

Ю. К. КНОБЕЛЬ, Ю. А. ЛЕБЕДЕВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗНОСТНОГО ИНТЕРПОЛИРОВАНИЯ К РАСЧЕТУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 XI 1970)

Предлагаемый в данной статье метод вычисления основан на применении разностной интерполяционной формулы Ньютона ⁽¹²⁾ и может, в известной мере, рассматриваться как обобщение известных полуэмпирических методов расчета физико-химических макросвойств молекул ⁽¹⁻¹¹⁾.

Для функции многих переменных $f(m_1, m_2, \dots, m_N)$; $m_1 = 0, \dots, k_1$, $m_2 = 0, \dots, k_2$; ... $m_N = 0, \dots, k_N$; записывается интерполяционная формула Ньютона относительно точки $(0, 0, \dots, 0)$:

$$\begin{aligned} & f(m_1, m_2, \dots, m_N) - f(0, 0, \dots, 0) = \\ &= \sum_{\substack{N \\ \sum_{i=1}^N \lambda_i = k=1}} C_{m_1}^{\lambda_1} C_{m_2}^{\lambda_2} \dots C_{m_N}^{\lambda_N} \Delta_{m_1}^{\lambda_1} \Delta_{m_2}^{\lambda_2} \dots \Delta_{m_N}^{\lambda_N} f(0, 0, \dots, 0). \end{aligned} \quad (1)$$

Формула (1) совершенно точна в области определения $f(m_1, m_2, \dots, m_N)$, если известны разности всех порядков. В случае, если разностями высших порядков можно пренебречь, формула (1) становится приближенной с той или иной степенью точности. Ранее применялся способ расчета, связанный с представлением функции $f(m_1, m_2, \dots, m_N)$ в виде степенного ряда переменных $m_1, m_2, \dots, m_N$, в котором коэффициенты * рассматривались как некоторые эмпирические параметры, определяемые из имеющихся экспериментальных данных.

Однако возможен и иной путь вычисления, связанный с тем, что приравняемые нулю разности высших порядков могут быть выражены явно через значения функции $f(m_1, m_2, \dots, m_N)$ в различных точках. Это означает, что существуют рекуррентные соотношения между значениями функции $f(m_1, m_2, \dots, m_N)$ в различных точках. Убывание (по абсолютной величине) конечных разностей с увеличением порядка разности является необходимым условием в построении аддитивных расчетных схем, так как выполнение рекуррентных соотношений указывает, что одни молекулы «наследуют» в том или ином приближении свойства других.

Поясним изложенные замечания на конкретных примерах.

а) X-замещенные метана $\text{CH}_{4-m}\text{X}_m$, $m = 0, 1, 2, 3, 4$ ($X = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{NO}_2, \text{J}$ и т. д.). В этом случае разность некоторого свойства U , замещенного и незамещенного метана является функцией переменного индекса m и может быть представлена в виде

$$U_1[\text{CH}_{4-m}\text{X}_m] - U_1[\text{CH}_4] = m\Delta^1 U_1(0) + \frac{1}{2}m(m-1)\Delta^2 U_1(0) + \quad (2)$$

$$+ \frac{1}{6}m(m-1)(m-2)\Delta^3 U_1(0) + \frac{1}{24}m(m-1)(m-2)(m-3)\Delta^4 U_1(0),$$

где разности $\Delta^k U_1(0)$, $k = 1, 2, 3, 4$, имеют вид

$$\Delta^k U_1(0) = U_1[\text{CH}_3\text{X}] - U_1[\text{CH}_4];$$

* Можно показать, что коэффициенты при соответствующих степенях являются линейными комбинациями соответствующих конечных разностей.

$$\Delta^2 U_1(0) = U_1[\text{CH}_2\text{X}_2] - 2U_1[\text{CH}_3\text{X}] + U_1[\text{CH}_4];$$

$$\Delta^3 U_1(0) = U_1[\text{CHX}_3] - 3U_1[\text{CH}_2\text{X}_2] + 3U_1[\text{CH}_3\text{X}] - U_1[\text{CH}_4];$$

$$\Delta^4 U_1(0) = U_1[\text{CX}_4] - 4U_1[\text{CHX}_3] + 6U_1[\text{CH}_2\text{X}_2] - 4U_1[\text{CH}_3\text{X}] + U_1[\text{CH}_4].$$

Подстановка разностей $\Delta^k U_1(0)$, $k = 1, 2, 3, 4$, в уравнение (2) делает его тождеством, т. е. использование разложения в ряд по конечным разностям вплоть до разностей 4 порядка практически не имеет смысла, так как требует такого же количества экспериментальных данных, сколько членов в разложении (2). Если разностями высших порядков можно пренебречь, появляется возможность вычисления функции с определенной степенью точности в точках, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Например, если $\Delta^3 U_1(0) = 0$, то мы получаем соотношения

$$\begin{aligned} U_1[\text{CHX}_3] - 3U_1[\text{CH}_2\text{X}_2] + 3U_1[\text{CH}_3\text{X}] - U_1[\text{CH}_4] &= 0, \\ U_1[\text{CX}_4] - 3U_1[\text{CHX}_3] + 3U_1[\text{CH}_2\text{X}_2] - U_1[\text{CH}_3\text{X}] &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Таким образом, свойства пяти молекул $\text{CH}_{4-m}\text{X}_m$, $m = 0, 1, 2, 3, 4$, не являются независимыми, а с точностью до разностей второго порядка удовлетворяют соотношениям (3). Для того чтобы описать макросвойства молекул ряда $\text{CH}_{4-m}\text{X}_m$, достаточно знать свойства трех молекул из этого ряда. В случае, если $\Delta^4 U_1(0)$, имеем

$$U_1[\text{CX}_4] - 4U_1[\text{CHX}_3] + 6U_1[\text{CH}_2\text{X}_2] - 4U_1[\text{CH}_3\text{X}] + U_1[\text{CH}_4] = 0. \quad (4)$$

Теперь уже необходимо знание свойств 4 молекул рассматриваемого ряда. Если под эффективностью расчетной схемы $\mathcal{E}$ (в процентах) понимать отношение числа соотношений типа (3) — (4) к числу молекул в рассматриваемом ряду, то эффективность расчетной схемы в случае $\Delta^4 U_1(0) = 0$

составит всего $\mathcal{E} = \frac{N_{\text{соотн}}}{N_{\text{молек}}} \cdot 100\% = 20\%$. Фактически соотношения (3)

соответствуют приближению Цана (⁶), а соотношение (4) — приближению Аллена (⁷).

б) X-замещенные этана $\text{CH}_{3-m}\text{X}_m - \text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ ($m, n = 0, 1, 2, 3$). Некоторое свойство U_2 является симметричной функцией переменных m и n , т. е. $U_2(m, n) = U_2(n, m)$. Весь класс $\text{CH}_{3-m}\text{X}_m - \text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ содержит десять молекул. Чтобы описать макросвойства всего класса с точностью до разностей 3 порядка, необходимо знать свойства по крайней мере шести молекул, т. е. свойства 10 молекул рассматриваемого ряда связаны четырьмя рекуррентными соотношениями типа

$$\Delta_{m,n}^{r+s} U_2(0, 0) = 0 \quad (r + s = 4, 5, 6; 1 \leq r, s \leq 3). \quad (5)$$

Эффективность схемы составляет $\mathcal{E} = 40\%$.

в) X-замещенные пропана $\text{CH}_{3-m}\text{X}_m - \text{CH}_{3-p}\text{X}_p - \text{CH}_{3-n}\text{X}_n$ ($m, n = 0, 1, 2, 3; p = 0, 1, 2$). Некоторое свойство U_3 является симметричной функцией по индексам m и n , т. е. $U_3(m, p, n) = U_3(n, p, m)$. В этом случае, с точностью до разностей 3 порядка, имеем 16 соотношений, связывающих макросвойства 28 соединений ряда замещенных пропана:

$$\Delta_{m,p,n}^{r+s+t} U_3(0, 0, 0) = 0 \quad (r + s + t = 4, 5, 6, 7, 8; 0 \leq r, t \leq 3; 0 \leq s \leq 2). \quad (6)$$

Эффективность такой схемы $\mathcal{E} = 57\%$. Если заместителем является метильная группа $\text{X} = \text{CH}_3$, то выполняются условия

$$\begin{aligned} U_1(1) &= U_2(0, 0), \quad U_1(m) = U_2(m-1, 0) = U_3(0, m-2, 0), \\ &\quad m = 2, 3, 4; \\ U_2(m, n) &= U_3(m, n-1, 0), \quad m, n = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

Значения $-\Delta H_f^0$ в г·ккал/моль

m	Эксп.	Расчетные									
		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
0	17,89	*	*	*	*	*	*	18,41	17,56	15,84	10,73
1	20,24	*	*	*	20,07	20,36	21,26	*	*	*	17,68
2	24,82	*	24,99	24,66	*	*	26,01	*	*	25,68	*
3	32,15	31,63	*	31,13	*	31,29	*	*	31,30	*	*
4	39,67	40,67	41,71	*	42,06	*	*	42,23	*	*	*

Присоединяя для вычисления свойств метана и этана к соотношениям (6) соотношение (4) и любое из соотношений (5), получим 18 соотношений, связывающих макросвойства 30 соединений. Чтобы решение было однозначным, необходимо иметь в распоряжении данные для свойств по крайней мере 12 соединений. Эффективность такой расчетной схемы составляет $\Theta = 60\%$.

Однако поскольку рассматриваемые величины определены с ошибками, которые особенно быстро накапливаются в разностях высших порядков, всегда желательно иметь больше исходных «опорных» экспериментальных данных, чем минимально необходимо для решения задачи. В рассмотренном случае число опорных данных должно быть не меньше двенадцати (сглаживание экспериментальных данных можно произвести, например, методом наименьших квадратов). Это, конечно, понижает эффективность расчетной схемы, например, использование 15 «опорных» соединений вместо 12 понижает эффективность рассмотренной выше расчетной схемы до 50% (вместо 60%), но повышает ее надежность. Мы не проводим детальных расчетов, однако отметим, что пределы экстраполяции ограничены.

Поясним это на примере метил-замещенных метана $\text{CH}_{4-m}(\text{CH}_3)_m$, $m = 0, 1, 2, 3, 4$, для теплоты образования ΔH_f^0 . Рассмотрим соотношения (3), которые соответствуют разложению (1) с точностью до разности второго порядка. В табл. 1 сопоставлены экспериментальные значения теплот образования (¹³) и значения, рассчитанные по уравнениям (3) для различных комбинаций опорных точек, обозначенных звездочками. Для точек интерполирования среднее отклонение составляет $\pm 0,6$ ккал/моль при максимальном отклонении 1,2 ккал/моль, а для точек экстраполирования среднее отклонение от экспериментальных данных составляет ± 2 ккал/моль, при максимальном отклонении 7,2 ккал/моль.

Предлагаемый подход предоставляет свободу выбора опорных экспериментальных данных, что может быть использовано при планировании экспериментальных исследований еще неизученных классов молекул.

Поступило
13 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965. ² В. М. Татевский, В. А. Бендерский, С. С. Яровой, Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов, 1960. ³ J. L. Franklin, Ind. and Eng. Chem., 41, 1070 (1949). ⁴ Г. Паркс, Г. Хаффман, Свободные энергии органических соединений, 1936. ⁵ Н. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263 (1952). ⁶ C. T. Zahn, J. Chem. Phys., 2, 671 (1934). ⁷ T. L. Allen, J. Chem. Phys., 31, 1039 (1959). ⁸ А. Л. Сейфер, Е. А. Смоленский, ЖФХ, 38, 202, 2230 (1964). ⁹ J. R. Platt, J. Chem. Phys., 15, 419 (1947); 56, 328 (1952). ¹⁰ H. A. Skinner, G. Pilcher, Quart. Rev., 17, 264 (1963). ¹¹ В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, 1970. ¹² А. С. Гельфонд, Исчисление конечных разностей, «Наука», 1967. ¹³ М. Х. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, 1968.