

**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ  
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

**Анотація:** Отримано математичну залежність ентальпії утворення від середніх мольних об'ємів хімічних сполук, кількості атомів у формульній одиниці та температури для конденсованого стану в максимально широкому діапазоні температур. Встановлено, що на відміну від ентропії та теплоємності необхідно враховувати початкову ентальпію утворення, яка може бути розрахована за адитивною схемою. Для цього розраховано значення атомних ентальпій для всіх елементів та показано, що запропонована математична модель у такому вигляді дозволяє розраховувати ентропію сполуки з середньою точністю до  $\pm 120$  кДж/моль ( $R^2 \approx 0.9$ )

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

Хоча об'ємно базована термодинаміка передбачає можливість використання об'ємів речовин для оцінки ентальпії їх утворення [1,2], але фактичні данні залежності ентальпії утворення конденсованих речовин від середніх мольних об'ємів дають значно менший коефіцієнт множинної регресії у порівнянні із залежностями для теплоємності та ентропії [3].

Це пояснюється принциповою відмінністю цієї величини від теплоємності та ентропії. На відміну від них її значення не наближаються до 0 при зменшенні температури до абсолютного нуля, а наближається до деякої величини, яку можна визначити як ентальпію утворення сполуки при 0К (початкову ентальпію утворення).

$$H_T = \int_0^T C_p dT = H_0 + H_C \quad (1)$$

де  $T$  - температура, К;

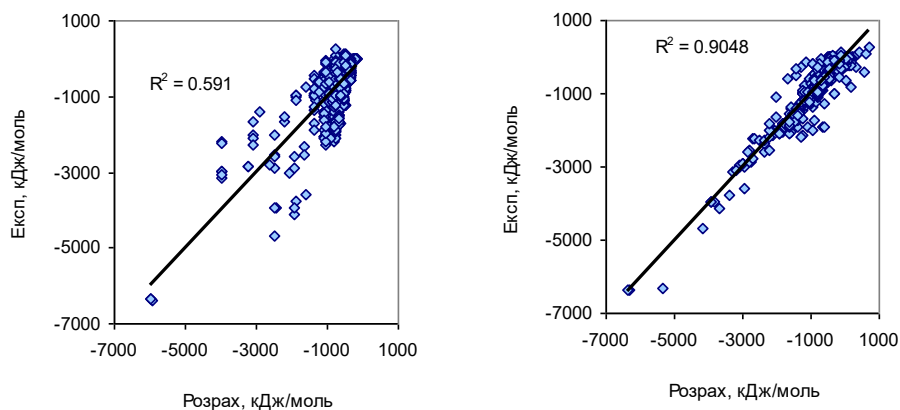
$H_T$  - ентальпія утворення сполуки для температури  $T$ , кДж/моль;

$C_p$  - теплоємність сполуки при температурі  $T$ , Дж/(моль К);

$H_0$  - ентальпія утворення, що залежить від складу сполуки, кДж/моль;

$H_C$  - ентальпія утворення, що залежить від теплоємності, кДж/моль;

При додаванні додаткового члену ( $H_0$ ) до залежності ентальпії від середнього молярного об'єму та розміру сполуки (кількості атомів), яка використовувалась для залежностей ентропії та теплоємності [4,5], коефіцієнт множинної регресії  $R^2$  зростає до 0.91 (див. рис.1).



**Рис.1. Залежність ізобарної теплоємності від середніх молярних об'ємів речовин без  $H_0$  та з  $H_0$**

При цьому, обробка того ж набору даних, що і для теплоємності та ентропії, з бази даних NIST та програми HSC Chemistry 9.0 показала, що розрахунок початкової ентальпії утворення сполуки можливий за такою ж адитивною схемою як і для середніх мольних об'ємів [6].

$$H_0 = \sum n_i H_{A,i}, \text{ для сполуки } A_a B_b C_c D_d \text{ або } E_{1n_1} \dots E_{in_i} \dots E_{kn_k} \quad (2)$$

де  $H_{A,i}$  - початкова ентальпія утворення сполуки;

$H_{A,i}$  - атомна (парціальна) ентальпія утворення;

$A, B, C, D, E_1, E_i, E_k$  - елементи у сполуці;

$a, b, c, d, n_1, n_i, n_k$  - кількості елементів у сполуці.

В результаті використання значень з таблиці.1 точність оцінки ентальпії утворення є  $R^2=0.9$  з середньою похибкою 120 кДж/моль (рис.1) для значень температури від 200 до 900К.

Як і для ентропії [4] з теплоємністю [5] для температурної залежності ентальпії було використано залежність у вигляді лінійної функції з трьома основним членами та одним додатковим

$$H_T = k_V \cdot V + k_N \cdot N + k_C + H_0 \quad (3)$$

де  $C_{pT}$  - 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;

$H_0$  - початкова атомарна ентальпія.

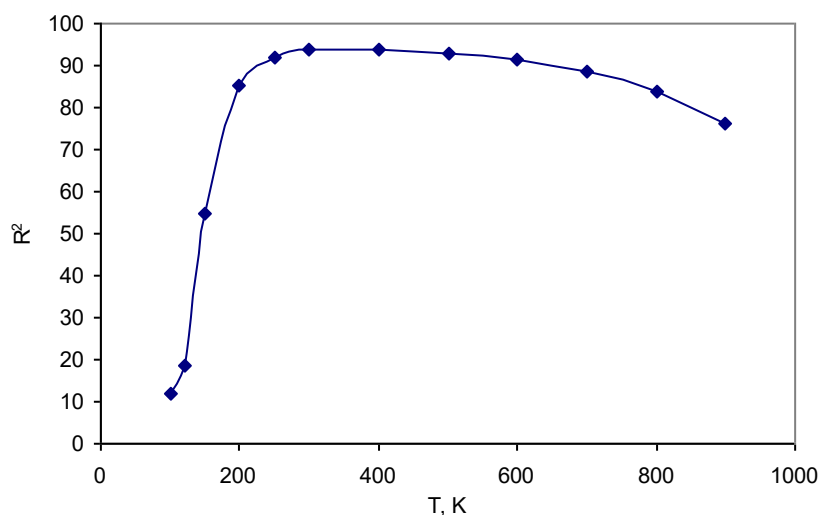
**Таблиця 1**

**Середні атомні ентальпії утворення**

Елемент	$H_A$ , кДж/моль	Елемент	$H_A$ , кДж/моль	Елемент	$H_A$ , кДж/моль	Елемент	$H_A$ , кДж/моль	Елемент	$H_A$ , кДж/моль
H	13.7	Mn	-123.7	In	-141.9	Ta	-379.1	Bk	-409.8
He	819.6	Fe	-24.9	Sn	-112.7	W	-112.5	Cf	-409.8
Li	-174.7	Co	22.4	Sb	-37.4	Re	177.7	Es	-409.8
Be	-324.9	Ni	20.7	Te	3.1	Os	187.5	Fm	-409.8
B	46.1	Cu	-3.4	I	-65.8	Ir	187.5	Md	-409.8
C	80.4	Zn	-105.2	Xe	338.1	Pt	67.0	No	-409.8
N	307.4	Ga	-162.2	Cs	-218.7	Au	74.1	Lr	-543.1

O	-168.2	Ge	-133.2	Ba	-536.7	Hg	-6.5	Rf	-477.4
F	-270.7	As	3.7	La	-563.5	Tl	-112.7	Db	-394.4
Ne	614.7	Se	0.3	Ce	-598.8	Pb	-57.1	Sg	-180.3
Na	-237.6	Br	-105.8	Pr	-528.0	Bi	-9.4	Bh	122.9
Mg	-417.1	Kr	409.8	Nd	-505.6	Po	5.7	Hs	218.2
Al	-399.7	Rb	-202.2	Pm	-557.4	At	-20.5	Mt	190.6
Si	-254.8	Sr	-503.2	Sm	-562.3	Rn	204.9	Ds	99.4
P	-186.8	Y	-518.4	Eu	-489.7	Fr	-202.9	Rg	81.9
S	-26.2	Zr	-426.5	Gd	-532.5	Ra	-532.7	Cn	-28.7
Cl	-128.3	Nb	-318.2	Tb	-442.5	Ac	-563.5	Nh	-82.0
Ar	512.3	Mo	-54.6	Dy	-585.9	Th	-442.6	Fl	-43.1
K	-205.8	Tc	163.9	Ho	-534.2	Pa	-436.3	Mc	-35.9
Ca	-477.2	Ru	236.7	Er	-488.0	U	-417.8	Lv	12.9
Sc	-517.5	Rh	75.8	Tm	-558.2	Np	-409.1	Ts	-10.2
Ti	-380.8	Pd	50.2	Yb	-548.9	Pu	-413.5	Og	102.5
V	-214.3	Ag	67.1	Lu	-534.0	Am	-449.0		
Cr	-100.3	Cd	-27.4	Hf	-471.3	Cm	-409.8		

Як видно з рис.2 коефіцієнт множинної регресії  $R^2$  для цього рівняння досягає 90% навіть при температурах 100К, але найбільш надійні значення знаходяться в температурному інтервалі 220-800К, що пов'язано з використанням поліноміальних рівнянь для апроксимації літературних даних.



**Рис.2. Залежність коефіцієнту множинної регресії для моделі за рівнянням (3) від температури**

Значення коефіцієнтів рівняння (3) можуть бути апроксимовані залежностями, отриманими інтегруванням отриманих раніше залежностей для теплоємності [4], що забезпечує їх узгодженість з теоретично обґрунтованими значеннями

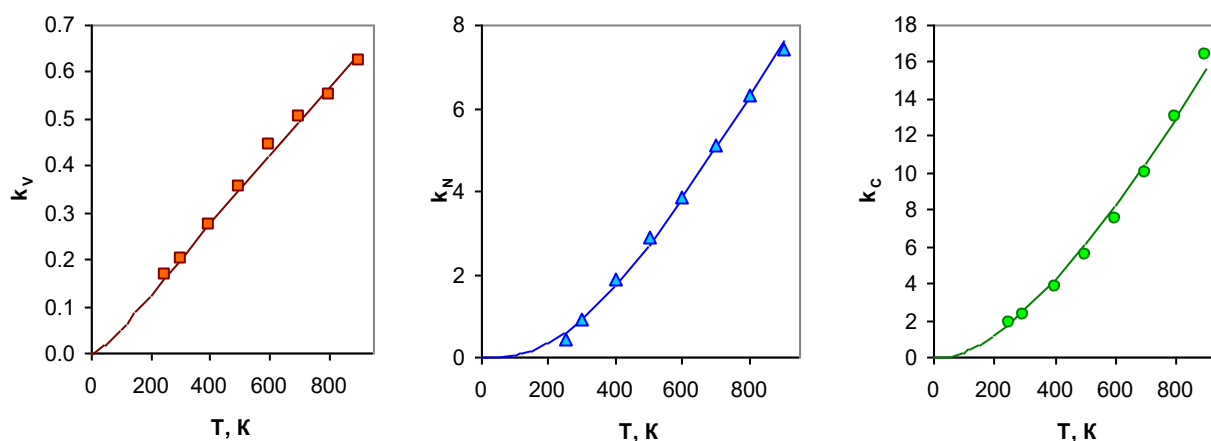
$$k_v = 0.791 \cdot 10^{-3} \cdot \left\{ T \cdot \left( 1 - 1.23 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{2} \right) - 27.1 \cdot \left[ \arctan\left(\frac{T}{27.1}\right) + \frac{27.1 \cdot 1.23 \cdot 10^{-4}}{2} \ln\left(1 + \left(\frac{T}{27.1}\right)^2\right)\right] \right\} \quad (4)$$

$$k_N = 13.7 \cdot 10^{-3} \cdot \left\{ T \cdot \left( 1 + 1.09 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{2} \right) - 300.7 \cdot \left[ \arctan\left(\frac{T}{300.7}\right) + \frac{300.7 \cdot 1.09 \cdot 10^{-4}}{2} \ln\left(1 + \left(\frac{T}{300.7}\right)^2\right)\right] \right\} \quad (5)$$

$$k_C = 12.9 \cdot 10^{-3} \cdot \left\{ T \cdot \left( 1 + 1.29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{T}{2} \right) - 116.5 \cdot \left[ \arctan\left(\frac{T}{116.5}\right) + \frac{116.5 \cdot 1.29 \cdot 10^{-3}}{2} \ln\left(1 + \left(\frac{T}{116.5}\right)^2\right)\right] \right\} \quad (6)$$

$$H_0 = H_A + 4.05 \cdot V - 79.35 \cdot N + 65.74 \quad (7)$$

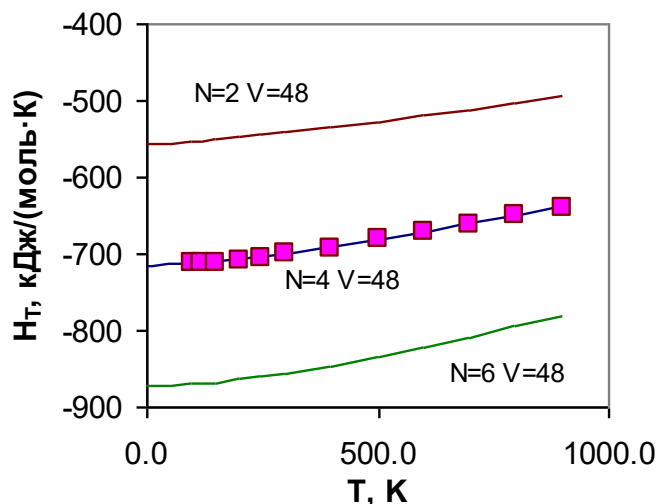
З рис. 3 видно що отримані залежності при температурах більше 250К дуже близькі до лінійних, що може спростити обчислення для більшості випадків. Але при низьких температурах їх використання є виправданих, тому що вони дають значення, які не дають грубих відхилень від теоретично обґрунтованих значень на відміну від поліноміальних залежностей.



**Рис.3. Залежність коефіцієнтів моделі рівняння (1) від температури та їх апроксимація рівняннями (4)-(6)**

Порівняння експериментальних даних середньої для всього масиву даних теплоємності з моделлю для різних значень середнього мольного об'єму та кількості атомів у формульній одиниці сполуки (рис.4), вказує на значно

більший вплив розміру сполуки та його об'єму у порівнянні з температурою. При цьому середні значення цих параметрів для масиву експериментальних даних становлять  $N=4$  та  $V=48$  (позначені точками).



**Рис. 4. Розраховані значення ентропії за формулами (3)-(7)**

Таким чином, в результаті додаткових досліджень було отримано математичну залежність ентальпії утворення від середніх мольних об'ємів хімічних сполук, кількості атомів у формульній одинці та температури для конденсованого стану в максимально широкому діапазоні температур. Встановлено, що на відміну від ентропії та теплоємності необхідно враховувати початкову ентальпію утворення, яка може бути розрахована за адитивною схемою. Для цього розраховано значення атомних ентальпій для всіх елементів та показано, що запропонована математична модель у такому вигляді дозволяє розраховувати ентропію сполуки з середньою точністю до 120 кДж/моль ( $R^2 \approx 0.9$ ).

#### **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. Козуб П. А., Мірошніченко Н. М., Лук'янова В. А., Сирова Г. О., Козуб С. М., Мартинюк М. М. Математична модель ентропії конденсованих речовин з використанням середніх мольних об'ємів елементів // Modern science: innovations and prospects. Proceedings of the 13th International scientific and practical conference. SSPG Publish. Stockholm, Sweden. 2022. Pp. 56-60. URL: <https://sci-conf.com.ua/xiii-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-science-innovations-and-prospects-18-20-09-2022-stokgolm-shvetsiya-arhiv/>.

5. Козуб П. А., Мірошніченко Н. М., Лук'янова В. А., Гуріна Г. І., Козуб С. М. Математична модель теплоємності конденсованих речовин з використанням середніх мольних об'ємів елементів // Eurasian scientific discussions. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. Barca Academy Publishing. Barcelona, Spain. 2022. Pp. 104-109. URL: <https://sci-conf.com.ua/ix-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-eurasian-scientific-discussions-25-27-09-2022-barselona-ispaniya-arhiv/>.

6. Козуб П. А., Мігунов В. Л., Мірошніченко Н. М., Лук'янова В. А., Козуб С. М. Обчислення середньої щільності сполук через середні мольні об'єми елементів. Proceedings of the 13th International scientific and practical conference. CPN Publishing Group. Tokyo, Japan. 2022. Pp. 144-149. URL: <https://sci-conf.com.ua/xiii-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-science-innovations-and-education-problems-and-prospects-28-30-07-2022-tokio-yaponiya-arhiv/>