

# CHEMICAL SCIENCES

УДК 536.632

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕНТРОПІЇ КОНДЕНСОВАНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ СЕРЕДНІХ МОЛЬНИХ ОБ'ЄМІВ ЕЛЕМЕНТІВ

**Козуб Павло Анатолійович**

к.т.н., доцент

Харківський національний університет радіоелектроніки

**Мірошніченко Наталія Миколаївна**

к.т.н., науковий співробітник

Швейцарський федеральний технологічний інститут в Лозанні

Лозанна, Швейцарія

**Лук'янова Вікторія Анатоліївна**

к.пед.н., доцент

Харківський національний університет радіоелектроніки

**Сирова Ганна Олегівна**

д.фарм.н., професор

Харківський національний медичний університет

**Козуб Світлана Миколаївна**

к.т.н., доцент

Харківський національний медичний університет

**Мартинюк Микола Михайлович**

старший викладач

Харківський національний університет радіоелектроніки

м. Харків, Україна

**Анотація:** Більш докладні дослідження залежності ентропії від середніх мольних об'ємів хімічних сполук дозволили створити математичну модель ентропії хімічних сполук для максимально широкого діапазону температур з використанням середніх мольних об'ємів сполук та кількості атомів формульної одиниці. Встановлено, що розмір сполуки (кількість атомів формульної одиниці) має не менше значення ніж її середній мольний об'єм. Показано, що

запропонована математична модель дозволяє розраховувати ентропію сполуки з середньою точністю до 12 Дж/(мольК).

**Ключові слова:** середній молярний об'єм, ентропія, температурна залежність.

Як було показано раніше [1,2] оцінка термодинамічних параметрів речовин можлива на основі об'ємно-базованої термодинаміки. Причому використання молекулярних об'ємів речовин для прогнозування їх термодинамічних параметрів [3] дозволяє отримати оцінки значень з точністю до 10-12%. Слід зазначити, що ці значення отримані для термодинамічних параметрів для стандартних умов (295.15 K), у той же час як для практичних розрахунків важливо знати ці параметри для інших температур, в якнайбільшому температурному діапазоні. Використовуючи дані NIST та програми HSC Chemistry 9.0, нами було проведено регресійний аналіз можливих залежностей ентропії речовин, які брались для розробки моделі середніх мольних об'ємів для різних температур.

В результаті було встановлено, що для будь якої температури залежність ентропії від середнього мольного об'єму з коефіцієнтом детермінації  $R^2$  не менше ніж 0.88 та середньою похибкою 12 Дж/(моль К) може бути представлена лінійною функцією з трьома членами

$$S_T = k_V \cdot V + k_N \cdot N + k_C \quad (1)$$

де  $S_T$  - ентропія сполуки, Дж/(моль К);

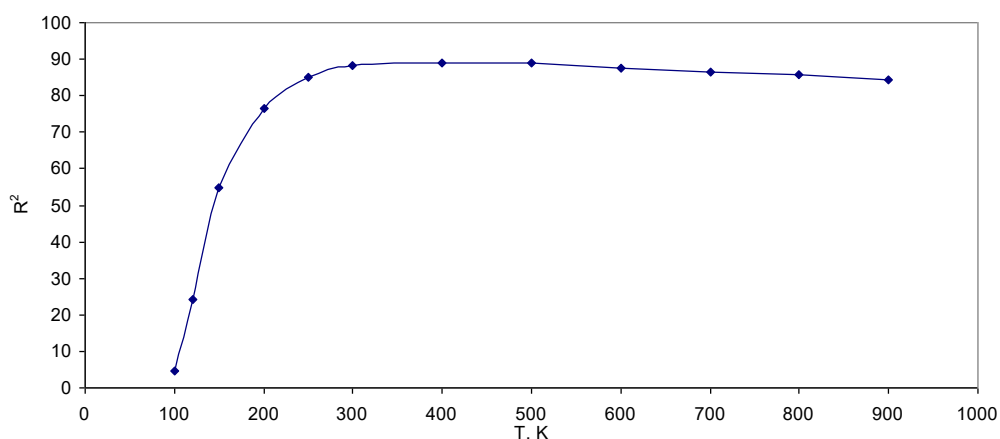
$V$ - середній мольний об'єм сполуки, см<sup>3</sup>/моль;

$N$ - кількість атомів у сполуці;

$k_V, k_N, k_C$  - коефіцієнти рівняння.

Як видно з рис.1 коефіцієнт множинної регресії  $R^2$  для цього рівняння майже не змінюється при підвищенні температури і дуже сильно знижується при температурі нижче 250 К. Це пов'язано з використанням для апроксимації значень ентропії стандартних поліноміальних залежностей, які дають для деяких сполук похибку більше 3000 Дж/моль, а при низьких температурах

від'ємні значення



**Рис.1. Залежність коефіцієнту множинної регресії для моделі за рівнянням (1) від температури**

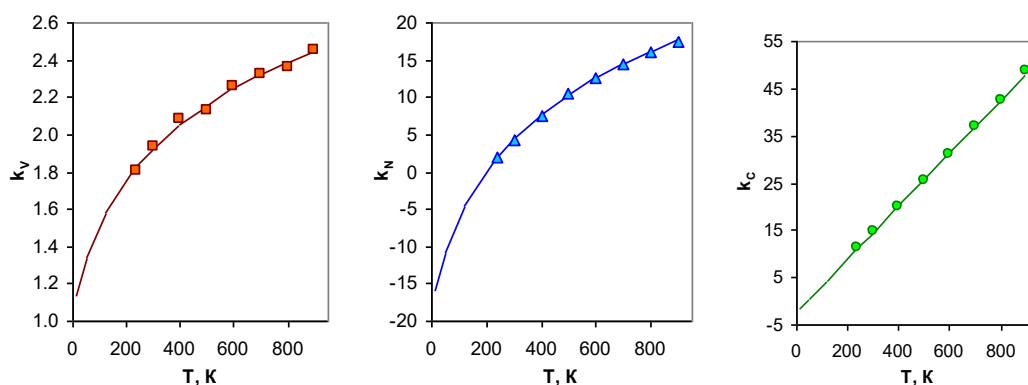
Як видно з рис.2 для температур більше 250 К у області високих значень коефіцієнту множинної регресії значення коефіцієнтів рівняння (1) змінюються послідовно і можуть бути апроксимовані достатньо простими залежностями, які впливають з раніше встановленої загальної температурної залежності ентропії та ізобарної теплоємності для конденсованих сполук [4].

$$k_V = 0.543 \cdot \ln\left(\frac{T + 78.1}{10.8}\right) \quad (2)$$

$$k_N = 13.9 \cdot \ln\left(\frac{T + 78.1}{275.5}\right) \quad (3)$$

$$k_C = \frac{T - 40.3}{17.82} \quad (4)$$

де T - температура, К.



**Рис.2. Залежність коефіцієнтів моделі рівняння (1) від температури та їх апроксимація рівняннями (2)-(4)**

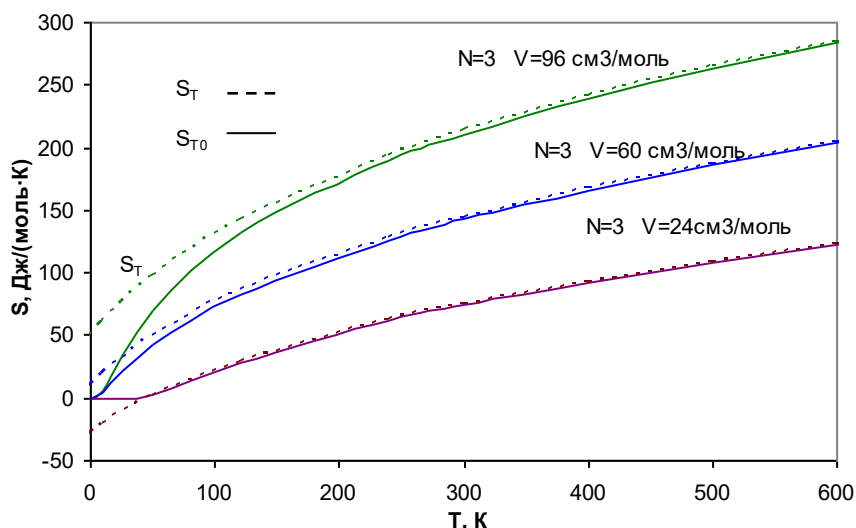
Для практичних розрахунків залежність ентропії може бути представлена у вигляді одного рівняння, яке дає середню похибку обчислення до 12 Дж/(моль К) для температур більше ніж 150К

$$S_T = 0.543 \cdot \ln\left(\frac{T + 78.1}{10.8}\right) \cdot V + 13.9 \cdot \ln\left(\frac{T + 78.1}{275.5}\right) \cdot N + \frac{T - 40.3}{17.8} \quad (5)$$

Для менших температур це рівняння буде давати більшу похибку, але при його модифікації значення будуть повністю узгоджуватись з теоретично обґрунтованою залежністю ентропії від температури [4] і тому таке рівняння може використовувати для будь-яких температур до 0К (рис. 3)

$$S_{T0} = N \cdot \ln\left[1 + \exp\left(\frac{S_T}{N}\right)\right] \cdot \frac{T^2}{\left(\frac{V}{N}\right)^2 + T^2} \quad (6)$$

де  $S_{T0}$  - скорегована ентропія сполуки, Дж/(моль К);



**Рис. 3. Розраховані значення ентропії за формулами (5) та (6)**

Таким чином, більш докладні дослідження залежності ентропії від середніх мольних об'ємів хімічних сполук дозволили створити математичну модель ентропії хімічних сполук в конденсованому стані для максимально широкого діапазону температур з використанням середніх мольних об'ємів сполук та кількості атомів формульної одиниці. Згідно отриманій залежності, вплив на ентропію розміру сполуки (кількість атомів формульної одиниці) є більшим ніж вплив середнього мольного об'єму. Показано, що запропонована математична модель дозволяє розраховувати ентропію сполуки з середньою

точністю до 12 Дж/(моль К).

### ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. L. Glasser, H. D. Jenkins. Volume-Based Thermodynamics: A Prescription for Its Application and Usage in Approximation and Prediction of Thermodynamic Data. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 874–880 / [dx.doi.org/10.1021/je100683u](https://doi.org/10.1021/je100683u)

2. P. Ganguly, “Atomic sizes and atomic properties,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 41, no. 10, p. 105002, May 2008

3. Козуб П. А., Мірошніченко Н. М., Лук'янова В. А., Сирова Г. О., Козуб С. М., Мартинюк М. М. Використання середніх мольних об'ємів елементів для розрахунку термодинамічних параметрів // *Modern directions of scientific research development. Proceedings of the 16th International scientific and practical conference.* BoScience Publisher. Chicago, USA. 2022. Pp. 51-60. URL: <https://sci-conf.com.ua/xvi-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-directions-of-scientific-research-development-7-9-09-2022-chikago-ssha-arhiv/>

4. Kozub P. A., Kozub S. N. (2018) Lognormal distribution as universal function of temperature dependence of heat capacity. // *Science and society. Proceedings of the 5th International conference.* Accent Graphics Communications & Publishing. Hamilton, Canada. 2018. Pp. 682–692.