

УДК 539.19+536.722-13+541.66

А.О. Васильев (ДонНУЭТ), **Ю.Б. Высоцкий** (ДонНТУ)**ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ.
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ
МОНОЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

На основе квантово-химической теории возмущений построена модель описания влияния заместителей на температурную зависимость молярной теплоемкости углеводородов. Модель апробирована на примере монозамещенных углеводородов. Разработанная методика позволяет проводить расчет молярной теплоемкости монозамещенных углеводородов в широком непрерывном диапазоне температур для заместителей различной природы в рамках различных полуэмпирических методов (MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3) квантовой химии. Показано, что среднеквадратичная ошибка описания эксперимента менее 1 кал/моль·К.

Ключевые слова: теория возмущений, энтальпия образования, теплоемкость, самополяризуемость.

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. Наиболее часто используемыми и наиболее простыми в вычислительном плане являются аддитивные схемы. Как правило, они описывают узкий круг свойств небольшого класса веществ в небольшом температурном диапазоне, и не учитывают взаимодействия между фрагментами молекулы. Учет взаимодействия между фрагментами молекул требует усложнения аддитивных схем, усложнения вычислений параметров моделей, и может привести к потере явного физического смысла коэффициентов. Использование многопараметрических схем описания термодинамических свойств позволяет достичь хорошей точности описания эксперимента, но, как правило, приводят к длительным трудоемким вычислениям. Важным шагом в построении физической модели является выбор ее основных параметров. Удачный выбор позволяет моделировать как различные свойства веществ, так и их зависимости на основе одних и тех же параметров, а также выявлять связь между ними. Построение модели описания термодинамических свойств органических веществ является фундаментальной и остается актуальной.

В настоящей работе рассмотрена возможность построения математической модели описания влияния химического замещения на термодинамические характеристики молекул на основе квантово-химической теории возмущений. При этом в качестве основных параметров используются заряд атома и его самополяризуемость. Отметим, что в [1] высказано предположение, что заряды и поляризуемости атомов являются наиболее перспективными параметрами квантово-химических моделей.

Для вычисления самополяризуемостей использован метод численного дифференцирования зарядов. Для этого в одноэлектронную часть

гамильтониан системы вводилось возмущение $-1;-0,5;0,5;1$ эВ и при помощи пакета МОРАС 97 вычислялись заряды. Для вычисления самополяризуемостей использовалась сетка из пяти точек

$$\pi_{ii}(0)=0,1667[q_i(-1)-8q_i(-0,5)+8(0,5)-q_i(1)]. \quad (1)$$

В таблице 1 приведены заряды и самополяризуемости замещаемого атома водорода, рассчитанные в рамках различных полуэмпирических квантово-химических методов.

Таблица 1. Остаточные заряды q и самополяризуемости π_{ii} замещаемого атома водорода в незамещенных молекулах углеводородов

Метод	AM1		MNDO		PM3		MINDO/3	
	$q, 10^{-2}$	$\pi_{ii}, 10^{-4}$	$q, 10^{-2}$	$\pi_{ii}, 10^{-4}$	$q, 10^{-2}$	$\pi_{ii}, 10^{-4}$	$q, 10^{-2}$	$\pi_{ii}, 10^{-4}$
Молекула								
C ₂ H ₂	21,81	7,62	15,46	7,26	19,33	7,86	11,12	7,28
C ₂ H ₄	10,9	10,14	3,99	9,9	7,63	10,64	0,82	8,70
C ₆ H ₆	13,01	9,22	5,93	8,76	10,21	9,50	-0,73	8,90
CH ₄	6,65	9,8	-1,76	9,34	2,76	10,16	-0,96	8,42
C ₂ H ₆	7,06	9,98	-0,56	9,48	3,51	10,30	-2,54	8,82
C ₃ H ₈ -1	7,16	10,00	-0,57	9,48	3,75	10,28	-2,61	8,86
C ₃ H ₈ -2	7,64	10,18	0,46	9,62	4,57	10,40	-3,93	9,22
C ₄ H ₁₀ -1	7,15	10,00	-0,55	9,46	3,74	10,28	-2,58	8,86
C ₄ H ₁₀ -2	7,75	10,16	0,43	9,64	4,83	10,38	-4,06	9,26
C ₅ H ₁₂ -1	7,17	10,00	-0,55	9,46	3,76	10,26	-2,58	8,86
C ₅ H ₁₂ -2	7,74	10,18	0,45	9,64	4,81	10,38	-4,03	9,26
C ₆ H ₁₄ -1	7,17	9,98	-0,54	9,46	3,76	10,28	-2,57	8,86
C ₆ H ₁₄ -2	7,76	10,16	0,45	9,62	4,83	10,38	-4,02	9,28
C ₇ H ₁₆ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,76	10,26	-2,57	8,86
C ₇ H ₁₆ -2	7,76	10,16	0,45	9,64	4,83	10,38	-4,02	9,28
C ₈ H ₁₈ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,76	10,26	-2,57	8,86
C ₈ H ₁₈ -2	7,76	10,16	0,45	9,64	4,84	10,38	-4,01	9,28
C ₉ H ₂₀ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,76	10,26	-2,57	8,86
C ₉ H ₂₀ -2	7,76	10,18	0,45	9,64	4,84	10,38	-4,01	9,28
C ₁₀ H ₂₂ -1	7,17	9,98	-0,54	9,46	3,76	10,28	-2,57	8,84
C ₁₀ H ₂₂ -2	7,76	10,16	0,45	9,64	4,84	10,38	-4,01	9,28
C ₁₁ H ₂₄ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,77	10,26	-2,57	8,86
C ₁₁ H ₂₄ -2	7,76	10,16	0,45	9,64	4,84	10,38	-4,01	9,26
C ₁₂ H ₂₆ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,77	10,26	-2,56	8,90
C ₁₂ H ₂₆ -2	7,76	10,16	0,45	9,64	4,84	10,38	-4,01	9,28
C ₁₃ H ₂₈ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,77	10,28	-2,57	8,88
C ₁₃ H ₂₈ -2	7,76	10,16	0,45	9,62	4,84	10,38	-4,01	9,28
C ₁₄ H ₃₀ -1	7,17	10,00	-0,54	9,46	3,77	10,28	-2,56	8,88
C ₁₄ H ₃₀ -2	7,76	10,16	0,45	9,64	4,84	10,38	-4,01	9,28
C ₁₅ H ₃₂ -1	7,17	10,00	-0,55	9,46	3,77	10,28	-2,57	8,86
C ₁₅ H ₃₂ -2	7,76	10,16	0,45	9,62	4,84	10,38	-4,01	9,26

$$E = q_i A + 1/2 \pi_{ii} A^2. \quad (2)$$

$$\Delta H_{f298} = \Delta H_{f298}^0 + q_i^H A_R + 1/2 \pi_{ii}^H A_R^2 + B_R. \quad (3)$$

Формула (3) является аналогом формулы Коулсона – Лонге – Хиггинса (2) для разложения полной энергии по малому параметру во всевалентных методах.

В основе модели описания термодинамических характеристик, в частности, теплоемкости, замещенных углеводородов и их зависимости от температуры лежат следующие положения:

– изменение полной энергии молекулы при замещении много меньше полной энергии незамещенной молекулы, что является необходимым условием для применения теории возмущений;

– взаимодействие атома (молекулы) заместителя и углеводородного остова происходит локально по месту присоединения и описывается изменением эффективной электроотрицательности замещаемого атома водорода и его самополяризуемостью.

Используя связь между энтальпией образования и теплоемкостью из формул (2) и (3) для теплоемкости замещенной молекулы углеводородов получаем

$$C_f = C_f^0 + q_i^H A_R + \pi_{ii}^H B_R + D_R, \quad (4)$$

где q_i^H и π_{ii}^H — остаточные заряды и самополяризуемости замещаемого атома водорода в незамещенной молекуле; $C_f - C_f^0$ — изменение теплоемкости молекулы при замещении атома водорода заместителем R; A_R и B_R — параметры, характеризующие возмущение, вносимое атомом или молекулой заместителя в углеводородный остов, эффективное изменение электроотрицательности замещаемого атома водорода; D_R — аддитивная постоянная заместителя, включающая все эффекты вызванные заместителем не связанные с изменением заряда или поляризуемости атома по месту замещения. Сюда следует отнести изменение геометрии молекулы, взаимодействие с соседними атомами водорода и углерода, теплоемкость заместителя, а также изменение высот потенциальных барьеров внутреннего вращения и т.д.

Рассмотрим теплоемкость идеального газа на основе статистической механики [2–7]. Теплоемкость идеального газа при постоянном давлении можно представить в виде

$$C_p = R + C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{ввр}} \quad (5)$$

где $C_{\text{пост}}$ — теплоемкость поступательного движения, $C_{\text{вр}}$ — теплоемкость вращательного движения молекулы, $C_{\text{ввр}}$ — теплоемкость внутреннего вращения, $C_{\text{кол}}$ — теплоемкость колебательного движения. В кинетической теории газов на каждую степень свободы 1 моля газа приходится энергия $RT/2$. Для многоатомной молекулы сумма поступательной и вращательной составляющих теплоемкости равна

$$C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} = 3R. \quad (6)$$

При отсутствии потенциального барьера каждой степени свободы внутреннего вращения соответствует теплоемкости

$$C_{\text{ввр}} = 0,5R. \quad (7)$$

$$C_{\text{кол}} = \sum C_{\nu_i}, \quad (8)$$

где C_{ν_i} — теплоемкость колебательного движения частоты ν_i , а суммирование ведется по всем атомам.

Таким образом, изменение теплоемкости при замещении имеет вид:

$$\Delta C_p = (m - n) \frac{R}{2} + \sum_{i=1}^{3(N_s - N)} C_{\nu_i} - \sum_{j=1}^{m-n} C_{\nu_j} + C_{\text{ввр}} - C_{\text{ввр}}^0. \quad (9)$$

Второе слагаемое в (9) зависит только от природы заместителя и не связано с зарядами и поляризуемостями системы, а в регрессионные уравнения входит в виде свободного члена. Слагаемое $C_{vMR} - C_{vMH}$ описывает изменение теплоемкости колебательного движения связи остов-водород по месту присоединения заместителя. Это слагаемое связано с параметрами модели и описывается регрессионными уравнениями. Слагаемое

$(m-n)\frac{R}{2} + \sum_{i=1}^{3(N_s-N)} C_{vi}$ описывает изменение теплоемкости при изменении вида

колебаний (свободное вращение — крутильные колебания или наоборот) при замещении. Эта величина зависит как от температуры, так и от изменения внутренних параметров системы, и, каким-то образом, учитывается в коэффициентах регрессионных уравнений и определяет остаточную погрешность описания молярной теплоемкости замещенных углеводородов на основе линейной регрессии. Учет этих факторов приведет к усложнению модели и трудоемким вычислениям при условии наличия необходимых данных.

Уравнение (4) справедливо для любой температуры, проведем разложение коэффициентов регрессии в ряд по температуре и ограничимся членами второго порядка [8], представив каждый из них в виде (10).

$$X_R(T) = X_0 + X_1 T + X_2 T^2. \quad (10)$$

Получаем окончательный вид уравнения регрессии для описания зависимости теплоемкости замещенных углеводородов от температуры:

$$\Delta C_f(T) = q_i^H A_0 + q_i^H A_1 T + q_i^H A_2 T^2 + \tau_{ii}^H B_0 + \pi_{ii}^H B_1 T + \pi_{ii}^H B_2 T^2 + D_0 + D_1 T + D_2 T^2. \quad (11)$$

Значения коэффициентов регрессии определяются из наилучшего согласия с экспериментом.

Таким образом, для определения параметров модели необходимо:

- наличие выборки экспериментальных данных теплоемкости замещенных углеводородов для различных температур;
- наличие рассчитанных значений остаточных зарядов q и самополяризуемостей π_{ii} замещаемого атома водорода в исходных молекулах углеводородов.

Линейный вид регрессии позволяет проводить вычисления в пакете Excel, а наличие выборки самосогласованных (полученных в одинаковых условиях) экспериментальных данных молярной теплоемкости углеводородов позволяет уменьшить ошибку описания за счет снижения влияния стандартных ошибок измерений. Подобный подход к описанию температурной зависимости позволяет уменьшить стандартную ошибку описания экспериментальных данных за счет описания эффектов связанных с изменениями внутренней структуры молекулы при изменении температуры, а также учесть позицию заместителя.

В таблице 2 приведены параметры и коэффициенты регрессионных уравнений для различных заместителей, вычисленные в рамках уравнения (11). Знаком «*» обозначены незначимые члены регрессии. В скобках указано количество контрольных экспериментальных значений, по которым проводился регрессионный анализ. 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.

Таблиця 2. Параметри регресій для різних замістителів

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_r
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
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

В таблице 3 в качестве иллюстрации представлены расчеты C_f Дж/моль·К для четырех замещенных молекул углеводородов различных классов и трех заместителей в трех узловых точках температуры, которые сопоставляются с имеющимися экспериментальными значениями [2, 9].

Таблица 3. Теплоемкости монозамещенных углеводородов, Дж/моль·К

T , °К	Незамещ. молекула	R=	C_3H_7		i- C_3H_7		Br		
		Метод расчета		Эксп.		Эксп.		Эксп.	
298	C_2H_4	MINDO/3	111,67	109,58		118,62	110,78	56,92	55,48
		MNDO	111,65				111,95	57,41	
		AM1	111,48				112,27	57,31	
		PM3	112,39				111,88	57,60	
	C_6H_6	MINDO/3	150,57	152,34		151,71	149,72	95,43	97,7
		MNDO	149,54				148,87	95,76	
		AM1	149,66				148,77	95,85	
		PM3	149,80				148,79	95,70	
	C_3H_8-1	MINDO/3	142,33	143,09		144,18	143,99	87,16	86,44
		MNDO	142,24				144,72	86,86	
		AM1	142,07				144,56	86,90	
		PM3	142,15				144,32	86,93	
	C_3H_8-2	MINDO/3	143,87	144,18		140,54	142,95	88,19	88,99
		MNDO	143,80				142,09	88,26	
		AM1	144,47				142,34	88,23	
		PM3	144,20				142,74	88,13	
500	C_2H_4	MINDO/3	165,63	150,92		171,42	165,76	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_6H_6	MINDO/3	240,2	229,91		242,25	240,35	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_3H_8-1	MINDO/3	216,1	216,86		219,66	217,75	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_3H_8-2	MINDO/3	217,46	219,66		217,15	217,64	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_2H_4	MINDO/3	147,9	247,73		250,33	249,37	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_6H_6	MINDO/3	363,74	364,68		365,26	364,89	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_3H_8-1	MINDO/3	329,5	330,08		331,37	329,70	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_3H_8-2	MINDO/3	329,77	331,37		330,95	330,28	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 таблице 4 на примере молекулы C_5H_{12} и заместителя COH проиллюстрированы расчеты C_f Дж/моль·К для девяти узловых точек температуры диапазона 298÷1000К, а также приведены экспериментальные значения в указанных точках [2, 9].

Таблица 4. Теплоемкость $C_5H_{11}COH-1$, Дж/(моль·К)

Метод расчета	Т, К								
	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
Эксперимент	148,24	148,82	184,1	216,31	243,93	267,36	287,44	305,01	319,66

Отметим, что производные метана в данные выборки не включались, т.к. во всех используемых в работе методах в случае метана существенно упрощается описание электронной структуры, которая определяется в основном симметрией задачи.

Таким образом, разработанная модель позволяет проводить расчет молярной теплоемкости замещенных углеводородов (разных классов для заместителей различной природы) в большом непрерывном диапазоне температур (298÷1000 К), не содержащем точек фазовых переходов. Она имеет прогностическую ценность, так как наличие таблицы коэффициентов и параметров регрессии позволяет вычислить молярную теплоемкость при любой температуре с минимальными затратами времени. Во всех рассмотренных полуэмпирических методах среднеквадратичная ошибка описания эксперимента составляет менее 1 кал/(моль·К).

Литература

1. Бурштейн К.Я. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. — М.: Наука, 1989. — 104 с.
2. Stull D.R. The chemical thermodynamics of organic compounds / Stull D.R., Westrum E.F.Jr., Sinke G.C. — N.-Y., John Wiley&Sons. — 1969. — 536 p.
3. Татевский В.М. Строение молекул / Татевский В.М. — М.: Химия, 1977. — 512с.
4. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / Киреев В.А. — М.: Химия, 1975. — 535с.
5. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Рид Р., Праусниц Д., Дервуд Т. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
6. Bensan S.W. Thermochemical kinetics. — N.-Y., John Wiley&Sons, 1976. — 498 p.
7. Стромберг А.Г. Физическая химия / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. — М.: Высшая школа, 2003. — 527 с.
8. Высоцкий Ю.Б. Теория возмущений в термодинамических расчетах. Температурная зависимость энтальпии образования монозамещенных углеводородов. I Алканзамещение / Ю.Б. Высоцкий, А.О.Васильев // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки. — 2007. — Вип. 2. — С. 234–238.
9. Standard Thermodynamic Properties Of Chemical Substances. Crc Press Llc. — 2000. — 57 p.

Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б., 2011

Надійшла до редколегії 10.02.2011 г.