

9. ChemSpider. Режим доступа: <http://www.chemspider.com/>

Компьютерное прогнозирование теплоемкости алканов

Авторы: Самсонок Е.А., Тулегенова М.М.

Научные руководители: Важев В.В., Губенко М.А.

Костанайский государственный педагогический институт

При расчетах тепловых устройств очень важным моментом является определение количества теплоты, участвующего в процессах. Точное его определение обеспечивает правильную оценку работы аппарата с технической и экономической точки зрения.

Сообщение телу теплоты вызывает изменение его состояния и в общем случае сопровождается изменением температуры. Было замечено, что для нагрева до одной и той же температуры двух различных тел одинаковой массы и в одинаковых условиях требуется различное количество теплоты. Следовательно, существует какое-то свойство тела, определяющее изменение его температуры в процессе подвода или отвода теплоты. Это свойство называют теплоемкостью тела.

Теплоемкость – физическая величина, определяющая отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры dT : $C = \frac{\delta Q}{dT}$ (единица измерения теплоемкости в системе СИ– Дж/К).

Практическое значение исследования теплоемкости важно для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства, а также для выбора оптимальных теплоносителей. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур – от предельно низких до высоких – является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Особо следует подчеркнуть роль теплоемкости в структурных исследованиях индивидуальных веществ в конденсированном состоянии и растворов. В биохимии политермические измерения теплоемкости дают информацию о структурных переходах в белках.

Экспериментальное определение теплоемкости осуществляется с помощью дорогостоящих калориметрических методов, а экспериментальные данные разбросаны по трудно доступной литературе, причем эти данные в различных источниках часто сильно отличаются. Поэтому особое внимание в последние годы уделяется развитию расчетных методов определения различных свойств веществ, позволяющих обойти экспериментальные проблемы. Наиболее признанным является метод QSPR (Quantitative Structure– Property Relationships), связывающий дескрипторы молекулярной структуры со свойствами химического соединения.[1–5]

Нами было выполнено моделирование изобарной теплоемкости алканов с использованием дескрипторов, генерируемых программой Dragon.

Всего Dragon предлагает 3224 молекулярных дескриптора, которые разделены на 22 логических блока: constitutional descriptors (48), topological descriptors (119), walk and path counts (47), connectivity indices (33), information indices (47), 2D autocorrelations (96), edge adjacency indices (107), Burden eigenvalue descriptors (64), topological charge indices (21), и др.

Для моделирования нами было отобрано 169 веществ, из которых 14 входили в тренировочную выборку, остальные 155 – в контрольную.

Из множества дескрипторов, генерируемых программой Dragon, были избраны индексы связности (connectivity indices). Для данного набора алканов из 33 предлагаемых дескрипторов были отобраны дескрипторы с коэффициентом взаимной корреляции не более 0,9, таковых оказалось 7.

Экспериментальные значения мы брали из следующих источников: NIST Chemistry WebBook [6], Yaws C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds [7]. Большой приоритет следует отдать базе [6], однако данных о C_p алканов в газовой фазе в ней содержится не так много. Наибольшее количество данных содержится в справочнике [7], поэтому он послужил основным источником экспериментальных данных для нашей работы.

Для построения корреляционных моделей между теплоемкостью и дескрипторами использовался аддитивный метод, описанный в учебнике [8].

На рис. 1 показан график, полученный по результатам тренировочной выборки.

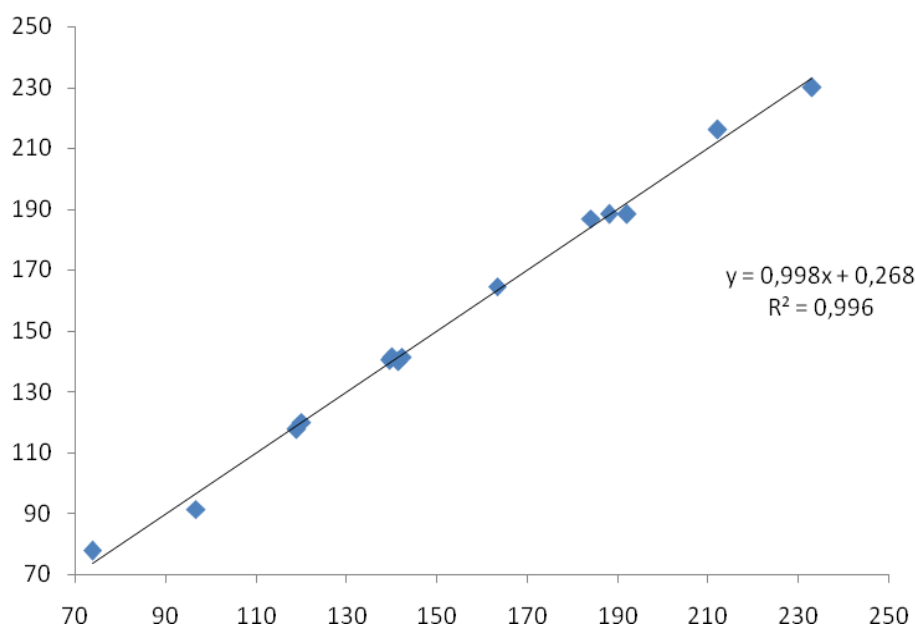


Рисунок 1– Корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными значениями изобарной теплоемкости C_p алканов

На рис. 2 представлен график, полученный по результатам контрольной выборки.

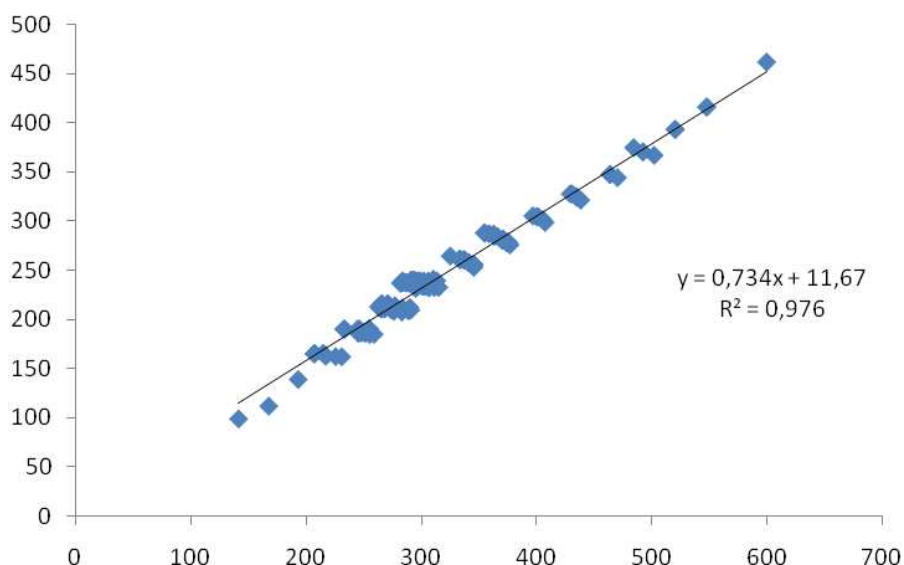


Рисунок 2 – Корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными значениями изобарной теплоемкости C_p алканов

Рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что наши расчетные данные близки по значению к экспериментальным, величины которых были взяты из справочников.

Для некоторых веществ, например, таких как hexadecane и 3-methylnonadecane справочные данные, взятые из базы [7] оказались явно ошибочными. Для подтверждения мы воспользовались еще одной базой данных – [9]. В различных источниках данные изобарной теплоемкости алканов сильно отличаются. Из этого можно сделать вывод, что методом прогнозирования можно находить ошибки и корректировать справочные данные.

Статистические показатели соответствующих корреляционных зависимостей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями изобарной теплоемкости алканов

Показатели корреляции	Тренировочная выборка	Контрольная Выборка
R^2	0,9962	0,9764
s	2,88	11,7515

В таблице 2 приведена часть результатов прогнозирования теплоемкости веществ, взятых для контрольной выборки.

Таблица 2 – Экспериментальные и расчетные значения изобарной теплоемкости алканов

Название вещества	CAS-номер	Ср (г) эксп	Ср (г) расч	Δ
2,4-dimethylpentane	108-08-7	214.24	165.20	49.04
3-ethylpentane	617-78-7	215.74	163.99	51.75
3,3-dimethylpentane	562-49-2	206.79	164.82	41.97
2-methylheptane	592-27-8	247.85	186.12	61.73
butane	106-97-8	140.84	98.56	42.28
2,2-dimethylpentane	590-35-2	206.54	164.78	41.76
3-methylheptane	589-81-1	244.99	185.49	59.50
3,4-dimethylhexane	583-48-2	245.74	186.55	59.19
hexane	110-54-3	192.63	138.67	53.96
2,2,4-trimethylpentane	540-84-1	232.22	189.93	42.29
2,2,4,4-tetramethylpentane	1070-87-7	265.29	216.00	49.29
neopentane	463-82-1	166.98	111.58	55.40
2-methylhexane	591-76-4	216.53	162.27	54.26
2,3,4-trimethylpentane	565-75-3	233.01	189.95	43.06
2,4,5-trimethylheptane	20278-84-6	293.52	236.49	57.03
2,2,3-trimethylheptane	52896-92-1	294.97	236.75	58.22
2,2-dimethylhexane	590-73-8	253.22	186.79	66.43
2,5,5-trimethylheptane	1189-99-7	288.82	236.82	52.00
2,3,3,4-tetramethylhexane	52897-10-6	305.67	238.78	66.89
2,3,4-trimethylhexane	921-47-1	271.49	212.24	59.25
2,4,6-trimethylheptane	2613-61-8	282.24	236.88	45.36
2,3,6-trimethylheptane	4032-93-3	292.90	236.62	56.28

Полученные нами результаты свидетельствуют об эффективности индексов связности как дескрипторов структуры алканов при прогнозировании молярной теплоемкости даже при небольшой тренировочной выборке. Показано, что прогнозирование может быть использовано для выявления недостоверных значений в справочных данных.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren B., Xu Y. A novel topological index for QSPR/QSAR study of organic compounds // *Acta Chimica Sinica* – 1999. – Vol.57. № 6. – P. 563–571.
2. A.A., Palyulin V.A., Zefirov A.N., Zefirov N.S. Fragment Descriptors in QSPR: Application to Heat Capacity Calculation // *Russian Journal of Organic Chemistry* – 2004. – Vol. 40. № 5. – P. 644–649.

3. Habibi–Yangjeh A., Esmailian M. Prediction partial molar heat capacity at infinite dilution for aqueous solutions of various polar aromatic compounds over a wide range of conditions using artificial neural networks // Bull. Korean Chem. Soc. – 2007. – Vol. 28. № 9. – P. 1477.

4. Ivanciuc O., Ivanciuc T., Cabrol–Bass D., Balaban A.T. Optimum Structural Descriptors Derived from the Ivanciuc–Balaban Operator // Internet Electronic Journal of Molecular Design – 2002. – Vol. 1. № 6, – P. 319–331.

5. Adams N., Clauss J., Meunier M., Schubert U.S. Predicting thermochemical parameters of oxygen–containing heterocycles using simple QSPR models // Molecular Simulation – 2006. – Vol. 32. № 2. – P. 125–134.

6. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 – November 1998 Release. – Режим доступа <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

7. Yaws C.L. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds // Ed. Carl L. Yaws New York: Norwich. – 2003. – 779 p.

8. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН–Пресс, 2005.– 536 с.

9. Chemeo– High Quality Chemical Properties. – Режим доступа: <http://chemeo.com/>

Нитраттарды анықтауға ЭКОТЕСТ–2000 анализаторын қолдану

Автор: Ибраева Ұ.М.,

Ғылыми жетекшісі: Жұмағалиева Б.М. . х.ғ.к., доцент

Қостанай мемлекеттік педагогикалық институты

Өсімдіктер мен жан–жануарлар тіршілігіндегі азоттың маңызы екідайлы. Бір жағынан өсімдіктердің өсуіне қажетті негізгі қоректік элементтердің бірі:

- ол белоктың, хлорофилдің, көптеген ферменттердің құрамына кіреді;

- азот жетіспеген жағдайда өсімдіктердің өсуі өте жай, гүлденуі нашар болады.

- дәнді дақылдар мен жеміс ағаштарының да солуы байқалады.

Екінші жағынан көкөністердегі нитраттардың артық мөлшері оның сапасына ғана әсер етіп қоймай, сонымен қатар улануға әкеліп соқтырады.

Нитрат – ион табиғи сулардың ішіндегі ең көп тараған токсикологиялық компоненттердің бірі, алдымен су өсімдіктерінің өсуіне ықпалын тигізеді, содан соң оларды әлсіретеді. Бұл үрдістер су құрамындағы оттекті азайтады, нәтижесінде су ішіндегі өмір сүретін тірі ағзалардың жойылуына әкеліп соқтырады. Осы аталған жағдайлардың өзі бұл мәселені зерттеудің **өте маңызды** және әрқашан **өзекті** екендігін көрсетеді.