

УДК 539.19+536.722-13+541.66

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. I АЛКАНЗАМЕЩЕНИЕ

Ю.Б.Высоцкий*, А.О.Васильев**

* Донецкий национальный технический университет,

** Донецкий национальный университет экономики и торговли

Введение

В работах [5,6] для описания взаимодействия фрагментов молекулы (заместителя и остова) показана возможность использования квантовомеханической теории возмущений и хорошо известной формулы Коулсона – Лонге – Хиггинса, из которой следует

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

где $\Delta H_{f298} - \Delta H_{f298}^0$ – изменение энтальпии образования молекулы при замещении атома водорода заместителем R; q_i^H и π_{ii}^H – остаточные заряды и самополяризуемости замещаемого атома водорода в незамещенной молекуле; B_R – аддитивная постоянная характеризующая энтальпию образования заместителя; A_R – параметр, характеризующий возмущение вносимое заместителем в углеводородный остов незамещенной молекулы. В рамках развиваемой модели A_R это эффективное изменение электроотрицательности атома водорода, который замещается на ту или иную функциональную группу. Квантовохимический расчет производится при этом только для незамещенного субстрата, а энтальпии замещенной молекулы находятся на основе разработанной нелинейной корреляционной модели [8]. Отметим, что матрицы само- и взаимных поляризуемостей π_{ik} являются откликом системы на единичное локальное возмущение, т.е. конечномерными функциями Грина невозмущенной системы. Коэффициенты регрессии чувствительны к случайным погрешностям исходных данных, в тоже время наличие выборки самосогласованных экспериментальных данных (полученных в одинаковых экспериментальных условиях) позволяет нивелировать влияние стандартных ошибок измерений.

Методы расчета

Для описания температурной зависимости энтальпии образования замещенных углеводородов на основе формулы Коулсона – Лонге – Хиггинса возможны несколько принципиально разных подхода. Во-первых, возможно введение температуры как параметра в исходные регрессионные выражения. Во-вторых, можно проводить расчет коэффициентов регрессии для соответствующих температур, предполагая справедливость формулы (1) в некотором интервале температур, не содержащем точек фазовых переходов.

$$\Delta H_{fT} = \Delta H_{fT}^0 + q_i^H A_{RT} + 1/2 \pi_{ii}^H A_{RT}^2 + B_{RT} \quad (2)$$

Проведя соответствующие вычисления, получаем таблицу коэффициентов регрессии для каждой температуры. В-третьих, ввиду слабой температурной зависимости энтальпий образования для описания температурной зависимости энтальпии образования преобразуем формулу (1) к виду

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

В коэффициентах формулы (3) учитывается возможность того, что различные слагаемые могут иметь разный вес, т.е. более значимы. Наиболее рациональным способом учета температуры в выражении (3) является разложение коэффициентов регрессии в степенной ряд по температуре.

$$\begin{aligned} A(T) &= A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3, \\ B(T) &= B_0 + B_1 T + B_2 T^2 + B_3 T^3, \\ C(T) &= C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3. \end{aligned} \quad (4)$$

Тогда для изменения энтальпии образования замещенных углеводородов получаем выражение:

$$\Delta H(T) = q_i A_0 + q_i A_1 T + q_i A_2 T^2 + q_i A_3 T^3 + p_i B_0 + p_i B_1 T + p_i B_2 T^2 + p_i B_3 T^3 + C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3 \quad (5)$$

Полученное регрессионное выражение является линейным по всем параметрам и может быть проанализировано в программной среде Excel.

Обсуждение результатов

Первый из предложенных методов описания температурной зависимости ведет к усложнению регрессионных уравнений, потере преимуществ аддитивной схемы (простота модели и минимальное количество параметров), и не дает никакой дополнительной информации.

В качестве объектов исследования во втором и третьем методах выбраны наиболее представительные выборки экспериментальных данных замещенных углеводородов (заместители CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7), а в качестве узловых точек температуры используются температуры для которых имеются самосогласованные выборки экспериментальных данных [1].

Результаты расчетов коэффициентов регрессии для этилзамещенных углеводов по (2) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры регрессии (2) при различных температурах для этилзамещения

Метод расчета	T	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
	Коэф.									
MINDO3	A _{RT}	185,63	185,85	193,87	201,85	209,64	216,08	221,65	226,10	230,14
	B _{RT}	31,02	31,05	32,54	33,46	33,86	33,98	33,85	33,54	32,96
	R	0,90	0,90	0,91	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93	0,93
	S	2,37	2,36	2,34	2,31	2,31	2,30	2,29	2,30	2,30
MNDO	A _{RT}	153,88	154,02	159,54	165,02	170,48	174,91	178,79	181,92	184,73
	B _{RT}	31,42	31,45	33,32	34,65	35,45	35,94	36,13	36,08	35,75
	R	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
	S	1,28	1,28	1,25	1,23	1,23	1,24	1,24	1,25	1,27
AM1	A _{RT}	176,77	176,94	183,68	190,43	197,17	202,69	207,54	211,45	214,99
	B _{RT}	13,42	13,43	14,39	14,777	14,63	14,32	13,79	13,16	12,30
	R	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
	S	1,44	1,43	1,42	1,41	1,41	1,42	1,43	1,44	1,46
PM3	A _{RT}	161,71	161,85	167,79	173,72	179,65	184,47	188,70	192,13	195,20
	B _{RT}	22,25	22,28	23,71	24,58	24,93	25,03	24,88	24,55	23,97
	R	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
	S	1,40	1,40	1,38	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41	1,43

Здесь A_{RT} и B_{RT} – коэффициенты регрессии при температуре T, R – коэффициент корреляции, S – стандартное отклонение. Коэффициенты регрессии увеличиваются с ростом температуры, в то время как коэффициент корреляции и среднеквадратичное отклонение значительно не изменяются. Аналогичные результаты получены для пропилзамещения. При метилзамещении в методе PM3 для всех узловых точек температуры коэффициенты B_{RT} незначимы. Средняя ошибка для соответствующих методов составляет MINDO/3 2,42 кДж/моль, PM3 1,45 кДж/моль, AM1 1,49 кДж/моль, MNDO 1,33 кДж/моль. Недостатком этого метода являются необходимость проведения трудоемких вычислений для каждой температуры и наличия самосогласованной выборки экспериментальных данных для каждой температуры. Вычисление значений энтальпий образования при температуре не совпадающей с узловой точкой требует проведения вычислений для двух ближайших узловых точек с последующим интерполированием к нужному значению. Это снижает прогностическую ценность модели и увеличивает ошибку вычислений.

В таблицах 2, 3, 4 представлены соответствующие коэффициенты регрессии в выражении (5) для метил-, этил- и пропилзамещения. Знаком * в таблицах отмечены незначимые коэффициенты регрессии. Коэффициент C₀ в таблицах не указан, т.к. как для данного вида замещения он не значим. Средняя ошибка составляет для MINDO/3 0,65 кДж/моль, PM3 0,85 кДж/моль, AM1 1,14 кДж/моль, MNDO 0,87 кДж/моль.

Таблица 2. Коэффициенты регрессии для метилзамещенных углеводов

Метод расчета	MINDO/3	PM3	AM1	MNDO
Коэффициент				
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	1,30±0,61	*	*
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	1,81±0,79	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	-0,97±0,43	*	*
R	0,995	0,99	0,98	0,99
S	0,63	0,90	1,17	0,96

Таблица 3. Коэффициенты регрессии для этилзамещенных углеводов

Метод расчета	MINDO/3	PM3	AM1	MNDO
Коэффициент				
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	-2,70±0,95
$A_3, 10^6$	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	1,90±0,78	2,62±1,43	2,17±0,94
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	-1,04±0,42	-1,45±0,79	-1,01±0,44
R	0,997	0,99	0,99	0,99
S	0,60	0,88	1,15	0,85

Таблица 4. Коэффициенты регрессии для пропилзамещенных углеводов

Метод расчета	MINDO/3	PM3	AM1	MNDO
Коэффициент				
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	-1,64±0,76	-1,11±0,42
R	0,997	0,996	0,99	0,995
S	0,73	0,77	1,11	0,80

Итак по таблицам 2 – 4 видно, что слагаемые с поляризуемостью наиболее значимы.

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. В итоге включение метана в расчет снижает коэффициент корреляции и повышает стандартное отклонение.

Видно, что использование для описания температурной зависимости энтальпий образования монозамещенных углеводов разложения коэффициентов регрессии в степенной ряд по температуре не только позволяет значительно сократить времена расчетов, но и приводит к повышению коэффициента корреляции и снижению среднеквадратичной ошибки описания экспериментальных данных в среднем в полтора раза, а для метода MINDO/3 в 3,72 раза.

Таблица 5. Энтальпии образования монозамещенных углеводородов

Т	Незамещ. молекула	R=	CH ₃			C ₂ H ₅			C ₃ H ₇		
		Метод расчета	I	II	Эксп.	I	II	Эксп.	I	II	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	
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	

В таблице 5 в качестве иллюстрации представлены расчеты ΔH_f кДж/моль для четырех замещенных молекул углеводородов различных классов и трех заместителей в трех узловых точках температуры, которые сопоставляются с имеющимися экспериментальными значениями. В таблице 5 знаком I помечены значения вычисленные по выражению (2), знаком II расчет проведен по формуле (5).

Выводы

Таким образом, развитая ранее модель описания влияния заместителей на энтальпии образования углеводородов [5;6] применима для описания температурной зависимости энтальпии образования в рамках различных полуэмпирических методов (MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3) квантовой химии.

Разложение коэффициентов в степенной ряд по температуре позволяет значительно сократить время расчетов и получить функциональные зависимости всех параметров регрессии от температуры в явном виде для дальнейшего теоретического изучения.

Модель (5) позволяет проводить расчет в большом непрерывном диапазоне температур (298-1000 К), не содержащем точек фазовых переходов.

Для рассмотренных алканзамещенных углеводородов во всех полуэмпирических методах средне-квадратичная ошибка описания эксперимента составляет менее 1 ккал/моль.

РЕЗЮМЕ

Модель опису впливу замісників на ентальпії утворення вуглеводнів, яка була розглянута раніше, використана для опису температурної залежності ентальпій утворення моноалканзаміщених вуглеводнів в межах різноманітних полуемпіричних методів (MINDO/3, MNDO, AM1 і PM3) квантової хімії. Проведено порівняльний аналіз методів опису температурної залежності ентальпій утворення вуглеводнів. Розроблена методика розрахунку ентальпій утворення монозаміщених вуглеводнів у широкому неперервному діапазоні температур. Середньоквадратична помилка опису експерименту менше ніж 1 ккал/моль.

SUMMARY

Model of description of influencing of deputies on enthalpy of formation hydrocarbons, which was considered earlier, used for description of temperature dependence of enthalpy of formation of monoalkansubstituted hydrocarbons in various semiempirical methods (MINDO/3, MNDO, AM1 and PM3) of quantum chemistry. The comparative analysis of methods of description of temperature dependence of enthalpy of formation hydrocarbons is conducted. Developed method of calculation enthalpy of formation of monosubstituted hydrocarbons in the wide continuous range of temperatures. It is shown that the root-means-square errors of description of experiment is less more than one kcal/mol.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Stull D.R., Westrum E.F.Jr., Sinke G.C. The chemical thermodynamics of organic compounds. N.-Y., John Wiley&Sons, 1969. – 536 p.
2. Татевский В.М. Строение молекул. – М.: Химия, 1977. – 512 с.
3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 535 с.
4. Bensen S.W. Thermochemical kinetics. N.-Y., John Wiley&Sons, 1976. – 498 p.
5. Высоцкий Ю.Б., Эйлазян Э.Г. К расчету энтальпий образования монозамещенных углеводородов // Теор. и эксперим. химия. 1991. – Т.27. – №5. – С.633-637.
6. Высоцкий Ю.Б., Эйлазян Э.Г. Эффекты заместителей в химической термодинамике. Энтальпии образования замещенных углеводородов // Журнал физической химии. 1992. – Т.66. – С. 2870-2875.
7. Рид Р., Праусниц Д., Дервуд Т., Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
8. Высоцкий Ю.Б., Эйлазян Э.Г. К оценке параметров многофакторных двухпараметрических нелинейных моделей химической термодинамики // Заводская лаборатория. 1993. – №1. – С.66-69.

Надійшла до редакції 23.05.2007 р.