

ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УГЛЕКИСЛЫХ  
ИМЕНИ Д.М.ЛИТВИНЕНКО  
АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ

На правах рукописи

ВЯЛЯН Эдуард Гайкович

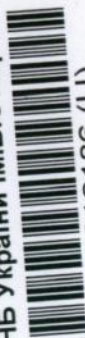
ТЕОРИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТОВ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

02.00.04 - "физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ  
на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

ДОНЕЦК - 1992

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00816186 (U)

Работа выполнена в Макеевском  
инженерно-строительном институте

Научные руководители: доктор химических наук,  
профессор Д.В.Высоцкий,  
доктор физико-матема-  
тических наук  
профессор М.М.Местечкин

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Ярым-Агаев Н.Д.  
доктор химических наук  
профессор Опейда И.А.

Ведущая организация - Харьковский государственный университет

Защита состоится "18" 11. \_\_\_\_\_ 1992 г.

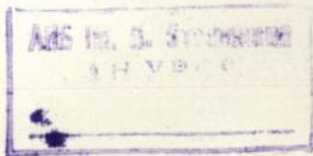
в \_\_\_\_\_ час. на заседании специализированного совета  
К 016.21.01 при Институте физико-органической химии и  
углевыми им. Д.М.Литвиненко АН Украины по адресу:  
340114, г. Донецк-114, ул. Р.Люксембург, 70

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института физико-органической химии и углевыми  
им. Д.М.Литвиненко АН Украины

Автореферат разослан "16" 10 \_\_\_\_\_ 1992 г.

Ученый секретарь специализированного  
совета, кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

А.Н. Шендрик



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. 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, относящихся к атомам, группам атомов и/или связям. Наличие взаимодействия между молекулярными фрагментами, на которые 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. Квантовохимический анализ внутримолекулярных взаимодействий фрагментов 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 квантовохимического расчета каждой из рассматриваемых замещенных молекул.

В этой связи представляет интерес, при сохранении преимуществ аддитивных методов, возможность учета взаимодействия фрагментов молекулы в рамках простой квантовохимической модели, что может быть достигнуто заменой сложного пространственного взаимодействия атомов молекулы локальным воздействием заместителя как целого по месту его присоединения.

Целью работы является создание простой в вычислительном отношении схемы расчета термодинамических молекулярных параметров, которая, сохраняя достоинства простейших аддитивных подходов, при минимуме эмпирических параметров квантовохимически учитывала бы взаимодействия между атомами различных молекулярных фрагментов, достигая химической точности описания тепловых эффектов и констант равновесия.

Научная новизна работы. Дано квантовохимическое обоснование и установлен вид регрессионных уравнений, связывающих термодинамические характеристики замещенных систем с параметрами электронной структуры незамещенных молекул. Получены оценки параметров многофакторных двухпараметрических нелинейных регрессий, описываю-

щих свойства возмущенных термодинамических систем. Разработана методика расчета температурной зависимости термодинамических свойств 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.

Практическая ценность работы. Полученные результаты позволяют углубить теоретические представления о взаимосвязи строения вещества и его свойств. Разработанная методика позволяет осуществлять практические расчеты термодинамических свойств замещенных органических соединений исходя из значений для соответствующих незамещенных углеводородов. Найденные количественные закономерности могут служить основой целенаправленного синтеза новых веществ с заданными свойствами, а также при оптимизации режимов химических технологических процессов. Разработанная методика расчета термодинамических характеристик может оказаться полезной при создании и функционировании автоматизированных информационно-логических систем, содержащих унифицированный фонд самосогласованных термодинамических данных и предназначенных для решения широкого круга научно-практических задач.

Апробация работы и публикации. Основные положения работы были представлены на VI Всесоюзной конференции "Термодинамика органических соединений" (Минск, 1990 г.); Всесоюзном координационном совещании по квантовой химии (Новосибирск, 1990 г.); Юбилейной сессии Украинского республиканского семинара по квантовой химии (Врусино, 1990 г.); IX Всесоюзной конференции "Химическая информатика" (Черноголовка, 1992 г.). По теме диссертации опубликовано 4 работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературных источников (158 названий). Она содержит 181 стр. машинописного текста, в том числе 2 рисунка и 33 таблицы.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

- I. Физическая модель, математический аппарат и исходная информация для расчета термодинамических характеристик замещенных углеводородов

При описании свойств органических соединений молекулу, как и

в случае аддитивных подходов, разбиваем на ряд фрагментов, каждому из которых приписываем инкремент. Учет взаимодействия между фрагментами осуществляем на основе квантовохимической модели, базирующейся на связанном варианте теории возмущений.

Введение в молекулу заместителя моделируем изменением лишь эффективной электроотрицательности замещаемого атома водорода, что отвечает следующей матричной добавке к одноэлектронной части гамильтониана

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

Здесь единственный отличный от нуля матричный элемент, отвечающий  $S$  - орбитали замещаемого атома водорода, равный  $A_R$ , характеризует заместитель, не зависит от замещаемого субстрата и места замещения. Рассматривая (1) как малое возмущение можно физико-химические характеристики замещенных молекул выразить через параметры электронной структуры незамещенных систем. Тогда, поправка к энергии молекулы во втором порядке теории возмущений выражается формулой, которая во всевалентных методах является аналогом формулы Коулсона и Лонге-Хиггинса:

$$E = E^0 + q_i \cdot A_R + \frac{1}{2} \pi_{ii} A_R^2 + \dots \quad (2)$$

где  $q_i$  - остаточные заряды,  $\pi_{ii}$  - самополяризуемости атом-атом замещаемого атома водорода. При этом энтальпию образования замещенной молекулы в  $k$ -ом порядке теории возмущений можно представить в виде

$$-\Delta H_f^{(k)} = -\Delta H_f^{(0)} + \sum_{\mu=1}^k A_R^\mu \cdot \chi_\mu + B_R \quad (3)$$

Здесь  $\Delta H_f^{(k)}$  и  $\Delta H_f^{(0)}$  - энтальпии образования соответственно замещенной и незамещенной молекул,  $A_R$  и  $B_R$  - константы заместителя,  $\chi_\mu$  параметры электронной структуры незамещенной молекул. Параметры  $\chi_1$  и  $\chi_2$  имеют смысл остаточных зарядов и полусамополяризуемостей атом-атом замещаемых атомов водорода. Формулу (3) можно рассматривать, как регрессионную зависимость, в которой  $-\Delta \Delta H_f$  - функция отклика,  $\chi_\mu$  - факторы,  $A_R$  и  $B_R$  - подлежащие оценке параметры. Если ограничиться рассмотрением наиболее простых случаев, то можно записать три регрессионные модели для расчета энтальпии образования (аддитивную, однофакторную и двухфакторную):

$$-\Delta H_f = -\Delta H_f^{(0)} + B_0 \quad (4)$$

$$-\Delta H_f = -\Delta H_f^{(0)} + A_1 \cdot q + B_1 \quad (5)$$

$$-\Delta H_f = -\Delta H_f^{(0)} + A_2 \cdot q + A_2^2 \cdot \rho + B_2 \quad (6)$$

Здесь индексы при А и В соответствуют порядку теории возмущений, а  $\rho = \frac{1}{2} \pi_{11}$

В главе 2 показано, что значения других термодинамических функций могут быть определены по регрессионным уравнениям с теми же факторами, что и значения энтальпии образования. Сформулированы условия, при выполнении которых различные термодинамические характеристики замещенных систем будут описываться инвариантными по форме линейными регрессионными уравнениями.

### I.I. Статистическая оценка параметров многофакторной двухпараметрической нелинейной регрессии

Рассмотрена задача оценки параметров регрессии вида

$$y = \sum_{\mu=1}^k \varphi_{\mu}(a) x_{\mu} + b \quad (7)$$

в предположении, что функции  $\varphi_{\mu}(a)$  непрерывны и дифференцируемы, погрешности измерения  $y_i (i=1, \dots, n)$  независимы и нормально распределены  $\mathcal{E}_i: N(0, \sigma^2)$ ,  $x_{\mu i}$  - не случайны и их значения известны. Получены точечные и интервальные оценки параметров регрессии (7).

Рассмотрены некоторые частные случаи, одним из которых является регрессия вида

$$y = a x_1 + a^2 x_2 + b \quad (8)$$

Для вычисления оценки  $a^*$  этой регрессии получено кубическое уравнение

$$2Q_{x_2 x_2} a^3 + 3Q_{x_1 x_2} a^2 + (Q_{x_1 x_1} - 2Q_{x_1 y}) a - Q_{x_1 y} = 0 \quad (9)$$

Формулы для оценок  $b^*$  и  $S_b^2$  имеют вид

$$b^* = \bar{y} - a^* \bar{x}_1 - a^{*2} \bar{x}_2, \text{ где } \bar{x}_{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{\mu i}, \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (10)$$

$$S_b^2 = \frac{1}{n} [Q_{x_1 x_1} a^{*4} + 2Q_{x_1 x_2} a^{*3} + (Q_{x_1 x_1} - 2Q_{x_1 y}) a^{*2} - 2Q_{x_1 y} a^* - Q_{yy}] \quad (11)$$

Выражения для  $S_a^2$ ,  $S_b^2$  и корреляционного отношения  $\theta$  записываются в следующей форме

$$S_a^2 = S_0^2 / (Q_{x_1 x_1} + 4Q_{x_1 x_2} a^{*2} + 4Q_{x_2 x_2} a^{*4}) \quad (12)$$

$$S_b^2 = (S_0^2 / n) \cdot (\sum x_{1i}^2 + 4a^{*2} \sum x_{2i}^2 + 4a^{*2} \sum x_{1i} x_{2i}) / (Q_{x_1 x_1} + 4a^{*2} Q_{x_2 x_2} + 4a^{*2} Q_{x_1 x_2})$$

$$\theta = [(Q_{x_1 x_1} a^{*4} + Q_{x_1 x_2} a^{*3} + Q_{x_2 x_2} a^{*2}) / Q_{yy}]^{1/2}, \text{ где } Q_{x_1 x_1} = \sum_{i=1}^n x_{1i}^2, - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{1i} \sum_{i=1}^n x_{2i}$$

Для оценки относительной погрешности расчетов по регрессионным уравнениям использован фактор раскогласования

$$\hat{\sigma} = \left[ \frac{\sum (y_i^p - \hat{y}_i^p)^2}{\sum (y_i^p)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot 100\% \quad (13)$$

### 1.2. Остаточные заряды, само- и взаимные поляризуемости атом-атом ряда углеводородов в методе МЧДП/З

Расчет в рамках метода МЧДП/З зарядового распределения, а следовательно и самополяризуемостей, на атомах ряда углеводородов производился самосогласованием по энергии с полной оптимизацией всех параметров по Давидону-Флетчеру-Пауэллу.

Расчеты само- и взаимных поляризуемостей атом-атом производились методом конечных возмущений, по специальной приставке к программе МЧДП/З для введения заданного диагонального возмущения в матрицу одноэлектронных интегралов.

Во всех рассмотренных случаях, несмотря на нарушение в методе МЧДП/З альтернативной симметрии, наблюдается альтернирование знаков  $\bar{\pi}_{ik}$  в зависимости от четности числа атомов, разделяющих атомы  $i$  и  $k$ . Показано, что убывание  $\bar{\pi}_{ik}$  по модулю может быть описано экспоненциальной зависимостью типа  $|\bar{\pi}_{ik}| = \theta e^{-\alpha n}$ , где  $n$  - число связей между атомами  $i$  и  $k$ .

### 2. Стандартная энтальпия образования замещенных углеводородов

Для апробации разработанной схемы были рассчитаны энтальпии образования замещенных соединений при температуре 298,15 К для 10 углеводородов и II заместителей. Значения зарядов на замещаемых атомах водорода и соответствующих самополяризуемостей рассмотренных систем приведены в табл. I. Там же представлены результаты описания энтальпии образования замещенных углеводородов по линейной модели (5) (расчет I) и двухфакторной нелинейной модели (6) (расчет II) для двух заместителей. Параметры  $A_k$ ,  $B_k$  регрессий (4)-(6), остаточная погрешность  $\hat{\sigma}$ , коэффициент корреляции  $R$  и фактор раскогласования  $\hat{\sigma}$  для каждого из рассмотренных заместителей приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, развиваемый подход одновременно охватывает различные классы углеводородов (алканы, алкены, алкины и ароматические углеводороды - всего 198 замещенных соединений) и позволяет с использованием всего лишь двух регрессионных параметров для каждого из заместителей достичь удовлетворительной точности описания эксперимента.

Таблица I

Энтальпии образования ( $-\Delta H_{f,298}$ , кДж/моль) замещенных углеводородов (состояние идеального газа)

Незамещенная молекула		$q \cdot 10^2$	$\rho \cdot 10^4$ моль кДж	X = H	X = NH <sub>2</sub>			X = tC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		
				Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.
Ацетилен		II, 12	3,635	-226,73	-177,4	-214,5	-	-136,3	-135,9	-136,4
Метил-	I	-2,52	4,379	-185,43	-213,9	-225,8	-	-113,2	-113,5	-
ацетилен	2	II, 42	3,617	"	-134,4	-172,4	-	-94,6	-94,2	-
Этилен		0,82	4,355	-52,30	-61,7	-53,9	-	24,4	24,6	29,0
Бутадиен	I	0,72	4,371	-110,16	-120,1	-110,4	-	-33,6	-33,3	-
	I'	1,05	4,345	"	-118,2	-110,4	-	-33,2	-32,9	-
	2	-1,97	4,635	"	-135,4	-101,5	-	-37,2	-36,8	-
Бензол		-0,73	4,436	-82,93	-101,1	-91,0	-86,9	-8,3	-8,1	-
Нафталин	I	-0,99	4,503	-150,96	-170,7	-151,4	-	-76,7	-76,4	-
	2	-0,63	4,446	"	-168,6	-156,1	-	-76,2	-76,0	-
Метан		-0,96	4,205	74,85	55,3	25,8	23,0	149,1	148,8	134,5
Этан		-2,54	4,407	84,68	56,1	48,6	46,0	156,9	156,7	154,5
Пропан	I	-2,29	4,405	103,85	76,7	70,7	72,4	176,4	176,2	174,3
	I'	-2,61	4,425	"	74,9	69,9	72,4	175,9	175,8	174,3
	2	-3,94	4,604	"	67,3	82,2	-	174,1	174,2	179,9
Бутан	I	-2,26	4,407	126,15	99,2	93,7	92,0	198,7	198,6	194,9
	I'	-2,58	4,428	"	97,4	93,0	92,0	198,3	198,1	194,9
	2	-4,06	4,628	"	88,9	106,9	104,2	196,3	196,4	199,2

Таблица 2

Параметры регрессионных зависимостей изменения энтальпий образования углеводородов при замещении от зарядов и самополяризуемостей замещаемого атома водорода (состояние идеального газа) при  $T=298,15\text{ K}$

X	n	Аддитивная схема			Однофакторная регрессия					Двухфакторная регрессия				
		$B_0$	$S_0$	$\hat{\sigma}$	$A_1$	$B_1$	$S_1$	$\hat{\sigma}$	R	$A_2$	$B_2$	$S_2$	$\hat{\sigma}$	R
		кДж моль	кДж моль	%	кДж моль	кДж моль	кДж моль	%		кДж моль	кДж моль	кДж моль	%	
$\text{NH}_2$	7	-27,95	10,9	13,1	570,0	-14,06	9,6	11,6	0,47	1281,7	-727,48	2,5	3,0	0,97
$\text{C}_2\text{H}_7$	9	74,10	6,8	4,1	133,8	75,57	3,3	2,0	0,87	150,3	65,86	3,2	1,9	0,88
$\text{C}_3\text{H}_7$	13	68,79	7,0	4,9	131,4	70,12	5,0	3,5	0,70	153,8	59,97	4,9	3,4	0,72
$\text{C}_2\text{H}_5$	14	48,50	6,8	4,1	102,3	48,63	4,7	3,5	0,72	113,3	43,08	4,6	3,4	0,74
$\text{CH}_3$	17	29,23	6,9	5,6	108,0	29,36	5,0	4,0	0,69	122,3	22,86	4,9	4,0	0,71
F	5	183,16	8,7	3,4	499,6	195,26	7,0	2,8	0,59	1118,7	-347,38	0,6	0,25	0,997
Cl	9	27,56	7,4	5,9	-347,7	19,76	5,5	4,4	0,67	-343,0	-32,54	5,1	4,1	0,73
Br	9	-16,81	6,3	6,5	-392,3	-25,61	2,9	3,0	0,89	-357,2	-81,67	2,3	2,4	0,93
I	5	-72,91	5,9	7,1	-525,1	-85,63	2,5	3,2	0,91	-457,8	-177,39	1,6	2,1	0,96
CN	7	-137,47	7,1	3,9	-132,1	-137,50	3,3	1,8	0,89	-124,4	-144,19	3,2	1,7	0,89
$\text{NO}_2$	7	23,94	8,3	6,1	-1131,9	-8,85	2,2	1,6	0,96	-633,3	-173,79	1,9	1,4	0,97

Так, остаточная погрешность расчета энтальпии образования рассмотренных замещенных углеводородов составляет для аддитивной схемы 7,4 кДж/моль, для однофакторной регрессии 5,0 кДж/моль, а для двухфакторной 3,9 кДж/моль. Отметим, что в отличие от простой аддитивной схемы, которая в принципе не может описать изменение энтальпии образования при замещении в различные положения одного и того же соединения, учет зарядов (и самополяризуемостей) позволяет решать эту задачу, естественно, в пределах погрешности подхода.

При описании энтальпий образования ди- и полизамещенных углеводородов вклады нескольких заместителей в первом приближении рассматривались аддитивно в пренебрежении их взаимодействием. Результаты такого расчета демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментом. Развиваемый подход может быть применен и при описании термодинамических характеристик фазовых переходов, что было проверено на примере расчета энтальпии парообразования замещенных углеводородов. Установлено, что в этом случае ошибка описания экспериментальных данных составляет менее 4 кДж/моль.

Для учета зависимости энтальпии образования замещенного соединения от температуры в регрессиях (4)–(6) коэффициенты  $A_K$  и  $B_K$  рассматриваются как функции температуры, явный вид которых устанавливается путем аппроксимации степенными полиномами наилучшего среднеквадратичного приближения. Предложенная методика была реализована для исследуемых углеводородов на примере четырех заместителей:

$NH_2, C_2H_5, CH_3, NO_2$ . В качестве узлов аппроксимации функций  $A_K(T)$  и  $B_K(T)$  полиномами третьей степени были выбраны значения температуры 298, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 К. Установлено, что статистические характеристики регрессионных зависимостей в исследуемом диапазоне являются монотонными функциями температуры и демонстрируют улучшение качества регрессий с повышением температуры от 298 до 1000 К. Аналогичная методика была реализована и при описании температурной зависимости других термодинамических свойств замещенных углеводородов.

### 3. Стандартная теплоемкость замещенных углеводородов

Оценка параметров и расчеты теплоемкостей замещенных углеводородов по регрессионным моделям проводились без учета каких-либо поправок на основе экспериментальных данных для тех же углеводородов и заместителей, для которых были получены энтальпии образования. Результаты расчетов теплоемкостей замещенных углеводородов при температуре 298 К и статистические параметры регрессий представ-

Таблица 3

Теплоемкость замещенных углеводородов (Ср, Дж/моль К,  
состояние идеального газа) при  $T = 298,15 \text{ К}$

Незамещенная молекула	X = H			X = NH <sub>2</sub>			X = iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			X = CH <sub>3</sub>		
	Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II
Ацетилен	43,93	94,63	93,77	-	107,13	106,80	104,68	61,74	61,30	60,66		
Метил- ацетилен	I 60,66	82,36	81,26	-	129,98	128,16	-	83,89	82,35	81,42		
	2 60,66	112,01	111,12	-	123,74	123,39	-	78,36	77,92	77,94		
Этилен	43,55	72,35	73,67	-	111,37	113,09	118,61	65,45	66,19	63,89		
Бутадиен	I 79,53	108,12	109,59	-	147,40	149,31	-	101,48	102,33	103,34		
	I' 79,53	108,82	110,18	-	147,25	149,04	-	101,35	102,13	103,34		
	2 79,53	102,40	105,58	-	148,61	152,58	-	102,55	104,67	104,60		
Бензол	81,67	107,17	108,40	108,40	150,18	151,65	151,71	104,19	104,74	103,63		
Нафталин	I 132,54	157,50	159,52	-	201,18	203,68	-	155,17	156,38	159,53		
	2 132,54	158,26	159,73	-	201,02	202,81	-	155,02	155,79	155,60		
Метан	35,73	60,74	58,35	50,08	104,35	100,93	96,81	58,34	55,80	52,63		
Этан	52,63	74,28	73,59	72,63	121,96	120,68	118,78	75,87	74,67	73,51		
Пропан	I 73,51	96,69	95,17	95,77	142,72	141,70	144,18	96,65	95,61	97,44		
	I' 73,51	95,01	94,54	95,77	142,87	141,87	144,18	96,77	95,75	97,44		
	2 73,51	92,19	93,27	-	143,46	144,45	140,54	97,30	97,52	96,81		
Бутан	I 97,44	119,69	119,23	118,53	166,64	165,71	165,97	120,57	119,58	120,20		
	I' 97,44	119,01	118,60	118,53	166,79	165,88	165,97	120,70	119,73	120,20		
	2 97,44	115,86	117,19	117,11	167,45	168,76	165,97	121,28	121,70	118,78		

Таблица 4

Параметры регрессионных зависимостей изменения теплоемкости углеводородов при замещении от зарядов и самополяризуемостей замещаемого атома водорода (состояние идеального газа,  $T = 298,15 \text{ K}$ )

Заместитель X	n	Аддитивная схема			Однофакторная регрессия					Двухфакторная регрессия					
		$V_0^C$	$S_0$	$\hat{\sigma}$	$AC_1$	$BC_1$	$S_1$	$\hat{\sigma}$	R	$AC_2$	$CC_2 \cdot 10^{-6}$	$BC_2$	$S_2$	$\hat{\sigma}$	R
		Дж мольК	Дж моль К	%	Дж моль К	Дж мольК	Дж моль К	%		Дж моль К	Дж <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> К	Дж моль К	Дж моль К	%	
$NH_2$	7	21,870	2,37	2,09	212,7	27,06	1,07	1,02	0,87	295,6	148,957	-37,18	0,69	0,65	0,95
$C_3H_7$	10	68,597	3,69	2,44	-44,8	68,19	2,94	2,05	0,54	75,1	200,004	-18,19	2,71	1,88	0,63
$C_3H_7$	13	69,404	3,58	2,23	-32,7	69,42	3,03	1,97	0,47	129,3	264,866	-45,37	2,51	1,63	0,68
$C_2H_5$	14	45,509	4,06	3,03	-59,8	45,23	2,65	2,05	0,74	52,5	186,129	-35,29	2,33	1,80	0,80
$CH_3$	17	22,276	2,59	2,37	-39,7	22,23	1,80	1,70	0,70	37,5	126,735	-32,87	1,49	1,41	0,81
F	5	9,180	2,29	2,53	142,0	12,62	1,45	1,79	0,71	242,0	205,496	-76,52	0,86	1,07	0,91
Cl	9	11,562	2,15	2,24	6,7	11,71	2,02	2,24	0,05	95,2	186,300	-69,30	1,71	1,90	0,53
Br	9	13,156	1,58	1,62	-15,6	12,81	1,47	1,60	0,15	60,4	159,984	-56,76	1,14	1,24	0,64
I	5	16,334	2,05	2,08	88,7	18,48	1,59	1,81	0,50	195,8	220,012	-76,95	0,99	1,13	0,84
CN	6	22,991	2,62	2,64	-8,0	22,84	2,39	2,64	0,05	39,6	126,973	-32,62	2,29	2,53	0,29
$NO_2$	7	27,387	1,20	1,01	41,5	28,59	1,07	0,98	0,27	413,1	290,194	-90,42	1,02	0,93	0,40

лены в табл. 3 и 4. Стандартное отклонение при описании теплоемкости всех рассмотренных замещенных соединений составляет для аддитивной схемы 2,89 Дж/моль·К, для однофакторной регрессии 2,19 Дж/моль·К, для двухфакторной - 1,87 Дж/моль·К.

Для выявления факторов, оказывающих влияние на изменение изобарной теплоемкости вещества при замещении, получено следующее выражение

$$\Delta C_p = (m-n) \frac{R}{2} + \sum_{i=1}^{3(N-N_0)} C_{v_i} - \sum_{j=1}^{m-n} C_{v_j} + C_{v_{MR}} - C_{v_{MH}} \quad (14)$$

где  $N$  и  $N_0$  - числа атомов в замещенной и незамещенной молекулах соответственно;  $C_{v_{MR}}$  и  $C_{v_{MH}}$  - теплоемкости, соответствующие колебательным частотам связей остов-заместитель и остов-водород,  $m$  и  $n$  - числа волчков в замещенной и незамещенной молекулах.

Установлено, что для корректного расчета  $C_p$  необходимо ввести в регрессионные уравнения поправки, связанные с учетом влияния на теплоемкости замещенных соединений таких факторов, как изменение числа волчков и изменение высот потенциальных барьеров заторможенного вращения.

#### 4. Абсолютная энтропия замещенных углеводородов

Регрессионные уравнения, списывающие изменения энтропии при замещении, были получены исходя из соответствующих регрессионных моделей для энтальпии образования на основе дифференциальных соотношений феноменологической термодинамики.

Результаты расчетов энтропии замещенных углеводородов при температуре 298 К по регрессионным моделям представлены в табл. 5, а статистические характеристики этих моделей в табл. 6. Стандартные отклонения 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.

Как и в случае теплоемкости для выявления факторов, оказывающих влияние на изменение энтропии  $\Delta S$  углеводородов при замещении, было получено выражение

$$\Delta S = \frac{3}{2} R \ln \left( 1 + \frac{M_R - 1}{M_0} \right) + \frac{1}{2} R \ln \frac{D}{D_0} - R \ln \frac{G/M}{G_0/M_0} + \frac{1}{2} R \ln \prod_{k=1}^{m-n} I_{rk} + \quad (15)$$

$$+ (m-n) \cdot C + \sum_{i=1}^{3(N-N_0)} S_{v_i} - \sum_{r=1}^{m-n} S_{v_r} + S_{v_{MR}} - S_{v_{MH}} - \sum_{k=1}^{m-n} (S_{v_{rk}} - S_{v_{kr}})$$

Таблица 5

Абсолютная энтропия ( $S_{298}$ , Дж/моль К) замещенных углеводородов  
(состояние идеального газа)

Незамещенная молекула		X = H			X = NH <sub>2</sub>			X = iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			X = CH <sub>3</sub>		
		Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II	Эксп.	Расч. I	Расч. II
Ацетилен		200,83	286,14	290,35	-	322,22	322,49	318,95	244,95	244,88	248,11		
Метил-ацетилен	I	248,11	299,41	304,75	-	357,31	358,72	-	287,64	287,43	290,83		
	2	"-	334,17	338,48	-	369,77	370,04	-	292,33	292,26	283,30		
Этилен		219,45	279,08	272,65	-	331,63	330,30	333,47	260,10	260,21	266,94		
Бутадиен	I	278,74	338,12	330,96	-	390,83	369,35	-	319,36	319,48	319,66		
	I'	"-	338,94	332,32	-	391,13	369,74	-	319,47	319,58	319,66		
	2	"-	331,41	315,95	-	388,43	365,35	-	318,45	318,75	315,64		
Бензол		269,20	324,96	318,96	319,16	379,99	378,86	388,57	309,33	309,41	320,66		
Нафталин	I	335,64	390,76	380,92	-	446,20	444,27	-	375,69	375,85	377,44		
	2	"-	391,66	384,49	-	446,53	445,14	-	375,81	375,91	380,03		
Метан		186,27	241,46	253,09	242,59	296,86	299,51	294,64	226,33	225,98	229,49		
Этан		229,49	280,75	284,11	284,85	338,67	339,66	343,59	269,02	268,85	269,91		
Пропан	I	269,91	321,79	324,33	324,18	379,31	380,11	380,54	309,52	309,38	310,12		
	I'	"-	320,99	323,31	324,18	379,02	379,80	380,54	309,41	309,27	310,12		
	2	"-	317,67	312,41	-	377,84	377,07	365,77	308,96	308,99	294,64		
Бутан	I	310,12	362,07	364,30	363,00	419,55	420,27	419,99	349,74	349,60	348,95		
	I'	"-	361,27	363,29	363,00	419,26	419,96	419,99	349,63	349,50	348,95		
	2	"-	357,58	351,10	351,04	417,94	416,92	414,05	349,13	349,19	343,59		

Таблица 6

Параметры регрессионных зависимостей изменения энтропии углеводородов при замещении от зарядов и самополяризуемостей замещаемого атома водорода при  $T = 296,15 \text{ K}$

X	n	Аддитивная схема			Однофакторная регрессия					Двухфакторная регрессия					
		$B_0$	$S_0$	$\hat{\sigma}$	$A_1^S$	$B_1^S$	$S_0$	$\hat{\sigma}$	R	$A_2^S$	$C_2^S \cdot 10^{-6}$	$B_2^S$	$S_0$	$\hat{\sigma}$	R
		Дж мольК	Дж моль К	%	Дж моль К	Дж моль К	Дж моль К	%		Дж моль К	Дж <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> К	Дж моль К	Дж моль К	%	
$\text{NH}_2$	7	51,51	4,97	1,38	249,3	57,59	4,02	1,20	0,49	-154,0	-724,66	370,08	0,66	0,20	0,99
$\text{C}_2\text{H}_7$	10	110,64	6,83	1,71	89,4	111,4	5,26	1,39	0,58	-3,4	-154,93	178,36	5,19	1,37	0,60
$\text{C}_3\text{H}_7$	13	120,93	5,68	1,42	55,7	120,90	4,94	1,24	0,49	239,2	300,15	-9,18	4,54	1,14	0,60
$\text{C}_2\text{H}_5$	14	81,36	5,83	1,57	67,9	81,44	4,57	1,28	0,58	153,0	140,96	20,46	4,47	1,25	0,61
$\text{CH}_3$	17	40,34	6,03	1,85	33,6	40,36	5,66	1,79	0,25	44,2	17,48	32,78	5,66	1,79	0,25
F	5	31,94	5,48	1,67	319,7	39,69	3,65	1,24	0,67	7,8	-641,39	317,90	0,48	0,17	0,99
Cl	9	45,90	4,78	1,41	23,2	46,42	4,50	1,40	0,07	-164,5	-396,28	218,31	3,88	1,21	0,51
Br	9	57,42	4,72	1,34	21,9	57,91	4,44	1,34	0,07	-186,7	-439,27	248,93	3,65	1,10	0,57
I	5	63,71	5,16	1,42	292,7	70,79	3,51	1,08	0,65	-8,2	-618,58	339,11	0,40	0,12	0,99
CN	6	52,98	5,01	1,48	120,5	55,44	4,19	1,36	0,40	-172,7	-781,57	396,65	0,51	0,17	0,98
$\text{NO}_2$	7	82,44	4,97	1,26	612,6	100,2	1,49	0,41	0,95	-729,9	-1048,3	530,11	0,90	0,25	0,98

где  $M_R$  и  $M_0$  - молекулярные массы заместителя и незамещенной молекулы,  $D = I_r \cdot I_y \cdot I_z$  - произведение трех главных моментов инерции молекулы,  $\sigma$  - число симметрии молекулы,  $I_r$  - приведенный момент инерции волчка,  $S_{kr}$  - энтропия заторможенного вращения,  $\eta$  - число, характеризующее оптическую изомерию молекулы. Учет поправки на изменение числа симметрии молекулы производился одновременно с учетом поправки на оптическую изомерию путем введения в регрессионные модели дополнительного слагаемого для каждого элемента выборки  $\Delta S_{\sigma\eta} = R \ln(\sigma\eta_0/\sigma\eta)$ . Результаты расчетов по моделям с учетом этой поправки показали 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. В целом остаточная погрешность однофакторной и двухфакторной моделей с введением поправки (15) уменьшилась почти вдвое.

#### Б. Стандартная энергия Гиббса образования и константа равновесия замещенных углеводородов

Коэффициенты регрессионных уравнений, описывающих энергию Гиббса образования замещенных углеводородов, определялись на основе уравнения Гиббса-Гельмгольца, связывающего  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta S_f^\circ$  и  $\Delta G_f^\circ$ . При этом стандартная энтропия образования  $\Delta S_f^\circ$  вычислялась по уравнению

$$\Delta S_f^\circ = S - \sum_{\nu} \lambda_j S_j \quad (16)$$

где  $\lambda_j$  - стехиометрический множитель,  $S_j$  - энтропия элемента, а суммирование производится по всем элементам, входящим в состав соединения.

Регрессионные коэффициенты для  $\Delta G_f^\circ$  выражаются через соответствующие коэффициенты регрессионных моделей для энтальпии образования и энтропии. Учет поправки на симметрию и оптическую изомерию осуществляется введением в регрессионные модели для  $\Delta G_f^\circ$  слагаемого  $T \Delta S_{\sigma\eta}$ . Результаты расчетов показали, что при температуре 298 К погрешность вычисления энергии Гиббса образования определяется в основном погрешностью расчета энтальпии образования.

Коэффициенты регрессионных уравнений для описания логарифма константы равновесия реакций образования замещенных углеводородов получены на основе соотношения, связывающего  $\lg K_p$  с  $\Delta G_f^\circ$ , и значений соответствующих регрессионных коэффициентов для  $\Delta G_f^\circ$ .

Учет поправки на симметрию и оптическую изомерию осуществляется введением в регрессионные модели для  $\lg K_p$  слагаемого  $-\Delta S_{\sigma_7}/R \cdot 10$ .

## ВЫВОДЫ

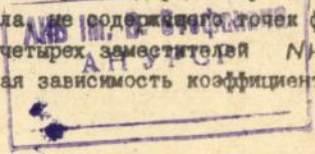
1. На основе аддитивного подхода с использованием квантово-химической теории возмущений разработана достаточно простая в вычислительном отношении методика расчета влияния функциональных групп на термодинамические характеристики углеводородов. Установлено, что изменение термодинамических свойств соединения при замещении связано с параметрами электронной структуры незамещенной молекулы - остаточным зарядом и самополяризуемостью атом-атом замещаемого атома водорода. Таким образом обоснована возможность применения в химической термодинамике наряду с аддитивными схемами и аддитивно-мультипликативных схем, в которых кроме аддитивных вкладов учитываются компоненты с попарным произведением параметров фрагментов молекулы.

2. Для реализации развиваемого подхода проведено исследование многофакторной нелинейной двухпараметрической регрессии. Получены точечные и интервальные оценки параметров.

3. Применимость разработанной методики проиллюстрирована на примере десяти углеводородов различных классов (алканы, алкены, алкины и ароматические углеводороды) и одиннадцати заместителей различной природы. Рассчитаны основные термодинамические характеристики замещенных органических соединений: энтальпия образования, абсолютная энтропия, изобарная теплоемкость, энергия Гиббса образования, константа равновесия реакции образования. Получено количественное согласие с имеющимися экспериментальными данными (остаточная погрешность расчета по двухфакторной модели:  $S_o(\Delta H_f) = 3,9$  кДж/моль,  $S_o(S_{\sigma_7}) = 2,0$  Дж/моль·К,  $S_o(C_p) = 1,9$  Дж/моль·К,  $S_o(\Delta G_f) = 3,9$  кДж/моль,  $S_o(\lg K_p) = 0,69$ ).

4. На примере расчета энтальпии образования алканов показана возможность применения развиваемого подхода к описанию термодинамических свойств ди- и полизамещенных углеводородов, а также к описанию влияния замещения на термодинамические характеристики фазовых переходов.

5. Установлено, что регрессионные модели адекватно описывают термодинамические свойства замещенных углеводородов при любой температуре из некоторого интервала, не содержащего точек фазовых переходов изучаемых веществ. Для четырех заместителей  $NH_2$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_3$ ,  $NO_2$  температурная зависимость коэффициентов ре-



грессионных уравнений, описывающих энтальпию образования, абсолютную энтропию и изобарную теплоемкость, получена путем аппроксимации полиномами наилучшего среднеквадратичного приближения по значениям в девяти узловых точках в интервале 298-1000 К.

6. Исследована возможность улучшения адекватности моделей, описывающих энтропию и теплоемкость замещенных углеводородов, путем введения соответствующих поправок, величины которых рассчитываются методами статистической механики. Энтропии, энергии образования Гиббса и константы равновесия реакций образования замещенных углеводородов рассчитаны также и с учетом поправок на симметрию и оптическую изомерию.

Основные публикации по теме диссертационной работы:

1. Высоцкий Ю.В., Эйлазян Э.Г., Балабанов Е.Ю. Влияние заместителей на энтальпию образования углеводородов. // УІ Всесоюзная конференция "Термодинамика органических соединений": Тез. докл. - Минск. изд. ВГУ 1990, с. 253.
2. Высоцкий Ю.В., Эйлазян Э.Г. К расчету энтальпий образования монозамещенных углеводородов. / Теорет. и эксперим. химия. - 1991 - 27, № 5 (633-637).
3. Высоцкий Ю.В., Эйлазян Э.Г. Многофакторные двухпараметрические нелинейные модели в химической термодинамике. // ІХ Всесоюзная конференция "Химическая информатика". Тез. докл. - Черногоровка, 1992 - с. 293.
4. Балабанов Е.Ю., Высоцкий Ю.В., Эйлазян Э.Г., Гутыря Л.С. Электронная структура, само- и взаимные поляризуемости атом-атом углеводородов в методе МЧДП/3 - Донецк, 1992 - 10 с. - Деп. в ВИНИТИ. 25.02.92 № 227.

Подписано в печать 08.10.92 г.

Формат 60x84/16. Бумага тапогр. Офсетная печать.

Усл. п.л. 1,0. Заказ 995. 100 экз. Бесплатно

Р-т ИП ПН Украины. 340748, г. Донецк, ул. Университетская, 77

469345

АВ 25.769

Бесплатно.

Всего страниц 100. Цена 100 руб. Выходит 100 экз. Издательство "Ленинградское отделение ЦИОЛПИ". Ленинград, ул. Урицкого, 20.