

Коноваленко Светлана Петровна, Исаев Павел Павлович

ОПТИМАЛЬНЫЙ РАСЧЁТ АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2010/5/19.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2010. № 5 (36). С. 56-58. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2010/5/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

Тогда

$$F = \frac{390.4845}{4.3654} \cdot 18 = 1610.0978.$$

Критическое значение этого отношения при уровне значимости $\alpha = 0.05$ [Там же] составляет $F_{(\alpha, k_1, k_2)} = F_{(0.05, 1, 17)} \approx 4.43$. Так как $F > F_{(0.05, 1, 17)}$, то выбранную зависимость можно считать значимой, т.е. построенная функция регрессии (1) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

С целью дополнительной проверки адекватности модели (1) можно определить долю объясненной вариации

$$R^2 = \frac{S_2^2}{S_1^2} \cdot 100\%.$$

Здесь $S_1^2 = Q = \sum_{i=1}^n (\delta_i - \bar{\delta})^2$ - сумма квадратов отклонений, обусловленная общим разбросом параметра δ

относительно его среднего значения; $S_2^2 = \sum_{i=1}^n (\delta(x_i) - \bar{\delta})^2$ - сумма квадратов отклонений, обусловленная

направленным трендом. Доля объясненной вариации R^2 характеризует степень общего разброса параметра δ относительно среднего значения, которая определяется тенденцией изменения δ от фактора $x = \lg(N)$.

Чем ближе R^2 к 100%, тем лучше построенная модель. Находим

$$S_2^2 = \sum_{i=1}^n (\delta(x_i) - \bar{\delta})^2 = 387.6193, \quad R^2 = \frac{387.6193}{393.6125} \cdot 100\% \approx 98.48\%.$$

Отсюда следует, что качество аппроксимации достаточно для практического использования. Разработанные алгоритмы компьютерной обработки экспериментальных данных, полученных с помощью ДДИТ, позволяют расширить область использования датчиков для решения задач, связанных с необходимостью прогнозирования эксплуатационной работоспособности конструкций, подверженных циклическому воздействию нагрузок, в общем случае распределенных по законам случайных величин.

Список литературы

1. **Алгоритмы и программы восстановления зависимостей** / под ред. В. Н. Вапника М.: Наука; Главная редакция физико-математической литературы, 1984. 816 с.
2. **Змызгова Т. Р.** Математические модели и алгоритмы компьютерной обработки цифровых изображений реакции датчиков деформации интегрального типа: дисс. ... канд. техн. наук. Тюмень, 2007. 149 с.
3. **Змызгова Т. Р., Сызранцев В. Н., Троценко Д. А.** Предварительная обработка цифровых изображений реакции датчиков деформаций интегрального типа для оценки поврежденности сварных соединений // Современные методы изучения пластов и скважин при решении задач разработки нефтяных и газовых месторождений: сборник трудов кафедры «Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений». ТюмГНГУ, 2004. Вып. 1. С. 228-233.
4. **Математическая статистика:** учебник / В. М. Иванова, В. Н. Калинина, Л. А. Нешумова и др. М.: Высш. школа, 1981. 371 с.
5. **Сызранцев В. Н., Голофаст С. Л.** Измерение циклических деформаций и прогнозирование долговечности деталей по показаниям датчиков деформаций интегрального типа. Новосибирск: Наука, 2004. 206 с.
6. **Сызранцев В. Н., Голофаст С. Л., Обакшин П. А., Змызгова Т. Р.** Восстановление многомерных функциональных зависимостей по выборкам ограниченного объема // Вестник машиностроения. 2007. № 8. С. 30-32.
7. **Сызранцев В. Н., Голофаст С. Л., Сызранцева К. В.** Диагностика нагруженности и ресурса деталей трансмиссий и несущих систем машин по показаниям датчиков деформаций интегрального типа. Новосибирск: Наука, 2004. 188 с.

УДК 536

Светлана Петровна Коноваленко, Павел Павлович Исаев
Таганрогский государственный педагогический институт

ОПТИМАЛЬНЫЙ РАСЧЁТ АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ[©]

Начиная с 1960-х годов, логарифм коэффициента распределения повсеместно используется в качестве количественной меры описания липофильности (гидрофобности). Существует много разработанных моделей прогнозирования гидрофобности химических соединений. Наиболее распространены аддитивные схемы расчёта. Но наряду с этим, есть и упрощённые схемы предсказания $\log P$. Например, для прогнозирования гидрофобных свойств можно воспользоваться зависимостью $\log P$ от абсолютной энтропии соединения S . Энтропия одна из важнейших термодинамических характеристик.

[©] Коноваленко С. П., Исаев П. П., 2010

В настоящее время сложились два подхода к определению значений абсолютной энтропии термодинамический (калориметрический) и статистический (спектроскопический). В основе термодинамического метода лежит определение энтропии как «приведенной теплоты», предложенное Клаузиусом, что позволяет вычислить абсолютное значение энтропии различных веществ в широком диапазоне температур по уравнению Кирхгофа. Сложность использования этого метода заключается в следующем: требуется знать значения теплоемкости вещества от абсолютного нуля до интересующей нас температуры, а также тепловые эффекты и температуры всех фазовых превращений, происходящих в данном температурном интервале. Другой метод расчета абсолютных энтропий - статистический базируется на больцмановском определении энтропии как «меры вероятности» [1].

Рассмотрены следующие классы соединений: производные хлорбензолы, замещенные бромфенэтиламины и производные адамантана. Проведено сравнение методов расчета абсолютной энтропии: 1) метод Андерсона, Байера, Ватсона [2], на основе которого была вычислена абсолютная энтропия, исходя из энтропии образования соединения; 2) аддитивный метод расчета энтропии ($S = \sum n_i S_i$); 3) приближительные методы для оценки абсолютной энтропии ($S^T = 1,1 * c_p$, $S^* = 1,4 * c_p$).

За значение абсолютной энтропии соединения, с которым сравнивались все остальные методы расчета бралось значение, вычисленное по методу Андерсона, Байера, Ватсона. Это связано с тем, что указанным методом рассчитывается абсолютная энтропия, исходя из энтропии образования соединения.

Рассмотрим применимость методов расчета абсолютной энтропии на классе производных хлорбензолов. В Таблице 1 приведена часть рассматриваемых производных хлорбензолов (всего рассмотрено 16 замещенных хлорбензолов).

Таблица 1. Химические соединения

№	Соединения	$S^T = 1,1 * c_p$, Дж/(моль*К)	$S^* = 1,4 * c_p$, Дж/(моль*К)	$S_{\text{аддитивный}}$, кДж/(кмоль*К)	$S_{\text{абсолютная андерсон}}$, кДж/(кмоль*К)
Замещенные хлорбензолы					
1	Hexachlorobenzene	190,344	242,256	703,4568	704,0584
2	Pentachlorobenzene	173,58	220,92	657,2468	657,7938
3	1,2,4-Trichlorobenzene	140,063	178,262	564,8268	565,2814
4	m-Dichlorobenzene	123,31	156,94	518,6168	519,021
5	2,4-Dichlorophenol	143,044	182,056	621,1368	587,4671
Замещенные бромфенэтиламины					
6	(2-Bromo-2-phenyl-ethyl)-dimethyl-amine	227,81	289,94	1190,228	1186,759
7	[2-Bromo-2-(4-chloro-phenyl)-ethyl]-dimethyl-amine	244,563	311,262	1236,438	1232,857
8	[2-Bromo-2-(3-bromo-4-fluoro-phenyl)-ethyl]-dimethyl-amine	256,652	326,648	1284,043	1290,418
9	[2-Bromo-2-(4-chloro-3-methyl-phenyl)-ethyl]-dimethyl-amine	271,832	345,968	1372,806	1368,709
10	[2-Bromo-2-(3,4-dimethyl-phenyl)-ethyl]-dimethyl-amine	282,348	359,352	1462,964	1458,454
Производные адамантана					
11	4-Amino-adamantane-2-carboxylic acid	251,328	319,872	1474,3408	1468,546
12	4-Methylamino-adamantane-2-carboxylic acid	272,173	346,402	1610,7086	1604,367
13	4-Butylamino-adamantane-2-carboxylic acid	347,842	442,708	1366,462	1359,064
14	4-(2-Carboxy-ethylamino)-adamantane-2-carboxylic acid	338,008	430,192	1957,9342	1950,451
15	4-(4-Methoxy-phenylamino)-adamantane-2-carboxylic acid	376,277	478,898	2008,8154	2001,092

Сравнивая полученные данные видим, что приближенные методы расчета дают абсолютно неудовлетворительные данные. Таким образом, даже приближительное значение энтропии нельзя посчитать приближенными методами. Однако если сравнивать аддитивную схему расчета и метод Андерсона, Байера, Ватсона, то получаем следующее уравнение:

$$S_{\text{аддитивный}} = 0,99 \times S_{\text{андерсон}} + 5,69$$

(1)

Объем выборки $n=16$; среднее квадратичное отклонение $\sigma=2,21$; коэффициент корреляции $r=0,995$; коэффициент детерминации $r^2=0,99$; критерий Фишера $F=1151,61$; объясненная дисперсия $v=0,99$; порог $3\sigma=6,63$. Первый коэффициент статистически значим и находится в пределах $[0,93; 1,06]$, второй коэффициент статистически незначим и находится в пределах $[-32,34; 43,73]$.

Рассмотрено 22 соединений замещённых бромфензиламинов (в Таблице 1 приведена лишь часть рассматриваемых соединений). В данном классе также не применимы приближённые методы расчёта абсолютной энтропии.

При корреляции аддитивной схемы расчёта на метод расчёта абсолютной энтропии Андерсона, Байера, Ватсона, получаем уравнение с надёжными статистическими характеристиками:

$$S_{\text{аддитивный}} = 0,99 \times S_{\text{андерсон}} + 7,21 \quad (2)$$

Объем выборки $n=19$; среднее квадратичное отклонение $\sigma=0,73$; коэффициент корреляции $r=0,999$; коэффициент детерминации $r^2=0,998$; критерий Фишера $F=8792,38$; объясненная дисперсия $v=0,99$; порог $3\sigma=2,18$. Первый коэффициент статистически значим и находится в пределах $[0,97; 1,02]$, второй коэффициент статистически незначим и находится в пределах $[-21,91; 36,33]$.

В классе производных адамантана (Таблица 1) также справедливы предыдущие утверждения о неприменимости приближённых методов расчёта. Получено следующее корреляционное уравнение:

$$S_{\text{аддитивный}} = 1,001 \times S_{\text{андерсон}} - 7,754 \quad (3)$$

Объем выборки $n=21$; среднее квадратичное отклонение $\sigma=2,92$; коэффициент корреляции $r=0,998$; коэффициент детерминации $r^2=0,997$; критерий Фишера $F=6260,203$; объясненная дисперсия $v=0,99$; порог $3\sigma=8,77$. Первый коэффициент статистически значим и находится в пределах $[0,975; 1,028]$, второй коэффициент статистически незначим и находится в пределах $[-56,414; 40,906]$.



Рис. 1. Зависимость аддитивного метода расчёта абсолютной энтропии от метода Андерсона, Байера, Ватсона для производных хлорбензолов, бромфензиламинов и адамантана

Если посмотреть внимательно на уравнения (1)-(3), можно заметить, что первые коэффициенты уравнений практически одинаковые, а вторые коэффициенты во всех уравнениях оказались статистически незначимыми. Таким образом, если объединить все три рассматриваемых класса соединений в одно уравнение, то получаем следующее:

$$S_{\text{аддитивный}} = 0,99 \times S_{\text{андерсон}} + 5,31 \quad (4)$$

Объем выборки $n=56$; среднее квадратичное отклонение $\sigma=1,28$; коэффициент корреляции $r=0,999$; коэффициент детерминации $r^2=0,999$; критерий Фишера $F=159993,66$; объясненная дисперсия $v=0,99$; порог $3\sigma=3,84$. Первый коэффициент статистически значим и находится в пределах $[0,99; 1,00]$, второй коэффициент статистически незначим и находится в пределах $[-1,65; 12,26]$.

Выводы:

1. Существующие приближенные методы расчета не позволяют достоверно оценить абсолютную энтропию производных адамантанов.
2. Метод Андерсона, Байера, Ватсона учитывает энтропию образования соединения, поэтому его наиболее целесообразно использовать для расчёта абсолютной энтропии.
3. Аддитивная схема расчёта абсолютной энтропии имеет право на существование в данных классах соединений и дают достаточно большие корреляционных характеристики.
4. Все рассмотренные методики не универсальны.
5. Возникает необходимость создания математической модели расчета энтропии, удовлетворяющей экспериментальным данным.

Список литературы

1. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 2-е, перераб. М.-Л.: ГНТИ ХЛ, 1953. 611 с.
2. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / пер. с англ.; под ред. проф. В. Б. Когана. Л.: Изд. «Химия», 1971. 109 с.