,73		-562,73	-527,35		-525,30
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К						
C ₆ H ₁₃ OH					448,16	440,10
C ₇ H ₁₅ OH		434,52	434,38	472,49	486,76	480,45
C ₈ H ₁₇ OH	466,87	467,28	467,15	512,95	526,63	519,40
C ₉ H ₁₉ OH	499,45	498,60	499,00	551,69	564,39	558,35
C ₁₀ H ₂₁ OH	531,64	531,63	531,53	590,99	604,75	597,31
C ₁₁ H ₂₃ OH	563,24	567,69	563,14	629,03	642,78	636,26
C ₁₂ H ₂₅ OH	596,06	595,05	600,12	669,18	681,23	675,21
C ₁₃ H ₂₇ OH	631,63	628,24	626,65	706,72	719,16	712,83
C ₁₄ H ₂₉ OH	659,08	660,63	660,86	745,26	760,11	751,78
C ₁₅ H ₃₁ OH	692,46		691,25	783,38		790,73
C ₁₆ H ₃₃ OH	723,87		724,43	823,35		829,69
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль						
C ₆ H ₁₃ OH					-102,09	-134,40
C ₇ H ₁₅ OH		-103,85	-103,82	-126,13	-95,24	-93,79
C ₈ H ₁₇ OH	-95,58	-95,69	-95,65	-85,55	-96,30	-87,04
C ₉ H ₁₉ OH	-87,36	-87,09	-87,22	-78,74	-83,36	-87,83
C ₁₀ H ₂₁ OH	-79,02	-79,01	-78,98	-79,63	-73,69	-75,25
C ₁₁ H ₂₃ OH	-70,51	-71,83	-70,48	-66,77	-65,01	-65,16
C ₁₂ H ₂₅ OH	-62,37	-62,06	-63,57	-57,05	-56,52	-56,75
C ₁₃ H ₂₇ OH	-55,04	-54,04	-53,56	-48,22	-47,86	-48,02
C ₁₄ H ₂₉ OH	-45,30	-45,76	-45,83	-39,76	-40,02	-39,66
C ₁₅ H ₃₁ OH	-37,33		-36,96	-31,15		-31,23
C ₁₆ H ₃₃ OH	-28,76		-28,93	-23,02		-22,86

Таблица 5.12. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=SH, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров тиоспиртов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal) (X ≠ Y)	Calculation	Схема1(exp) (X ≠ Y)	Эксперимент [1]
C ₃ H ₇ SH		-63,44		-67,50
C ₄ H ₉ SH	-84,30	-86,50		-87,80
C ₅ H ₁₁ SH	-107,61	-109,15	-108,91	-109,80
C ₆ H ₁₃ SH	-127,64	-131,81	-130,77	-129,20
C ₇ H ₁₅ SH	-154,49	-154,48	-149,38	-149,50
C ₈ H ₁₇ SH	-177,16	-178,12	-170,21	-170,10
C ₉ H ₁₉ SH	-200,80	-199,82	-191,20	-190,80
C ₁₀ H ₂₁ SH	-222,51	-225,51	-210,79	-210,90
C ₁₁ H ₂₃ SH	-248,19	-245,18	-231,62	-232,50
C ₁₂ H ₂₅ SH	-267,87	-267,86	-253,47	-253,20
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
C ₃ H ₇ SH		323,29		375,20
C ₄ H ₉ SH	364,37	354,37		336,50
C ₅ H ₁₁ SH	394,08	386,76	376,21	415,40
C ₆ H ₁₃ SH	419,52	419,44	454,94	454,70
C ₇ H ₁₅ SH	451,83	451,87	493,99	493,89
C ₈ H ₁₇ SH	484,37	481,10	533,13	533,14
C ₉ H ₁₉ SH	513,39	516,16	572,39	572,39
C ₁₀ H ₂₁ SH	548,80	552,54	611,56	611,64
C ₁₁ H ₂₃ SH	584,26	579,82	650,94	650,90
C ₁₂ H ₂₅ SH	612,74	612,65	690,13	690,10
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
C ₃ H ₇ SH		10,44		2,58
C ₄ H ₉ SH	17,97	18,73		11,39
C ₅ H ₁₁ SH	26,42	27,02	19,08	18,04
C ₆ H ₁₃ SH	39,25	35,23	25,93	27,56
C ₇ H ₁₅ SH	43,50	43,50	36,31	36,22
C ₈ H ₁₇ SH	51,74	51,76	44,45	44,56
C ₉ H ₁₉ SH	60,06	60,21	52,39	52,80
C ₁₀ H ₂₁ SH	68,41	64,29	61,78	61,63
C ₁₁ H ₂₃ SH	72,76	77,09	69,83	68,97
C ₁₂ H ₂₅ SH	85,20	85,23	76,95	77,23

Таблица 5.13. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=NH₂, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров аминов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal) (X ≠ Y)	Calculation	Схема1(exp) (X ≠ Y)	Эксперимент [1]
CH ₃ NH ₂				-22,97
C ₂ H ₅ NH ₂				-47,15
C ₃ H ₇ NH ₂		-74,78	-56,45	-70,50
C ₄ H ₉ NH ₂	-95,64	-97,47	-91,36	-92,00
C ₅ H ₁₁ NH ₂	-118,58	-120,12	-113,11	-113,00
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-138,61	-142,79	-133,97	-133,30
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-165,47	-165,46	-153,48	-153,00
C ₈ H ₁₇ NH ₂	-188,14	-188,14	-173,71	-174,60
C ₉ H ₁₉ NH ₂	-210,82	-210,82	-195,70	-195,20
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	-233,50	-233,50	-215,19	-215,80
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	-256,18	-256,18	-236,52	-236,00
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	-278,87	-278,86	-256,97	-256,00
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ NH ₂				243,30
C ₂ H ₅ NH ₂				284,80
C ₃ H ₇ NH ₂		307,34	327,65	324,20
C ₄ H ₉ NH ₂	348,42	339,79	365,28	363,00
C ₅ H ₁₁ NH ₂	379,50	372,50	402,71	402,00
C ₆ H ₁₃ NH ₂	405,26	405,04	441,54	443,10
C ₇ H ₁₅ NH ₂	437,43	437,36	482,39	480,00
C ₈ H ₁₇ NH ₂	469,86	469,50	519,24	512,80
C ₉ H ₁₉ NH ₂	501,80	502,19	552,05	561,10
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	534,83	534,47	600,27	600,40
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	566,18	566,05	639,70	638,00
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	598,97	598,67	677,23	678,00
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ NH ₂				33,26
C ₂ H ₅ NH ₂				37,32
C ₃ H ₇ NH ₂		43,58	55,89	42,83
C ₄ H ₉ NH ₂	51,11	51,82	50,36	50,38
C ₅ H ₁₁ NH ₂	59,51	60,03	58,07	58,36
C ₆ H ₁₃ NH ₂	72,26	68,27	66,25	66,42
C ₇ H ₁₅ NH ₂	76,54	76,57	75,16	76,33
C ₈ H ₁₇ NH ₂	84,81	84,92	84,56	85,56
C ₉ H ₁₉ NH ₂	93,22	93,10	93,39	91,17
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	101,30	101,41	100,15	99,46
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	109,88	109,92	107,66	108,66
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	118,03	118,13	116,64	117,35

Таблица 5.14. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=OCH₃, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров простых эфиров муравьиной кислоты с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal) (X ≠ Y)	Calculation	Схема1(exp) (X ≠ Y)	Эксперимент [1]
CH ₃ OCH ₃				-184,10
C ₂ H ₅ OCH ₃		-202,14		-216,40
C ₃ H ₇ OCH ₃		-221,48	-225,70	-238,20
C ₄ H ₉ OCH ₃	-242,34	-241,10	-259,06	-258,10
C ₅ H ₁₁ OCH ₃	-262,21	-263,82	-279,21	-278,00
C ₆ H ₁₃ OCH ₃	-282,30	-286,44	-296,49	
C ₇ H ₁₅ OCH ₃	-309,12	-309,13	-319,17	
C ₈ H ₁₇ OCH ₃	-331,81	-331,80	-341,85	
C ₉ H ₁₉ OCH ₃	-354,49	-354,49	-364,54	
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₃	-377,17	-377,17	-387,22	
C ₁₁ H ₂₃ OCH ₃	-399,85	-399,85	-409,90	
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₃	-422,54	-422,54	-432,58	
C ₁₃ H ₂₇ OCH ₃	-445,22	-445,22	-455,27	
C ₁₄ H ₂₉ OCH ₃			-477,95	
C ₁₅ H ₃₁ OCH ₃			-500,63	
C ₁₆ H ₃₃ OCH ₃			-523,31	
$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
CH ₃ OCH ₃				266,70
C ₂ H ₅ OCH ₃		273,68		308,81
C ₃ H ₇ OCH ₃		309,53	351,66	352,00
C ₄ H ₉ OCH ₃	350,61	341,87	393,08	390,10
C ₅ H ₁₁ OCH ₃	381,58	374,19	429,81	432,00
C ₆ H ₁₃ OCH ₃	406,95	406,72	464,76	
C ₇ H ₁₅ OCH ₃	439,11	439,16	497,15	
C ₈ H ₁₇ OCH ₃	471,65	471,54	529,65	
C ₉ H ₁₉ OCH ₃	503,83	503,13	561,94	
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₃	535,77	535,68	594,58	
C ₁₁ H ₂₃ OCH ₃	567,39	566,94	626,30	
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₃	599,86	598,60	659,22	
C ₁₃ H ₂₇ OCH ₃	630,11	630,22	690,73	
C ₁₄ H ₂₉ OCH ₃			723,17	
C ₁₅ H ₃₁ OCH ₃			754,77	
C ₁₆ H ₃₃ OCH ₃			787,39	

Таблица 5.14. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=OCH₃, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров простых эфиров муравьиной кислоты с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ OCH ₃				-82,37
C ₂ H ₅ OCH ₃		-102,49		-86,61
C ₃ H ₇ OCH ₃		-91,90	-68,04	-80,68
C ₄ H ₉ OCH ₃	-84,37	-80,56	-73,15	-71,33
C ₅ H ₁₁ OCH ₃	-72,87	-72,30	-63,64	-63,11
C ₆ H ₁₃ OCH ₃	-60,07	-64,01	-50,88	
C ₇ H ₁₅ OCH ₃	-55,74	-55,76	-42,61	
C ₈ H ₁₇ OCH ₃	-47,52	-47,48	-34,37	
C ₉ H ₁₉ OCH ₃	-39,18	-38,97	-26,07	
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₃	-30,77	-30,75	-17,87	
C ₁₁ H ₂₃ OCH ₃	-22,28	-22,14	-9,40	
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₃	-14,03	-13,66	-1,29	
C ₁₃ H ₂₇ OCH ₃	-5,12	-5,16	7,24	
C ₁₄ H ₂₉ OCH ₃			15,50	
C ₁₅ H ₃₁ OCH ₃			24,00	
C ₁₆ H ₃₃ OCH ₃			32,21	

Таблица 5.15. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=CN, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров цианоалканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными

$\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
Система	Схема1 (cal) (X ≠ Y)	Calculation	Схема1(exp) (X ≠ Y)	Эксперимент [1]
CH ₃ CN		97,42		
C ₂ H ₅ CN		77,61		51,80
C ₃ H ₇ CN	68,31	54,92	42,50	34,06
C ₄ H ₉ CN	34,06	32,38	13,20	11,46
C ₅ H ₁₁ CN	11,27	9,72	-9,65	-9,25
C ₆ H ₁₃ CN	-8,77	-12,92	-27,74	
C ₇ H ₁₅ CN	-35,60	-35,58		
C ₈ H ₁₇ CN	-58,26	-58,25		
C ₉ H ₁₉ CN	-80,94	-80,92		
C ₁₀ H ₂₁ CN	-103,60	-103,60		
C ₁₁ H ₂₃ CN	-126,28	-126,28		
C ₁₂ H ₂₅ CN	-148,97	-148,95		
C ₁₃ H ₂₇ CN	-171,63	-171,64		
C ₁₄ H ₂₉ CN	-194,32	-194,32		
C ₁₅ H ₃₁ CN	-217,01	-217,00		
C ₁₆ H ₃₃ CN	-239,68	-239,68		

Таблица 5.15. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1: X=CN, Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль) мономеров цианоалканов с имеющимися рассчитанными в рамках полуэмпирического метода РМЗ и экспериментальными данными (Продолжение)

$S_{298, \text{мон}}^0$, Дж/моль·К				
Система	Схема1 (cal) (X ≠ Y)	Calculation	Схема1(exp) (X ≠ Y)	Эксперимент [1]
CH ₃ CN		119,92		
C ₂ H ₅ CN		154,36		156,08
C ₃ H ₇ CN	197,21	187,01	198,93	194,91
C ₄ H ₉ CN	228,09	219,54	235,99	235,62
C ₅ H ₁₁ CN	259,25	252,11	275,33	275,31
C ₆ H ₁₃ CN	284,87	284,34	308,07	
C ₇ H ₁₅ CN	316,73	316,83		
C ₈ H ₁₇ CN	349,33	348,95		
C ₉ H ₁₉ CN	381,24	381,53		
C ₁₀ H ₂₁ CN	414,17	412,78		
C ₁₁ H ₂₃ CN	444,50	445,20		
C ₁₂ H ₂₅ CN	478,12	476,69		
C ₁₃ H ₂₇ CN	508,20	508,88		
C ₁₄ H ₂₉ CN	541,31	539,74		
C ₁₅ H ₃₁ CN	571,34	571,91		
C ₁₆ H ₃₃ CN	604,53	602,36		
$\Delta G_{298, \text{мон}}^0$, кДж/моль				
CH ₃ CN		153,23		
C ₂ H ₅ CN		163,76		137,44
C ₃ H ₇ CN	182,33	171,95	156,01	148,74
C ₄ H ₉ CN	179,48	180,32	156,27	154,61
C ₅ H ₁₁ CN	188,01	188,56	162,30	162,68
C ₆ H ₁₃ CN	200,79	196,92	174,91	
C ₇ H ₁₅ CN	205,19	205,19		
C ₈ H ₁₇ CN	213,43	213,55		
C ₉ H ₁₉ CN	221,85	221,78		
C ₁₀ H ₂₁ CN	229,97	230,39		
C ₁₁ H ₂₃ CN	238,86	238,65		
C ₁₂ H ₂₅ CN	246,76	247,21		
C ₁₃ H ₂₇ CN	255,74	255,53		
C ₁₄ H ₂₉ CN	263,79	264,26		
C ₁₅ H ₃₁ CN	272,76	272,60		
C ₁₆ H ₃₃ CN	280,80	281,45		

по схеме1 (X≠Y) от соответствующих экспериментальных и рассчитанных в рамках РМЗ метода параметров приведены в табл.5.16. Для параметров, рассчитанных по

схеме 2 стандартные отклонения для энтальпии образования, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования составили 3.91 кДж/моль, 1.61 Дж/моль·К, 3.80 кДж/моль (для данных, рассчитанных в рамках метода РМЗ); 3.76 кДж/моль, 1.60 Дж/моль·К, 3.80 кДж/моль (для экспериментальных данных). Аналогичные величины для схемы 3 составили 0.004 кДж/моль, 2.48 Дж/моль·К, 0.74 кДж/моль для данных, рассчитанных в рамках метода РМЗ); 3.98 кДж/моль, 6.97 Дж/моль·К, 11.33 кДж/моль (для экспериментальных данных). Видим, что величины стандартных отклонений термодинамических характеристик, рассчитанных по схеме 1, схеме 2 и схеме 3 близки. При этом, в рассчитанных для карбоновых кислот параметрах энтропии содержится систематическая погрешность, ее учет снижает величину стандартного отклонения с 32.23 Дж/моль·К до 0.47 Дж/моль·К (значения стандартных отклонений с учетом систематических отклонений в табл.5.1-5.8 представлены в скобках). Природа этой систематической погрешности не вполне ясна. Мы предполагаем, что ее существование вызвано тем, что взаимодействие объемной кислотной группой и прилегающих к ней метиленовых звеньев цепи вызывает структурные изменения участка радикала близ функциональной группы. Так как у алканов ввиду отсутствия функциональной группы таких искажений не происходит, область взаимного перекрытия графов уменьшается, что сказывается на корректности расчета термодинамических характеристик. Так как функциональные группы других классов замещенных алканов (спиртов, тиоспиртов, аминов) не столь объемны, их влияние на структуру прилегающего участка углеводородного радикала не так существенно, а значит область перекрытия молекулярных графов достаточно велика. Поэтому результаты расчетов с использованием их термодинамических параметров и соответствующих параметров алканов по различным суперпозиционно-аддитивным схемам отличаются большей правильностью.

Таблица 5.16. Величины стандартных отклонений термодинамических параметров образования мономеров, рассчитанных по схеме 1, по схеме 2 и схеме 3, от имеющихся теоретически рассчитанных либо экспериментальных значений, а также стандартные отклонения значений параметров, рассчитанных методом РМЗ от соответствующих экспериментальных значений, ($X \neq Y$), N – объем выборки

Система	Схема1 (cal) – РМЗ				Схема1(exp)-Эксперимент			
	$\Delta_{H_{298}}^0, \text{мон},$ кДж/моль	$\Delta S_{298}^0, \text{мон},$ Дж/моль·К	$\Delta G_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N	$\Delta_{H_{298}}^0, \text{мон},$ кДж/моль	$\Delta S_{298}^0, \text{мон},$ Дж/моль·К	$\Delta G_{298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N
карбоновые кислоты (X=COOH, Y=H)	0,01	32,23 (0,47)	0,39	9	4,53	1,53	4,27	17
спирты (X=OH, Y=H)	0,01	2,27	0,67	9	3,83	6,72	10,74	10
тиоспирты (X=SH, Y=H)	2,23	4,78	2,42	9	0,73	13,86	0,77	8
амины (X=NH ₂ , Y=H)	1,61	3,71	1,36	9	4,48	4,42	3,91	10
простые метиловые эфиры (X=OCH ₃ , Y=H)	1,46	3,65	1,75	10	7,27	2,14	7,37	3
цианоалканы (X=CN, Y=H)	3,80	4,15	2,99	14	4,98	2,33	4,31	3
Общее стандартное отклонение для всех рассмотренных систем	2,20	3,54	1,96	60	4,28	6,64	6,00	51

5.3. Применение суперпозиционно-аддитивного подхода для мономеров замещенных алканов в конденсированной фазе

Все описанные выше вычисления проводились для молекул, находящихся в газовой фазе, где взаимодействий между молекулами существенно меньше, чем в конденсированной. В этой связи интересно рассмотреть применимость вышеописанных суперпозиционно-аддитивных схем к молекулам тех же веществ в жидкой и твердой фазах, где уже невозможно пренебречь влиянием окружения. Как и в случае газовой фазы расчеты проводились по схеме 1 ($X=Y$). В расчетах использовались имеющиеся экспериментальные термодинамические данные мономеров алканов, спиртов, тиоспиртов, аминов и карбоновых кислот жирного ряда в жидком и твердом состоянии. Результаты приведены в табл. 5.17-5.21. Отметим, что иногда при наличии термодинамических параметров мономеров того или иного гомологического ряда значения для некоторых отдельных его членов отсутствовали. Для использования схемы 1 ($X=Y$) это недопустимо, поэтому недостающие параметры были получены путем экстраполяции имеющихся данных (рассчитанные таким образом характеристики обозначены в соответствующих таблицах курсивом).

Массив экспериментальных термодинамических данных для веществ в конденсированной фазе меньше, чем для них же в газообразном состоянии. Поэтому расчеты по схеме 1 ($X=Y$) для веществ в твердой фазе в данном случае были проведены для алканов и насыщенных карбоновых кислот (в последнем случае для энтальпий образования). Рассчитанные термодинамические параметры приведены в табл.5.17 для алканов и в табл.5.21 – для карбоновых кислот. Стандартные отклонения от соответствующих экспериментальных значений для энтальпии, энтропии и энергии Гиббса алканов в твердой фазе составили соответственно: 0.27 кДж/моль, 8.29 Дж/моль·К и 2.72 кДж/моль. В случае же карбоновых кислот соответствующее стандартное отклонение рассчитанных для энтальпий образования составило 12.16 кДж/моль (или, если рассчитать с учетом стандартного отклонения

Таблица 5.17. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпий образования ($\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль) мономеров алканов в конденсированной фазе с имеющимися экспериментальными данными

Жидкая фаза						
Система	$\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		$S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К		$\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль	
	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
C ₄ H ₁₀		-147,65		230,96		-15,06
C ₅ H ₁₂		-173,22		262,67		-9,46
C ₆ H ₁₄	-198,78	-198,82	294,39	296,06	-3,85	-4,35
C ₇ H ₁₆	-224,43	-224,39	329,45	328,57	0,75	1,00
C ₈ H ₁₈	-249,95	-249,95	361,08	360,79	6,36	6,49
C ₉ H ₂₀	-275,52	-275,47	393,00	393,67	11,97	11,76
C ₁₀ H ₂₂	-301,00	-301,04	426,56	425,89	17,03	17,24
C ₁₁ H ₂₄	-326,60	-326,56	458,11	458,11	22,72	22,76
C ₁₂ H ₂₆	-352,08	-351,54	490,32	490,62	28,28	28,70
C ₁₃ H ₂₈	-376,52	-377,69	523,13	522,87	34,64	37,32
C ₁₄ H ₃₀	-403,84	-403,25	555,13	555,38	45,94	38,95
C ₁₅ H ₃₂	-428,82	-428,90	587,89	587,48	40,58	44,35
C ₁₆ H ₃₄	-454,55	-456,35	619,57	619,61	49,75	47,95
C ₁₇ H ₃₆	-483,80	-479,86	651,74	651,99	51,55	55,44
C ₁₈ H ₃₈	-503,38	-508,52	684,38	696,64	62,93	54,10
C ₁₉ H ₄₀	-537,18	-530,95	741,28	716,93	52,76	66,23
C ₂₀ H ₄₂	-553,38	-556,47	737,22	749,35	78,37	71,67
Твердая фаза						
C ₁₈ H ₃₈		-568,69		496,64		53,56
C ₁₉ H ₄₀		-597,50		527,14		56,28
C ₂₀ H ₄₂	-626,30	-626,34	557,63	558,56	59,00	58,70
C ₂₁ H ₄₄	-655,19	-654,78	589,99	577,17	61,12	65,33
C ₂₂ H ₄₆	-683,22	-683,43	595,77	602,19	71,97	69,86
C ₂₃ H ₄₈	-712,07		627,20		74,39	

Таблица 5.18. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=ОН) энтальпий образования ($\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль) мономеров спиртов в конденсированной среде с имеющимися экспериментальными данными

$\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		
Система	Жидкая фаза	
	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ OH		-238,57
C ₂ H ₅ OH		-276,98
C ₃ H ₇ OH	-315,39	-304,55
C ₄ H ₉ OH	-332,13	-342,67
C ₅ H ₁₁ OH	-380,79	-357,94
C ₆ H ₁₃ OH	-373,21	-379,36
C ₇ H ₁₅ OH	-400,79	-398,78
C ₈ H ₁₇ OH	-418,19	-425,18
C ₉ H ₁₉ OH	-451,58	-459,19
C ₁₀ H ₂₁ OH	-493,21	-479,74
$S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К		
CH ₃ OH		126,78
C ₂ H ₅ OH		160,67
C ₃ H ₇ OH	194,56	192,88
C ₄ H ₉ OH	225,10	224,68
C ₅ H ₁₁ OH	256,48	254,81
C ₆ H ₁₃ OH	284,93	287,02
C ₇ H ₁₅ OH	319,24	325,93
C ₈ H ₁₇ OH	364,84	
$\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		
CH ₃ OH		-166,23
C ₂ H ₅ OH		-174,14
C ₃ H ₇ OH	-182,05	-170,67
C ₄ H ₉ OH	-167,19	-160,97
C ₅ H ₁₁ OH	-151,27	-161,25
C ₆ H ₁₃ OH	-161,53	-151,63
C ₇ H ₁₅ OH	-142,00	-142,05
C ₈ H ₁₇ OH	-132,47	

Таблица 5.19. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=SH) энтальпий образования ($\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль) мономеров тиоспиртов в конденсированной фазе с имеющимися экспериментальными данными

$\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		
Система	Жидкая фаза	
	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ SH		-46,78
C ₂ H ₅ SH		-73,64
C ₃ H ₇ SH	-100,50	-99,87
C ₄ H ₉ SH	-126,11	-124,64
C ₅ H ₁₁ SH	-149,41	-149,54
C ₆ H ₁₃ SH	-174,43	-175,60
C ₇ H ₁₅ SH	-201,67	-200,20
C ₈ H ₁₇ SH	-224,81	-226,01
C ₉ H ₁₉ SH	-251,81	-251,44
C ₁₀ H ₂₁ SH	-276,87	-276,56
C ₁₁ H ₂₃ SH	-301,69	
$S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К		
C ₂ H ₅ SH		207,02
C ₃ H ₇ SH		242,50
C ₄ H ₉ SH	277,98	275,98
C ₅ H ₁₁ SH	309,45	310,37
$\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		
C ₂ H ₅ SH		-5,65
C ₃ H ₇ SH		-1,84
C ₄ H ₉ SH	1,97	4,06
C ₅ H ₁₁ SH	9,96	9,54

Таблица 5.20. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=NH₂) энтальпий образования ($\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль) мономеров аминов в конденсированной фазе с имеющимися экспериментальными данными

$\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		
Жидкая фаза		
Система	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
CH ₃ NH ₂		-47,32
C ₂ H ₅ NH ₂		-74,10
C ₃ H ₇ NH ₂	-100,88	-103,76
C ₄ H ₉ NH ₂	-133,43	-127,74
C ₅ H ₁₁ NH ₂	-151,71	-178,25
C ₆ H ₁₃ NH ₂	-228,75	-224,68
C ₇ H ₁₅ NH ₂	-271,12	-247,69

Таблица 5.21. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=COOH) энтальпий образования ($\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль) мономеров насыщенных карбоновых кислот в конденсированной фазе с имеющимися экспериментальными данными

$\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль				
Система	Жидкая фаза		Твердая фаза	
	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
HCOOH		-424,76		
CH ₃ COOH		-484,09		
C ₂ H ₅ COOH	-543,42	-510,87		
C ₃ H ₇ COOH	-537,64	-533,88		
C ₄ H ₉ COOH	-556,89	-560,24		
C ₅ H ₁₁ COOH	-586,60	-583,71		
C ₆ H ₁₃ COOH	-607,18	-611,70		
C ₇ H ₁₅ COOH	-639,69	-626,61		
C ₈ H ₁₇ COOH	-641,53	-652,03		
C ₉ H ₁₉ COOH	-677,44	-684,84		-714,21
C ₁₀ H ₂₁ COOH	-717,65	-710,57		-736,38
C ₁₁ H ₂₃ COOH	-736,30	-738,518	-758,56	-775,21
C ₁₂ H ₂₅ COOH	-766,47	-764,291	-814,04	-807,39
C ₁₃ H ₂₇ COOH	-790,06	-789,52	-839,56	-834,25
C ₁₄ H ₂₉ COOH	-814,75	-804,51	-861,11	-850,28
C ₁₅ H ₃₁ COOH	-819,49	-812,57	-866,31	-862,57
C ₁₆ H ₃₃ COOH	-820,64	-840,98	-874,87	-892,45
C ₁₇ H ₃₅ COOH	-869,39	-866,59	-922,32	-925,38
C ₁₈ H ₃₇ COOH	-892,20	-947,26	-958,30	-944,75
C ₁₉ H ₃₉ COOH			-964,12	-985,00
C ₂₀ H ₄₁ COOH			-1025,25	-1012,82
C ₂₁ H ₄₃ COOH			-1040,64	-1035,50
$S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К				
Жидкая фаза				
	Схема1 (exp)		Эксперимент	
HCOOH				128,95
CH ₃ COOH				159,83
C ₂ H ₅ COOH		190,71		193,74
C ₃ H ₇ COOH		227,65		226,35
C ₄ H ₉ COOH		258,97		259,83
C ₅ H ₁₁ COOH		293,30		

Таблица 5.21. Сопоставление рассчитанных в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=COOH) энтальпий образования ($\Delta H_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль), абсолютных энтропий ($S^0_{298, \text{мон}}$, Дж/моль·К) и энергий Гиббса образования ($\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль) мономеров насыщенных карбоновых кислот в конденсированной фазе с имеющимися экспериментальными данными (Продолжение)

$\Delta G_f^0_{298, \text{мон}}$, кДж/моль		
	Схема1 (exp)	Эксперимент
Жидкая фаза		
HCOOH		-361,46
CH ₃ COOH		-389,36
C ₂ H ₅ COOH	-417,27	-417,27
C ₃ H ₇ COOH	-445,18	

для энтальпии алканов суммарное отклонение для двух этих классов соединений составило 10.88 кДж/моль).

Расчеты по предложенной суперпозиционно-аддитивной схеме 1 (X=Y) для жидкой фазы, которая представлена достаточно большим массивом данных для всех рассмотренных в данной работе классов соединений. Из табл.5.22 видим, что суммарное стандартное отклонение значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, рассчитанных по схеме 1 (X=Y), в жидкой среде составило соответственно – 11.98 кДж/моль, 6.22 Дж/моль·К и 5.89 кДж/моль. Сравнив данные значения с соответствующими параметрами, рассчитанными для газовой фазы (см. табл.5.16) видим, что значения суммарных стандартных отклонений для энтальпии образования мономеров замещенных алканов в газовой фазе меньше соответствующих значений для жидкой и твердой фазе приблизительно в три раза больше (3.68 кДж/моль), значения стандартных отклонений энтропий и энергий Гиббса соизмеримы с соответствующими значениями (5.15 Дж/моль·К и 5.67 кДж/моль для газовой фазы (см.табл.5.16)). В тоже время стандартные отклонения параметров образования мономеров в жидкой фазе соизмеримы с соответствующими параметрами для твердой фазы. То есть, в рамках данного подхода к переходу от газовой к конденсированной фазе более чувствительна энтальпия образования.

Таблица 5.22. Величины стандартных отклонений термодинамических параметров образования мономеров в конденсированной фазе, а также величины стандартных отклонений термодинамических параметров фазовых переходов мономеров, рассчитанных по схеме 1, от имеющихся экспериментальных значений ($X=Y$), N – объем выборки

Система	Схема1(exp)-Эксперимент						Схема1 (cal)-Calculation					
	Жидкая фаза						<i>фазовый переход жидкость→газ</i>					
	$\Delta_{Hf, 298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N	$\Delta_{S_{298}^0, \text{мон},}$ Дж/моль·К	N	$\Delta_{Gf, 298}^0, \text{мон},$ кДж/моль	N	$\Delta_{H_{pt}, \text{мон},}$ кДж/моль	N	$\Delta_{S_{pt}, \text{мон},}$ Дж/моль·К	N	$\Delta_{G_{pt}, \text{мон},}$ кДж/моль	N
алканы	2,53	15	7,73	15	5,12	15	2,51	15	7,72	15	5,12	15
спирты	11,62	8	3,32	5	8,55	5	0,91	8	7,31	5	17,40	5
тиоспирты	0,98	8	1,56	2	1,51	2	0,83	8	0,49	2	0,11	2
амины	16,18	5	-	-	-	-	16,07	5	-	-	-	-
карбоновые кислоты	17,35	17	1,97	3	-	-	17,45	17	3,12	3	-	-
Общее стандартное отклонение для всех рассмотренных систем	11,98	53	6,22	25	5,89	22	11,14	53	6,90	25	9,31	22

5.4. Термодинамические параметры фазовых переходов

Приведенные выше расчеты показали, что передоложенные суперпозиционно-аддитивные схемы хорошо воспроизводят как рассчитанные так и экспериментальные термодинамические параметры образования мономеров замещенных алканов в газообразной и конденсированной средах. Теперь нам представляется интересным апробировать эти схемы при расчете энтальпии, энтропии и энергии Гиббса фазовых переходов. Для этого нами были рассчитаны параметры фазовых переходов твердая фаза→жидкая фаза и жидкая фаза→газовая фаза. Полученные величины термодинамических параметров фазовых переходов использовали в схеме 1 ($X=Y$).

Ввиду недостаточного количества термодинамических данных для твердой фазы мономеров, параметры фазового перехода твердая фаза→жидкая фаза были рассчитаны только для алканов (см. табл. 5.23) и насыщенных карбоновых кислот (для энтальпии фазового перехода (см. табл.5.24). Стандартное отклонение рассчитанной по суперпозиционно-аддитивной схеме энтальпии фазового перехода твердая фаза→жидкая фаза от соответствующих экспериментальных значений для карбоновых кислот составило 20.63 кДж/моль.

Стандартные отклонения рассчитанных термодинамических параметров фазовых переходов жидкая фаза→газовая фаза были рассчитаны для алканов, спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот и аминов. Результаты данных расчетов представлены в табл.5.23-5.26. Соответствующие стандартные отклонения приведены в табл.5.22. Видим, что они соизмеримы с соответствующими параметрами, рассчитанными для мономеров в рамках только жидкой фазы, и примерно в 2 раза ниже (в случае энтальпии перехода), чем в случае перехода твердая фаза→жидкая фаза.

Таким образом, предложенная суперпозиционно-аддитивная схема может быть корректно использована для оценки термодинамических параметров образования мономеров замещенных алканов не только в газовой и конденсированной фазе, но и для расчета термодинамических параметров фазового

перехода жидкая фаза↔газовая фаза. По всей видимости, перспективным будет и ее использование в случае твердой фазы и переходов твердая фаза↔жидкая фаза, но для обоснования данного утверждения необходимо провести расчеты на основе большего массива соответствующих характеристик.

Таблица 5.23. Рассчитанные в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпии ($\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль), энтропии ($\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К) и энергии Гиббса фазовых переходов ($\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль) мономеров алканов

жидкая фаза→газовая фаза						
Система	$\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль		$\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К		$\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль	
	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
C ₄ H ₁₀		21,51		79,16		-2,09
C ₅ H ₁₂		26,78		86,27		1,09
C ₆ H ₁₄	32,05	31,63	93,39	92,34	4,27	4,10
C ₇ H ₁₆	36,48	36,61	98,41	99,33	7,11	6,99
C ₈ H ₁₈	41,59	41,51	106,32	105,94	9,87	9,92
C ₉ H ₂₀	46,40	46,44	112,55	112,01	12,84	13,05
C ₁₀ H ₂₂	51,38	51,38	118,07	118,74	16,19	15,98
C ₁₁ H ₂₄	56,32	56,27	125,48	125,48	18,91	18,83
C ₁₂ H ₂₆	61,17	60,67	132,21	131,88	21,67	21,34
C ₁₃ H ₂₈	65,06	66,19	138,28	138,57	23,85	21,13
C ₁₄ H ₃₀	71,71	71,13	145,27	145,02	20,92	27,87
C ₁₅ H ₃₂	76,07	76,15	151,46	151,88	34,60	30,88
C ₁₆ H ₃₄	81,17	83,01	158,74	158,70	33,89	35,73
C ₁₇ H ₃₆	89,87	85,94	165,52	165,27	40,58	36,65
C ₁₈ H ₃₈	88,87	93,97	171,84	159,58	37,57	46,40
C ₁₉ H ₄₀	102,01	95,81	153,89	178,24	56,15	42,68
C ₂₀ H ₄₂	97,65	100,71	196,90	184,77	38,95	45,65
твердая фаза→жидкая фаза						
C ₁₈ H ₃₈		60,17		200,00		0,54
C ₁₉ H ₄₀		66,55		189,79		9,95
C ₂₀ H ₄₂	72,93	69,87	179,59	190,79	19,36	12,97
C ₂₁ H ₄₄	73,20		191,79		15,99	

Таблица 5.24. Рассчитанные в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпии ($\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль), энтропии ($\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К) и энергии Гиббса фазовых переходов ($\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль) мономеров насыщенных карбоновых кислот

$\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль				
Система	жидкая фаза→газовая фаза		твердая фаза→жидкая фаза	
	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]	Схема1 (exp)	Эксперимент [1]
HCOOH		-8,04		
CH ₃ COOH		30,59		
C ₂ H ₅ COOH	69,22	35,07		
C ₃ H ₇ COOH	39,54	43,78		
C ₄ H ₉ COOH	52,49	48,34		
C ₅ H ₁₁ COOH	52,90	47,51		
C ₆ H ₁₃ COOH	46,68	55,70		
C ₇ H ₁₅ COOH	63,89	49,31		
C ₈ H ₁₇ COOH	42,93	57,73		
C ₉ H ₁₉ COOH	66,14	70,24		289,45
C ₁₀ H ₂₁ COOH	82,75	70,57		252,30
C ₁₁ H ₂₃ COOH	70,90	78,32	215,14	264,35
C ₁₂ H ₂₅ COOH	86,07	81,29	276,40	273,51
C ₁₃ H ₂₇ COOH	84,26	90,52	282,67	274,01
C ₁₄ H ₂₉ COOH	99,75	81,51	274,51	266,57
C ₁₅ H ₃₁ COOH	72,49	69,57	259,13	250,87
C ₁₆ H ₃₃ COOH	57,64	76,98	235,18	265,83
C ₁₇ H ₃₅ COOH	84,39	81,29	280,79	273,35
C ₁₈ H ₃₇ COOH	85,60	134,86	280,86	259,91
C ₁₉ H ₃₉ COOH			246,47	274,43
C ₂₀ H ₄₁ COOH			288,95	274,30
C ₂₁ H ₄₃ COOH			274,18	271,21
C ₂₂ H ₄₅ COOH			268,11	273,63
$\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К				
жидкая фаза→газовая фаза				
	Схема1 (exp)		Эксперимент [1]	
HCOOH				153,55
CH ₃ COOH				163,17
C ₂ H ₅ COOH		172,79		168,26
C ₃ H ₇ COOH		173,35		175,65
C ₄ H ₉ COOH		183,03		181,17
C ₅ H ₁₁ COOH		186,70		
$\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль				
жидкая фаза→газовая фаза				
HCOOH				-13,14
CH ₃ COOH				22,66
C ₂ H ₅ COOH		58,47		57,27

Таблица 5.25. Рассчитанные в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпии ($\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль), энтропии ($\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К) и энергии Гиббса фазовых переходов ($\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль) мономеров спиртов

$\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль		
Система	жидкая фаза→газовая фаза	
	Схема1 (cal)	Calculation
CH ₃ OH		37,40
C ₂ H ₅ OH		42,17
C ₃ H ₇ OH	46,94	47,03
C ₄ H ₉ OH	51,88	50,38
C ₅ H ₁₁ OH	53,72	55,56
C ₆ H ₁₃ OH	60,75	59,75
C ₇ H ₁₅ OH	63,93	63,93
C ₈ H ₁₇ OH	68,12	68,12
C ₉ H ₁₉ OH	72,30	72,30
C ₁₀ H ₂₁ OH	76,48	76,48
$\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К		
CH ₃ OH		112,93
C ₂ H ₅ OH		121,92
C ₃ H ₇ OH	130,92	131,92
C ₄ H ₉ OH	141,92	134,35
C ₅ H ₁₁ OH	136,78	147,74
C ₆ H ₁₃ OH	161,12	154,47
C ₇ H ₁₅ OH	161,21	154,52
$\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль		
CH ₃ OH		3,72
C ₂ H ₅ OH		5,86
C ₃ H ₇ OH	7,99	7,70
C ₄ H ₉ OH	9,54	-6,35
C ₅ H ₁₁ OH	-20,39	11,51
C ₆ H ₁₃ OH	29,36	13,68
C ₇ H ₁₅ OH	15,86	17,87

Таблица 5.26. Рассчитанные в рамках суперпозиционно-аддитивного метода (суперпозиционно-аддитивная схема 1; X=Y=H) энтальпии ($\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль), энтропии ($\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К) и энергии Гиббса фазовых переходов ($\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль) мономеров тиоспиртов

$\Delta H_{pt,mon}$, кДж/моль		
Система	жидкая фаза → газовая фаза	
	Схема1 (cal)	Calculation
CH ₃ SH		23,81
C ₂ H ₅ SH		27,53
C ₃ H ₇ SH	31,25	32,01
C ₄ H ₉ SH	36,48	36,57
C ₅ H ₁₁ SH	41,13	41,13
C ₆ H ₁₃ SH	45,69	46,61
C ₇ H ₁₅ SH	52,09	50,58
C ₈ H ₁₇ SH	54,56	55,80
C ₉ H ₁₉ SH	61,02	60,61
C ₁₀ H ₂₁ SH	65,41	65,10
$\Delta S_{pt,mon}$, Дж/моль·К		
C ₂ H ₅ SH		89,08
C ₃ H ₇ SH		93,89
C ₄ H ₉ SH	98,70	99,24
C ₅ H ₁₁ SH	104,60	105,02
$\Delta G_{pt,mon}$, кДж/моль		
C ₂ H ₅ SH		0,96
C ₃ H ₇ SH		4,02
C ₄ H ₉ SH	7,07	6,99
C ₅ H ₁₁ SH	9,96	9,83

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сравнение предлагаемой схемы расчета термодинамических свойств веществ с аддитивными методами, описанными в первой главе, показывает, что развиваемый подход пригоден для описания почти всех термодинамических свойств органических соединений различных классов; число параметров, характеризующих функциональную группу, в каждой расчетной формуле не превосходит трех; по точности описания экспериментальных термодинамических данных предлагаемый метод превосходит большинство аддитивных схем, уступая лишь узкоспециализированным, либо содержащим большое число эмпирических параметров; расчетные формулы предлагаемой схемы связывают термодинамические свойства соединений с параметрами электронной структуры молекулы.

Теоретические предпосылки, положенные в основу развиваемого подхода, позволяют применять факторизацию термодинамических свойств замещенных систем по параметрам электронной структуры незамещенной молекулы, полученным любым квантово-химическим методом, что проиллюстрировано на примерах полуэмпирических квантово-химических методов MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3.

Описание термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) образования замещенных алканов в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода достаточно адекватно. Показано, что данный подход может корректно использоваться не только для расчета термодинамических характеристик в газовой, но и в конденсированной фазах, а также при расчете термодинамических параметров фазовых переходов.

Рассчитанные величины термодинамических характеристик в рамках разработанных методов расчета могут быть эффективно использованы в компьютерных банках термодинамических данных, в частности для решения проблем полноты, согласованности и контроля качества информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
2. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 535 с.
3. Степанов Н.Ф., Филиппов Г.Г., Ерлыкина М.Е. Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 360 с.
4. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитросоединений. – М.: Наука, 1970. – 168 с.
5. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
6. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция). – Л.: Химия, 1971. – 704 с.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1971. – 592 с.
8. Janz G.J. Thermodynamic properties of organic compounds. –New York; London: Acad. Press, 1967. – 249 p.
9. Татевский В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. – М.: Изд-во МГУ, 1953. – 316 с.
10. Татевский В.М., Бендерский В.А., Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. – М.: Гостехиздат, 1960. – 114 с.
11. Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. – М.: Химия, 1973. – 520 с.
12. Татевский В.М. Строение молекул. – М.: Химия, 1977. – 512 с.
13. Allen T.L. Bond energies and the Interactions between Next-Nearest Neighbors. 1. Saturated Hydrocarbons, Diamond, Sulfates, S₃, and Organic Sulfur Compounds.// J. Chem. Phys. – 1959. – 31, №4. – P. 1039 – 1049.

14. Bernstein H.J. The Physical Properties of Molecules in Relation to their Structure.
1. Relations between Additive Molecular Properties in Several Homologous Series.// J. Chem. Phys. – 1952. – 20, №2. – P. 263 – 269.
15. Татевский В.М., Папулов Ю.Г. Связь энергии образования молекулы из свободных атомов с ее строением// ЖФХ. – 1960. – 34, №2. С. 241-258, №3. – С. 490-504, №4. – С. 708-715.
16. Franklin J.L. Prediction of heat and free energies of organic compounds.// Ind. Eng. Chem. – 1949. – 41. – P. 1070 – 1076.
17. Franklin J.L. Calculation of the Heat of Formation of Gaseous Free Radicals and Ions.// J. Chem. Phys. – 1953. – 21, №11. – P. 2029 – 2032.
18. Van Krevelen D.W., Chermin H.A.G. Estimation of the free enthalpy of formation of organic compounds from group contributions.// Ghem. Eng. Sci. 1952. – 1, №5. – P. 238.
19. Benson S.A.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. Haugen G.R., O'Neal H.E. Rodgers A.S., Shaw R. And Walsh R. Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties.// Chem. Rev. – 1969. – 69, №3. – P. 279 – 324.
20. Skinner H.A. An Examination of Allen's Empirical Bond-Energy Scheme, and its Application to Parafines and Cycloalkanes, Olofins, Alkyl Alcohols and Bromids, and Amines.// J. Chem. Soc. – 1962. – 11, №11. – P. 4396 – 4408.
21. Wiener H. Relation of the physical properties of the isomeric alkanes to molecular structure; surface tension, specific dispersion, and critical solution temperature in aniline.// J. Phys. Coll. Chem. – 1948. – 52. – P. 1082 – 1089.
22. Greenshilds J.S., Rossini F.D. Molecular Structure and Properties of Hydrocarbons and Related Compounds.// J. Phys. Chem. – 1958. -62, №3. – P. 271 – 280.
23. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е. Об эквивалентности различных методов расчета физико-химических свойств соединений // Вестн. Моск. Ун-та. Химия. – 1970. №5. – С. 514-519, 1971. №2 – С. 172-175, №3. – С. 301-306.
24. Benson S.W., Buss J.H. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties.// J. Chem. Phys. – 1958. – 29, №3. – p. 546 – 572.

25. Benson S.W. Thermochemical kinetics, chap.2, - Wiley, New York, 1968.
26. Zahn C.T. The Significance of Chemical Bond Energies.// J. Chem. Phys. – 1934. – 2, №10. – P. 671 – 680.
27. Allen T.L., Kalb A.J., Chung A.L.H. Bond Energies and the Interactions between Next-Nearest Neighbors. III. Gaseous and Liquid Alkanes, Cyclohexane, Alkylcyclohexanes and Decalins.// J. Am. Chem. Soc. – 1966. – 68, №13. – P. 2938 – 2942.
28. Skinner H.A. Ed., Experimental Thermochemistry, Vol. II. Interscience Publishers, New York, 1962.
29. Laidler K.J. A System of Molecular Thermochemistry for organic Gases and Liquids.// Can. J. Chem. – 1956. – 34. – P. 626 – 648.
30. Lovering E.G., Laidler K.J. A System of Molecular Thermochemistry for Organic Gases and Liquids. Part II. Extension to Compounds Containing Sulphur and Oxygen.// Can. J. Chem. – 1960. – 38, №11 – P. 2367 – 2372.
31. Bernstein H.J. The Physical Properties of Molecules in Relation to their Structure. I. Relations between Additive Molecular Properties in several Homologous Series.// J. Chem. Phys. – 1952. – 20, №8. – P. 1328.
32. Bernstein H.J. Bond energies in hydrocarbons.// Trans. Faraday Soc. – 1962. – 58. – P. 2285 – 2306.
33. Platt J.R. Influence of neighbour bonds on additive bond properties in paraffins.// J. Chem. Phys. – 1947. – 15. – P. 419.
34. Platt J.R. Prediction of isomeric difference in paraffins properties.// J. Phys. Chem. – 1952. – 56. – P. 328 – 336.
35. Сейфер А.Л., Смоленский Е.А. Формальный метод нахождения закономерностей в свойствах алканов. II. Термодинамические свойства моноалканов// ЖФХ – 1964. – 38, №1. – С. 202-203.
36. Сейфер А.Л., Смоленский Е.А. Об учете попарных взаимодействий связей для расчета свойств алканов// ЖФХ – 1964. – 38, №9. – С. 2230-2234.
37. Смоленский Е.А. О некоторых вопросах приближенного расчета свойств предельных углеводородов// ЖФХ – 1966. – 40, №12. – С. 3982-3985.

38. Skinner H.A., Pilsher G. Bond-energy term values in hydrocarbons and related compounds.// *Quart. Rev. London Chem. Soc.* – 1963. – 17, №3. – P. 264 – 288.
39. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
40. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965.
41. Anderson J.W., Beyer G.H., Watson K.M. Thermodynamic properties of organic compounds.// *Natl. Petrol. News, Techn. Sec.* – 1944. – 36, №5. – P. 476 – 484.
42. Sonders M., Matthews C.W., Hurd C.O. Relation of thermodynamic properties to molecular structure – heat capacities and heat contents of hydrocarbon vaporization.// *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – 41. – P. 1037.
43. Thinh T.P., Duran J.L. and Ramalho R.S. Equations improve C_p predictions.// *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.* – 1971. – 50, №1. – P. 98 – 104.
44. Rihani D.N., Doraswamy L.K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions.// *Ind. And Eng. Chem. Fundament.* – 1965. – 4, №1. – P. 17 – 21.
45. Rossini F.D. Heats of formation of simple organic molecules.// *Ind. Eng. Chem.* – 1937. – 29. – P. 1424 – 1430.
46. Swarc M. The determination of Bond Dissociation Energies by Pyrolytic Methods.// *Chem. Revs.* – 1950. – 47. – P. 75.
47. Verma K.K. and Doraswamy L.K. Estimation of heats of formation of organic compounds.// *Ind. Eng. Chem. Fundament.* – 1965. – 4, №4. – P. 389 – 396.
48. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. – М.: Химия, 1978. 256 с.
49. Hadrick G.R. Heat of Combustion of Organic Compounds.// *Ind. Eng. Chem.* – 1956. – 48, №8. – P. 1366 – 1374.
50. Маслов П.Г. К методам определения теплоемкостей паров органических соединений.// *ЖФХ.* – 1957, - 30, №5. – С. 736-744.
51. Маслов П.Г. Колебания молекул и термодинамические свойства органических соединений.// *Успехи химии.* – 1956. – 25, №9. – С. 1069-1119.

52. Маслов П.Г. К термодинамике индивидуальных углеводородов// ЖФХ. – 1952. – 26, №9. – С. 1311-1325, - 1953. – 27, №1. – С. 69-75, №2. – С. 243-246.
53. Маслов Ю.П., Маслов П.Г. Метод расчета термодинамических свойств некоторых соединений без знания их колебательных спектров// ЖФХ. – 1958. – 32, №8. – С. 1715-1725.
54. Ciola R. Predicting Chemical Reactions by Thermodynamics.// Ind. Eng. Chem. – 1957. – 49, №10. – P. 1789 – 1792.
55. Высоцкий Ю.Б. О влиянии химического замещения на протонное магнитное экранирование// Журн. Структур. Химии. – 1975. – 16, №6. – С. 985-990.
56. Высоцкий Ю.Б. Влияние химического замещения на молекулярные электрические свойства// Журн. Структур. Химии. – 1978. – 19, №1. – С. 34-41.
57. Высоцкий Ю.Б. Влияние химического заместителя на электронные спектры сопряженных систем// Оптика и спектроскопия. – 1978. – 44, №5 – С. 1025-1028.
58. Высоцкий Ю.Б. Эффекты химического замещения в связанном одноэлектронном приближении. – В кн.: Механизмы органических реакций и межмолекулярное взаимодействие. – Киев: Наукова думка. – 1979. – С. 127-154.
59. Высоцкий Ю.Б. О влиянии химического замещения на потенциалы ионизации и сродство к электрону систем с сопряженными связями// Теор. и exper. Химия. – 1981. – 17, №4. – С. 469-478.
60. Местечкин М.М., Высоцкий Ю.Б. К расчету энтальпий образования сопряженных углеводородов в π -электронном приближении метода МО ЛКАО ССП// Журн. Структур. Химиию – 1983ю – 24, №3. – С. 164 – 167.
61. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. – Киев: Наукова думка, 1977ю – 325 с.
62. Coulson C.A., Longuet-Higgins H.C. Electronic structure of conjugated systems.// Proc. Roy. Soc. – 1947. – A191. – P. 16 – 32.
63. Longuet-Higgins H.C. Some Studies in Molecular Orbital Theory.// J/ Chem. Phys. – 1950. – 18, №3. – P. 265, 275, 283.

64. Стрейтвизер А. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. – М.: Мир, 1965. – 435 с.
65. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1972. – 590 с.
66. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1977. – 695 с.
67. Веселов М.Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. – М.: Госизд-во физ.-мат. лит-ры, 1962. – 216 с.
68. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – М., 1986. – 246 с.
69. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967. – 379 с.
70. Калиткин Н.Н. Численные методы. – М.: Наука, 1978. – 512 с.
71. Демидович Б.П., Марон И.А.ю Основы вычислительной математики. – М.: Наука, 1970. – 664 с.
72. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. – М.: Наука, 1968ю – 288 с.
73. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. – М.: ФиСт, 1985. – 487 с.
74. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е Прикладной линейный регрессионный анализ. – М.: ФиСт, 1987. – 239 с.
75. Хейс Д. Причинный анализ в статистических исследованиях. – М.: ФиСт, 1981. – 255 с.
76. Лимер Э.Э. Статистический анализ неэкспериментальных данных: Выбор формы связи. – ФиСТ, 1983. – 381 с.
77. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 с.
78. Высоцкий Ю.Б., Эйлазян Э.Г. Многофакторные двухпараметрические нелинейные модели в химической термодинамике// IX Всесоюзная

- конференция «Химическая информатика»: Тез. Докл. – Черногоровка, 1992. – С. 293.
79. Балабанов Е.Ю., Высоцкий Ю.Б., Эйлазян Э.Г., Гутыря Л.С. Электронная структура, само- и взаимные поляризуемости атом-атом углеводородов в методе МЧПДП/3. – Донецк, 1992. – 10 с. Деп. В ВИНТИ 25.02.92. №227.
80. Высоцкий Ю.Б., Эйлазян Э.Г., Балабанов Е.Ю. Влияние заместителей на энтальпию образования углеводородов // VI Всесоюзная конференция «Термодинамика органических соединений»: Тез. Докл. – Минск. изд. БГУ, 1990. – С. 253.
81. Высоцкий Ю.Б. Эйлазян Э.Г. к расчету энтальпий образования монозамещенных углеводородов // ТЭХ. – 1991. – 27, №5. – С. 633 – 637.
82. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. – М.: Статистика, 1979. – 53 с.
83. Демиденко Е.З. Линейная и нелинейная регрессия. – М.: ФиСт, 1981. – 302 с.
84. Петрович М.Л. Регрессионный анализ: специфика, виды оценок, программы (обзор)// Заводская лаборатория. – 1989. – 55, №10. – С. 72 – 85.
85. Израилович М.Я., Волков В.А., Полискар Л.М. Статистический анализ эмпирических зависимостей, нелинейных относительно искомым параметров// Заводская лаборатория. – 1974. – 40, №5. – С. 583 – 584.
86. Налимов В.В. Анализ трудностей, связанных с построением нелинейных по параметрам моделей в задачах химической кинетики// Заводская лаборатория. – 1978. – 44, №3. – С. 325 – 331.
87. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. – М.: Наука, 1969. – 576 с.
88. Румшицкий Л.З. Элементы теории вероятностей. – М.: Наука, 1970. – 254 с.
89. Бертсекас Д. Условная оптимизация и методы множителей Лагранжа. – М.: Радио и связь, 1987. – 400 с.
90. Евдокимов А.Г. Минимизация функций. –Х.: Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1985. – 288 с.
91. Чистяков В.П. Курс теории вероятностей. – М.: Наука, 1982. – 253 с.
92. Пикок Т. Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. – М.: Мир, 1969. – 202 с.

93. Маррел Дж., Кэтл С., Теддер Дж. Теория валентности. – М.: Мир, 1968. – 520 с.
94. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. – М.: Химия, 1969. – 303 с.
95. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. – М.: Химия, 1979. – 295 с.
96. Малыханов Ю.Б. Электрические и взаимные поляризуемости электронных систем// ТЭХ. – 1974. -10, №1. – С. 26 – 35.
97. Лузанов А.В., Уманский В.Э. Вычисление эффектов возмущения и возбужденных состояний открытых оболочек в неограниченном методе Хартри-Фока// Журн. структур. химии. – 1977. – 18, №1. – С. 3 – 9.
98. Высоцкий Ю.Б. К расчету эффектов химического замещения в спектрах ЯМР ^{13}C // Журн. структур. химии. – 1976. – 17, №3. – С. 525 – 527.
99. Гинейтите В.Л., Шатковская Д.Б. О возможностях описания характера индуктивного эффекта гетероатомов методами ППДП/2, МЧПДП/3 и ППДП/С// Журн. структур. химии. – 1984. – 5, №5. – С. 152 – 155.
100. Гинейтите В.Л., Шатковская Д.Б. Применение теории возмущений к исследованию причин, обуславливающих различный характер индуктивного эффекта в квантовохимических расчетах// Журн. структур. химии. – 1985. – 26, №6. – С. 42 – 46.
101. Fletcher R., Powell M.J.D. A rapidly convergent descent method for minimization.// Comput. J. – 1963. - №6. – P. 163 – 168.
102. Davidon W.C. Variable metric method for minimization. Argonne National Labs Report ANL – 5990.
103. Вилков Л.В., Мاستрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. – Л.: Химия, 1978.- 224 с.
104. Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo P.H. Ground State of Molecules. XXVI. MINDO/3 Calculations of Hydrocarbons.// J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – 97, №6. – P. 1294 – 1301.

105. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/ Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 352 с.
106. Клопман Г., Ивенс Р. Методы пренебрежения дифференциальным перекрыванием в теории молекулярных орбиталей. – В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры./ Под ред. Дж. Сигала. – М.: Мир, 1980. – С. 47-93.
107. Качурин О.И., Высоцкий Ю.Б., Балабанов Е.Ю. Индексы модифицированной статической модели для описания реакционной способности ароматических соединений. I. Полициклические арены//Реакц. способн. орган. соед. – 1980. – 17, №3. – С. 269 – 286.
108. Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике. – М.: Мир, 1972. – 274 с.
109. Термодинамические свойства индивидуальных веществ./ Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978.
110. Cox J.D., Pulcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970. – 643 p.
111. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
112. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 240 с.
113. Френкель М.Л., Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. Термодинамические характеристики реакций изомеризации. – Минск.: Изд-во университетское, 1988. – 230 с.
114. Краткий справочник физико-химических величин./ Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
115. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ в 2-х книгах. – М.: ФиСт, - 1986. – 366 с., 1987. – 351 с.
116. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. – М.: Мир, 1980. – 456 с.

117. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989.
118. Фленинген М., Коморницки Э., Мак-Ивер Дж. Потенциальные поверхности основного состояния и термохимия. – В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры./ Под ред. Дж. Сигала. – М.: Мир, 1980, Т. 2. – С. 5 – 64.
119. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
120. Высоцкий Ю.Б. Азины как азамещенные бензоидные углеводороды. – В кн. Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. – Киев : Наукова думка, 1989. – С. 139 – 154.
121. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
122. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953. – 611 с.
123. Сычев в.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Высш. шк., 1991. – 224 с.
124. Полторацк О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.
125. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высш. шк., 1991. – 376 с.
126. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высш. шк., 1982. – 456 с.
127. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. – М.: Гос. изд-во технико-теор-ой лит-ры, 1956. – 419 с.
128. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
129. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973. – 423 с.
130. Hirshfelder J.O. Simple Method for Calculating Moments of Inertia.// J. Chem. Phys. – 1940. – 8. - P. 431.

131. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 929 с.
132. Pitzer K.S. and Gwin W.D. Energy Level and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. I. Rigid Frame with Attached Tops.//J. Chem. Phys. – 1942. – 10. – P. 428 – 440.
133. Флайгер У. Строение и динамика молекул. – М.: Мир, 1982. – 872 с.
134. Мидзисима С. Строение молекул и внутреннее вращение. – М.: ИЛ, 1957.
135. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. – М.: Химия, 1974. – 432 с.
136. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – М.: ИЛ, 1949.
137. Потапов В.М. Стереохимия. – М.: Химия, 1976. – 695 с.
138. Илиел Э. Стереохимия соединений углерода. – М.: Мир, 1965. – 460 с.
139. Афифи А.Эйзен С. Статистический анализ: Подход с использованием ЭВМ. – М.: ФиСт, 1990. – 192 с.
140. Александров В.В., Алексеев А.И., Горский Н.Д. Анализ данных на ЭВМ. – М.: ФиСт, 1990. – 192 с.
141. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. – М.: Мир, 1988. – 416 с.
142. Справочник по прикладной статистике в 2-х т./ Под ред. Э. Ллойда, У. Лидермана. – М.: ФиСт, 1989. – 510 с., 1990. – 525 с.
143. Сильвестров Д.С., семенов Н.А., Марищук В.В. Пакеты прикладных программ статистического анализа. – Киев: Техника, 1990. – 176 с.
144. Петрович М.Л. Регрессионный анализ и его математическое обеспечение на ЕС ЭВМ: Практическое руководство. – М.: ФиСт, 1982. – 199 с.
145. Статистическая обработка результатов экспериментов на микроЭВМ и программируемых калькуляторах/ А.А. Костылев, П.В. Миляев, Ю.Д. Дорский и др. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.

146. Murrell J.N., Pratt G.L. Statistical Factors and the Symmetry of Transition States.// Trans. Faraday Soc. – 1970. – 66, №7. – P. 1680 – 1684.
147. Schlag E.W. Symmetry Numbers and Reaction Rates.// J. Chem. Phys. – 1963. – 38, №15. – P. 2480 – 2482.
148. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1978. – 391 с.
149. Уитли П. Определение молекулярной структуры. – М.: Мир, 1970. – 296 с.
150. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. – М.: Мир, 1968. – 384 с.
151. Джаффе Г., Оргин М. Симметрия в химии. – М.: Мир, 1967.
152. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986. – 364 с.
153. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – М.: Высш. шк., 1979. – 408 с.
154. Китайгородский А.И., Зорский П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929 – 1970. – М.: Наука, 1980.
155. Маличенко Б.Ф. Молекулярные диаграммы органических соединений. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 228 с.
156. Матвеев В.К. Банки данных в химической термодинамике. – М.: изд-во МГУ, 1989. – 156 с.
157. Проблемы создания и функционирования банков теплофизических данных: Принципы построения. Методы отбора данных и применение./ Под ред. В.В. Сычева.- М.:ИВТАН, 1987. – 142 с.
158. Трусков Б.Г., Бадрак С.А., Туров В.П., Барышевская И.М. Автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесных состояний. – В кн.: Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1982. –С. 213 – 219.

159. Висоцкий, Ю. Б.; Зайковская, Я. В.; Солонский, И. Н. // *Журнал органической химии*, 2001, Т. 37, 111.
160. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd n-Alcohols at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. B.* - 2002. – V. 106. – P. 11285-11294.
161. Vysotsky Y.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B. Thermodynamics of two-dimensional cluster formation at the water/air interface. A quantum chemical approach // *Progr Colloid Polym Sci.* - 2002. – V. 121. – P. 72–75.
162. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n-thioalcohols at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. - V. 111. – P. 5374-5381.
163. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Aksenenko E.V., Vollhardt D., Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermo-dynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface // *J. Phys. Chem., C.* – 2007. - V. 111 (42). – P. 15342-15350.
164. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Vollhardt D., Aksenenko E.V., Miller R. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface // *J Colloid Interface Sci.* – 2008. - V.326. - p. 339–346.
165. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Miller R. Thermodynamics of the clusterization process of *cis*-isomers of unsaturated fatty acids at the air/water interface // *J. Phys. Chem., B.* – 2009. - V. 113. – P. 4347–4359
166. Bader, R. F. W. *Atoms in molecules. A quantum theory*; Clarendon Press: Oxford; 2001, 532 p.
167. Yu.B. Vysotsky, V.S. Bryantsev. Calculation of Thermo-Chemical Properties of Conjugated Radicals // *International Journal of Quantum Chemistry.* – 2004. - V.96, № 2. - P.123-135.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ	5
1.1. Молярная теплоемкость идеального газа	11
1.2. Стандартная энтальпия образования	13
1.3. Энтропия идеального газа	17
1.4. Стандартная энергия образования Гиббса и константа равновесия	19
2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ	21
2.1. Само- и взаимные поляризуемости углеводородов	22
2.2. Описание термодинамических свойств углеводородов при нормальных условиях в состоянии идеального газа	26
2.3. Описание температурных зависимостей термодинамических свойств	34
2.4. Статистическая оценка параметров многофакторной двухпараметрической нелинейной регрессии	36
2.5. Характеристика исходной информации, используемой в расчетах термодинамических функций по регрессионным моделям	39
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СТАНДАРТНОМ СОСТОЯНИИ	43
3.1. Стандартная молярная теплоемкость	43
3.2. Стандартная энтальпия образования углеводородов при нормальных условиях. Моно-, ди- и полизамещение.	50
3.2.1. Энтальпии фазовых переходов замещенных углеводородов	60
3.2.2. Энтальпия образования «аза»-, «окса»- и «тия»-замещенных углеводородов	63
3.3. Абсолютная энтропия	65
3.3.1. Термодинамическое описание изменения энтропии при замещении	66
3.3.2. Статистический подход при описании изменения энтропии при замещении	68

3.3.3. Абсолютная энтропия замещенных углеводов	76
3.4. Стандартная энергия Гиббса	90
3.5. Константа равновесия реакций образования	98
4. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	105
4.1. Стандартная молярная теплоемкость	105
4.2. Стандартная энтальпия образования	115
4.3. Абсолютная энтропия	123
4.4. Стандартная энергия Гиббса	128
4.5. Константа равновесия реакций образования	135
5. СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНЫЙ ПОДХОД	139
5.1. Теоретические предпосылки суперпозиционно-аддитивного подхода	139
5.2. Расчет термодинамических параметров образования мономеров, а также их абсолютных энтропий	141
5.3. Применение суперпозиционно-аддитивного подхода для мономеров замещенных алканов в конденсированной фазе	167
5.4. Термодинамические параметры фазовых переходов	174
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	179
ЛИТЕРАТУРА	180

Наукове видання

Висоцький Юрій Борисович, д.х.н.

Васильєв Олексій Олегович

Бєляєва Олена Олександрівна

Ейлазян Едуард Гайкович, к.х.н.

**ЕФЕКТИ ЗАМІСНИКІВ У ХІМІЧНІЙ ТЕРМОДИНАМІЦІ.
КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ ПІДХІД**

Монографія

(російською мовою)

Технічний редактор

Старший редактор

Коректор

Підписано до друку

Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського
Редакційно-видавничий відділ

83

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, висотників і розповсюджувачів
видавничої продукції ДК № 1106 від 5.11.2002 р.