Дорофеева Ольга Витальевна. Развитие и применение методов расчета термодинамических свойств газообразных соединений : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04 / Дорофеева Ольга Витальевна; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова]. - Москва, 2008. - 318 с. : ил. РГБ ОД, 71:08-2/4

Объединенный институт высоких температур

Российской академии наук • . ■

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

*На правах рукописи*

**05**.**2.00** **8** 00299 “

**ДОРОФЕЕВА ОЛЬГА ВИТАЛЬЕВНА**

**РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**02.00.04 - физическая химия**

**Диссертация**

**на соискание ученой степени**

**доктора химических наук**

C:\Users\Pavel\AppData\Local\Temp\Rar$DIa0.364\media\image1.png

**Москва - 2008**

**СОДЕРЖАНИЕ**



**ВВЕДЕНИЕ 5**

**ЧАСТЬ I.**

**МЕТОДЫ И ПРОБЛЕМЫ СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ**

**Глава 1. Статистические расчеты термодинамических функций - абсолютной энтропии, теплоемкости, изменения**

**энтальпии и приведенной энергии Гиббса 14**

1. Выражение термодинамических функций идеальных

газов через сумму по состояниям молекулы 14

1. Разделение статистической суммы. Вычисление

поступательных составляющих термодинамических функций идеальных газов 15

1. Вычисление внутримолекулярных составляющих

термодинамических функций многоатомных газов 16

1. Вычисление термодинамических функций в

приближении "жесткий ротатор - гармонический осциллятор". Поправки на возбужденные электронные состояния. Учет конформационного равновесия 17

1. Учет вклада движений большой амплитуды в

термодинамические функции многоатомных газов 21

1. [Учет оптических изомеров при расчете энтропии 23](#bookmark25)

**Глава 2. Расчет термодинамических функций многоатомных газообразных молекул по экспериментальным**

**молекулярным постоянным 27**

1. [Общий подход и точность метода 27](#bookmark28)
2. [Трех- и четырехчленные моноциклические соединения 29](#bookmark29)
3. [Пятичленные моноциклические соединения 33](#bookmark30)
4. [Шестичленные моноциклические соединения 38](#bookmark32)
5. [Семичленные моноциклические соединения 41](#bookmark31)
6. [Восьмичленные моноциклические соединения 44](#bookmark34)

**Глава 3. Развитие эмпирических методик для оценки**

**молекулярных постоянных 49**

1. Оценка молекулярных постоянных при расчете термодинамических функций. Использование

упрощенных валентно-силовых полей для оценки частот колебаний 49

1. Линейные молекулы и радикалы с сопряженными

тройными связями 56

1. [Полициклические ароматические углеводороды 60](#bookmark38)
2. Гидрированные производные нафталина, антрацена и

фенантрена 69

1. Полициклические ароматические углеводороды с

пятичленными кольцами 75

1. Дибензо-п-диоксин, дибензофуран и их хлорированные

производные 82

1. Использование теории кристаллического поля для оценки

возбужденных состояний соединений переходных металлов 87

**ЧАСТЬ II.**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

[**Глава 4. Расчет термодинамических функций - энтропии, теплоемкости, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса 96**](#bookmark45)

1. Неэмпирические методы и методы, основанные на

теории функционала плотности 97

1. Выбор квантово-химической модели для расчета

термодинамических функций 103

1. [Полихлорированные бифенилы 120](#bookmark48)
2. [Простые эфиры 133](#bookmark49)
3. [Фосфорорганические соединения 142](#bookmark50)
4. [Ферроцен и его производные 162](#bookmark52)

[**Глава 5. Расчет энтальпии образования 169**](#bookmark53)

1. [Метод реакций атомизации 171](#bookmark54)
2. [Метод Gaussian-3X (G3X) 176](#bookmark58)
3. [Метод изодесмических реакций 178](#bookmark59)
4. Хлорированные производные метана, этана, этилена,

фенола и бензола 184

1. Дибензо-п-диоксин и полихлорированные дибензо-п-

диоксины 193

1. [Полихлорированные бифенилы 205](#bookmark62)
2. Фосфорорганические соединения 210
3. [Простые эфиры 223](#bookmark64)
4. [Производные ферроцена 229](#bookmark65)
5. Точность современных квантово-химических методов

расчета энтальпии образования 232

**ЧАСТЬ III.**

**АДДИТИВНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

[**Глава 6. Метод групповых вкладов Бенсона 237**](#bookmark70)

1. [Описание метода 239](#bookmark71)
2. [Разностный метод 246](#bookmark72)
3. Пересмотр групповых вкладов для теплоемкости и

энтропии простых эфиров 247

1. [Разработка метода групповых вкладов для фосфор­органических соединений 249](#bookmark74)
2. Аддитивная схема для полициклических ароматических

[углеводородов 253](#bookmark77)

1. Аддитивная схема для полихлорированных дибензо-п-

диоксинов и дибензофуранов 256

[**Глава 7. Метод групповых уравнений 258**](#bookmark79)

1. [Описание и использование метода 258](#bookmark80)
2. Расчет энтальпий образования полихлорированных

бифенилов 262

1. Применение аддитивных методов при расчете термодинамических свойств производных ферроцена .... 264
2. Значение аддитивных методов для проверки надежности

экспериментальных данных 273

**ЧАСТЬ IV.**

**ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
ПРИ АНАЛИЗЕ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

[**Глава 8. Анализ конформационного равновесия 276**](#bookmark88)

**конформационного состава 283**



[**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ 289**](#bookmark90)

[**ЛИТЕРАТУРА 292**](#bookmark91)

**ВВЕДЕНИЕ**

**Термодинамические расчеты являются общепринятым и важным элементом многих химических исследований. Они лежат в основе разработки высокоэффективных технологий промышленного синтеза соединений, процессов переработки нефти и твердых топлив, выбора оптимальных путей использования сырьевых ресурсов. Успехи, достигнутые в создании ракетных двигателей, были бы невозможны без предварительного термодинамического моделирования оптимальных топливных композиций с заданными теплотами сгорания. Термодинамическое исследование процессов, приводящих к загрязнению окружающей среды, занимает важное место при решении экологических проблем. Данные о термодинамических свойствах экотоксикантов позволяют проводить расчеты химических равновесий для различных технологических процессов и предсказывать способы предотвращения или уменьшения попадания токсичных веществ в окружающую среду. Все это делает необходимым накопление достоверной информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ.**

**Экспериментальные данные о термодинамических свойствах имеются лишь для ограниченного количества соединений и поэтому развитие и совершенствование методов прогнозирования термодинамических свойств является важной и актуальной задачей. До недавнего времени это развитие шло, главным образом, по пути разработки эмпирических подходов, из которых наиболее широкое распространение получили аддитивные методы, основанные на классической теории строения молекул. Большинство аддитивных схем предложено для расчета значений энтальпии образования, тогда как методы прогнозирования энтропии и теплоемкости разработаны в несравненно меньшей степени из-за недостатка экспериментальных данных. В последние годы, благодаря быстрому развитию вычислительной техники и разработке новых квантово-химических методов, стало возможным проводить теоретические расчеты термодинамических свойств газообразных веществ с точностью, сравнимой с погрешностями экспериментальных исследований и, таким образом, накапливать достоверные данные по термодинамическим свойствам разнообразных соединений. Это, в свою очередь, дает импульс новому развитию аддитивных методов, которые теперь могут основываться не только на экспериментальных, но и на надежных теоретических данных. Появляется возможность установления закономерностей, связывающих термодинамические свойства веществ (энтальпия образования, энтропия, теплоемкость) с их строением для широкого круга соединений, что является одной из важных задач химии, а аддитивные методы, разработанные на основе установленных закономерностей, позволяют прогнозировать термодинамические свойства неисследованных соединений и служат расширению возможностей термодинамического моделирования разнообразных химических процессов.**

**Таким образом, развитие методов расчета термодинамических свойств и накопление достоверных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ, чему посвящена настоящая работа, является актуальной и важной задачей химической термодинамики. Основную цель диссертационной работы можно кратко сформулировать так:**

* ***теоретическое определение достоверных значений термодинамических свойств газообразных веществ в стандартном состоянии*** **(абсолютная энтропия *S°(T),*** **теплоемкость при постоянном давлении С°(Г), изменение энтальпии *[Н° (Т) - Н° (0)]*** **и энтальпия образования вещества при 298.15 К из элементов в стандартных состояниях *AjH^g), относящихся к различным классам соединений;***
* ***установление закономерностей, связывающих значения***

***термодинамических свойств со структурой молекул, и развитие на их основе структурно-аддитивных методов прогнозирования термодинамических свойств газообразных соединений.***

**Для достижения поставленной цели требовалось решить ряд конкретных задач, направленных на развитие теоретических методов расчетов термодинамических свойств газообразных соединений и повышение их точности. Учитывая возросшую в последние годы потребность в термодинамических данных, когда стало возможным термодинамическое моделирование процессов с участием тысяч соединений, в настоящей работе уделено внимание как точным методам, позволяющим рассчитывать значения термодинамических свойств газообразных веществ с точностью, сравнимой с погрешностями экспериментальных измерений, так и приближенным методам, которые несколько уступают по точности, но дают возможность достаточно быстро получать необходимые данные для отдельных классов соединений.**

**Главным направлением работы является *развитие методов расчета термодинамических свойств на основе квантово-химических расчетов.***

**Результаты квантово-химических расчетов всегда использовались при оценке молекулярных постоянных, необходимых для вычисления термодинамических функций. Сначала это были полуэмпирические расчеты, в которых часть параметров определяется из эмпирических закономерностей, что существенно снижает требования к компьютерным ресурсам и ускоряет расчеты, но не позволяет достичь высокой точности. Неэмпирические квантово-химические методы дают значительно более высокую точность, однако, до недавнего времени они были доступны только для небольших молекул. В настоящее время благодаря бурному развитию компьютерной техники стало возможным проведение квантово-химических расчетов для больших органических молекул на достаточно высоком теоретическом уровне. Особенно впечатляющие результаты достигнуты в квантово-химических расчетах энтальпии образования, достоверное теоретическое определение которой было неосуществимо еще** 10 **лет назад. Сегодня с помощью составных\* неэмпирических квантово-химических методов можно рассчитывать значения энтальпии образования с термохимической точностью.**

**Поскольку квантово-химические методы только недавно начали применяться для расчета термодинамических свойств, необходимо было прежде всего *проанализировать точность вычисляемых значений в зависимости от квантово-химической модели,*** **что и было сделано в настоящей работе на примере многочисленных расчетов для модельных соединений,**

**термодинамические свойства которых надежно определены из эксперимента. Для расчета термодинамических функций (*S°(T*), С° (Г), *[Н°(Т) -* Я°(0)]) методом**

**статистической термодинамики необходимы молекулярные постоянные (структурные параметры, частоты колебаний, потенциалы внутреннего вращения), значения которых можно рассчитать различными квантово­химическими методами. *В работе исследовано влияние метода расчета*** **(HF, МР2, B3LYP), *базисного набора*** **(6-31G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVTZ и др.) *и масштабирования частот колебаний на точность вычисляемых* ’ То есть состоящих из серии последовательных неэмпирических расчетов, которые позволяют вычислить поправки к базовой энергии и получить таким образом аппроксимацию теории более высокого уровня.**

***молекулярных постоянных и даны рекомендации, позволяющие достичь наилучших результатов при вычислении термодинамических функций.***

**Что касается энтальпии образования, то еще в последнем выпуске Химической энциклопедии (изд.: Большая Российская Энциклопедия, т. 5, 1998 г.) можно прочитать: "*Энтальпию образования определяют экспериментально калориметрическими измерениями. ... Теоретические расчеты энтальпии образования химических соединений пока неосуществимы. Возможны эмпирические оценки энтальпии образования, например, из энтальпий образования родственных соединений."* В настоящее время это утверждение устарело. Стандартный метод расчета энтальпии образования основан на определении из теоретического расчета энергии атомизации. Так как процесс атомизации приводит к разрыву химических связей, получить точное значение энтальпии образования из реакции атомизации можно только из неэмпирических расчетов высокого уровня, учитывающих эффекты корреляции электронов. До недавнего времени такие расчеты были действительно неосуществимы, однако сейчас появляются работы, в которых методами CCSD(T), QCISD(T) и др. с корреляционно согласованными базисными наборами рассчитаны энтальпии образования с точностью 2-4 кДж-моль-1. Правда такие расчеты требуют мощных компьютеров и пока возможны для небольших молекул. Для расчета энтальпий образования небольших и средних молекул были специально разработаны более экономичные составные квантово-химические методы, такие как рассмотренные в настоящей работе методы семейства Gaussian-и. И наконец, даже энтальпии образования больших молекул сегодня могут быть оценены с высокой точностью, если вместо реакций атомизации рассматривать изодесмические реакции. В этом случае за счет погашения корреляционных эффектов можно проводить расчеты с использованием квантово-химических моделей невысокого теоретического уровня, таких как выбранный нами метод B3LYP/6-31 l+G(3df,2p)//B3LYP/6-31 G(d,p).**

**В настоящей работе проведен расчет энтальпий образования более 400 соединений. *Из анализа полученных результатов сделан вывод, что современные квантово-химические методы позволяют во многих случаях прогнозировать величину энтальпии образования с точностью, сравнимой с погрешностями экспериментальных исследований. Для небольших и средних молекул высокую точность (4 — 8 кДж-молгГ1 ) дает метод Gaussian-ЗХ в применении к реакциям атомизации. Для больших молекул надежные значения энтальпии образования могут быть получены методом изодесмических реакций.* Показано, что точность рассчитанных этим методом величин А/Я**°98 **определяется несколькими факторами, а именно: возможностью**

**выбора реакций с хорошим балансом групп, наличием надежных экспериментальных данных по энтальпиям образования модельных соединений, рассмотрением нескольких изодесмических реакций с различными модельными соединениями и др.**

***С помощью квантово-химических методов в работе рассчитаны термодинамические свойства простых эфиров, хлор- и фосфорорганических соединений, полихлорированных бифенилов и производных ферроцена. Полученные результаты использованы для разрешения имеющихся противоречий в экспериментальных данных.*** **Впервые систематически проанализированы экспериментальные данные по энтальпиям образования фосфорорганических соединений, калориметрическое исследование которых сопряжено с трудностями из-за неполноты сгорания продуктов. Квантово­химические расчеты позволили рекомендовать наиболее надежные значения, а также указать на недостоверные величины, погрешность которых может составлять от 10 до 300 кДж-моль-1. Рассчитаны энтальпии образования большого количества фосфорорганических соединений, для которых экспериментальные данные отсутствуют.**

***Рассчитанные значения термодинамических свойств использованы для выявления закономерных взаимосвязей между строением и свойствами органических соединений. На основе установленных зависимостей разработаны структурно-аддитивные методы для прогнозирования термодинамических свойств через их аддитивные составляющие.*** **Очевидно, что рассчитать термодинамические свойства всех практически важных соединений невозможно, поскольку квантово-химические расчеты являются достаточно трудоемкими. Однако, значения, рассчитанные для ключевых соединений, могут быть использованы для разработки аддитивных методов, позволяющих достаточно быстро оценивать термодинамические свойства соединений, для которых нет экспериментальных данных. В настоящей работе такие методы разработаны для нескольких классов соединений и показана их высокая эффективность. Используя расчетные данные, впервые определены значения групповых вкладов для полихлорированных дибензо-я-диоксинов и дибензофуранов, фосфорорганических соединений и производных ферроцена, уточнены значения групповых вкладов для полициклических ароматических углеводородов и простых эфиров, при этом, для групповых вкладов, содержащих атомы С, Н и О, взяты значения, полученные на основе экспериментальных данных. Разработанный вариант метода групповой аддитивности, сочетающий использование экспериментальных и теоретических данных, позволяет прогнозировать значения термодинамических свойств неизученных веществ, а также проверять надежность экспериментальных данных.**

**Кроме того, в работе *разработан ряд эмпирических методик для оценки молекулярных постоянных,*** **которые могут быть полезны, если проведение необходимых квантово-химических расчетов пока неосуществимо, или если необходимо избежать трудоемких квантово-химических расчетов при рассмотрении соединений одного класса. К таким разработкам относятся *методики для оценки частот колебаний, электронных состояний соединений переходных металлов, а также учета взаимодействия волчков в молекулах со многими торсионными степенями свободы,*** **которые использованы для расчета термодинамических функций соединений разных классов. '**

**С использованием различных теоретических приближений, включая разработанные в настоящей работе, *определены надежные взаимосогласованные значения термодинамических свойств*** **(абсолютная энтропия, теплоемкость, изменение энтальпии и/или энтальпия образования) *более 1000 газообразных неорганических, органических и элементоорганических веществ в стандартном состоянии.*** **Рассмотрены соединения инертных газов, бора, алюминия, щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов, моноциклические углеводороды, кислород- и серосодержащие гетероциклы, линейные молекулы и радикалы с сопряженными тройными связями, полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные дибензо-н- диоксины, дибензофураны и бифенилы, простые эфиры, фосфорорганические соединения, производные ферроцена и др. Расчеты термодинамических свойств большинства соединений выполнены впервые или существенно уточнены по сравнению с известными в литературе.**

**Настоящая работа выполнялась на протяжении 30 лет и выбор объектов исследования определялся актуальностью и важностью получения термодинамических данных для изучаемых соединений. На начальном этапе это были различные неорганические и простые органические соединения, являющиеся продуктами сгорания топлив. Результаты этой работы вошли в четырехтомное справочное издание "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" под редакцией академика В.П. Глушко - основоположника отечественного жидкостного ракетного двигателестроения. Это издание вышло в печать в издательстве "Наука" в 1978 - 1982 годах, а в 1989 - 1993 годах было подготовлено переработанное издание на английском языке, опубликованное издательством Hemisphere, New York.**

**Расчет термодинамических свойств полициклических ароматических углеводородов проводился в рамках программы по оптимизации процессов переработки твердых топлив, проводимой в Объединенном институте высоких температур. Изучение хлорированных производных дибензо-л-диоксина, дибензофурана и бифенила выполнено с целью создания базы термодинамических данных для решения экологических проблем. Рассмотрение этих соединений потребовало развития научных подходов для расчета термодинамических свойств сложных органических соединений. Эти исследования были выполнены при поддержке Международного научного фонда (1993) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, 1994­1998): гранты № 94-02-05208-а и № 96-02-16223-а "Экспериментальные и теоретические исследования термодинамических свойств полихлорированных дибензо-я-диоксинов и дибензофуранов в кристаллическом и газообразном состояниях".**

**Новый этап в развитии методов расчета термодинамических свойств начался в конце 90-х годов, когда стало возможным широкое использование квантово-химических методов не только для расчета термодинамических функций (энтропии, теплоемкости, изменения энтальпии), но и энтальпии образования. В это время получены результаты, представляющие в настоящее время наибольший интерес. В рамках проектов РФФИ выполнены следующие исследования (2002 - 2007): "Теоретическое исследование термодинамических свойств полихлорированных бифенилов в газообразном состоянии" (№ 02-03- 32227-а), "Развитие экспериментальных и расчетных методов исследования теплофизических свойств алкил-/л/?е/и-алкиловых эфиров - перспективных антидетонаторов моторных топлив" (№ 02-02- 17009-а), "Развитие фундаментальных методов термодинамического исследования перспективных производных ферроцена" (№ 05-02-17435-а), "Теоретическое исследование термодинамических свойств фосфорорганических соединений в газовой фазе" (№ 05-03-32069-а). Результаты, полученные в ходе выполнения этих проектов детально обсуждаются в представленной диссертации.**

**Теоретическое исследование полихлорированных дибензо-и-диоксинов, простых эфиров и производных ферроцена проводилось параллельно с экспериментальными исследованиями термодинамических свойств этих соединений в лаборатории термохимии Химического факультета МГУ. Результаты теоретических расчетов теплоемкости использовались для экстраполяции значений давления пара в область температуры тройной точки. Разработанные структурно-аддитивные методы применялись для проверки взаимосогласованности экспериментальных данных.**

**Материал, представленный в диссертации, отражен в 104 публикациях, включая 9 справочных изданий, 61 статью в рецензируемых журналах,** 8 **обзоров в трудах Объединенного института высоких температур, 26 тезисов докладов на российских и международных конференциях, а также содержится в автоматизированной системе термодинамических данных ИВТАНТЕРМО (ИТЭС ОИВТРАН: 1992-2007).**

**Кроме расчетов термодинамических свойств, автором было выполнено довольно большое количество электронографических исследований строения разнообразных органических и нескольких неорганических молекул. Те из них, результаты которых были использованы для расчета термодинамических функций, включены в список публикаций по теме диссертации и рассматриваются в соответствующих главах.**

**В работе использовано несколько тысяч литературных источников по строению, спектрам и термодинамическим свойствам молекул и их цитирование заняло бы отдельный том. Поэтому в тексте даны лишь наиболее важные ссылки, а остальные можно найти в работах автора, которые цитируются в соответствующих разделах.**

**Настоящая работа выполнена в *отделе Химической термодинамики Объединенного института высоких температур РАН и в лаборатории электронографии на кафедре физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.*** **Ее выполнение было бы невозможно без постоянной помощи и поддержки сотрудников этих организаций. Работа явилась воплощением ряда идей доктора химических наук, профессора *Льва Вениаминовича Гурвича,*** **руководившего отделом Химической термодинамики Объединенного института высоких температур РАН вплоть до своей кончины в 1995 году.**

**Многие интересные результаты работы получены благодаря тесному сотрудничеству с доктором химических наук, профессором *Раисой Михайловной Варущенко,* работы которой в области калориметрических исследований являются признанными во всем мире.**

**Автор благодарна доктору химических наук, профессору *Льву Николаевичу Горохову,*** **прочитавшему рукопись в процессе ее подготовки и сделавшему ряд ценных замечаний.**

Особую признательность за помощь в работе автор выражает старшему научному сотруднику ***Наталии Федоровне Моисеевой,*** совместная работа с которой продолжается многие годы, а также доктору химических наук, профессору ***Льву Васильевичу Вилкову*** и доктору химических наук ***Игорю Федоровичу Шишкову,*** чья постоянная поддержка и помощь явились решающим фактором для написания настоящей работы.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. **Проанализирована зависимость точности вычисляемых значений термодинамических свойств (абсолютная энтропия *S°(T),* теплоемкость при постоянном давлении С°(Г), изменение энтальпии *[Н°(Т)~ Н°(*0)] и энтальпия образования вещества при 298.15 К из элементов в стандартных состояниях *AjHjgg)* от уровня квантово-химической модели. На основании**

**результатов расчетов для модельных соединений сформулированы условия получения наиболее достоверных результатов в зависимости от выбранного метода, базисного набора, масштабирующих множителей для частот колебаний, типа изодесмических реакций, используемых при расчете энтальпии образования, и др.**

1. **С помощью современных квантово-химических методов рассчитаны термодинамические свойства хлорированных**1 **углеводородов,[[1]](#footnote-1) полихлорированных бифенилов, полихлорированных дибензо-н-диоксинов,\* простых эфиров, фосфорорганических соединений, производных ферроцена и др. Показано, что во многих случаях точность расчетов близка к точности экспериментальных исследований.**
2. **Использование метода Gaussian-ЗХ позволило разрешить имеющиеся противоречия в экспериментальных значениях энтальпии образования хлор- и фосфорорганических соединений, калориметрические исследования которых сопряжены с трудностями:**

* **рекомендованы надежные экспериментальные данные для хлорированных метанов, этиленов и этанов; высказано предположение о неточности экспериментальных величин для пента- и гексахлорэтана;**
* **рекомендованы достоверные значения энтальпии образования хлорбензолов - соединений, для которых имеются противоречивые экспериментальные данные, точность которых долгие годы подвергалась сомнению;**
* **впервые систематически проанализированы имеющиеся**

**экспериментальные данные по энтальпиям образования фосфорорганических соединений; квантово-химические расчеты позволили рекомендовать наиболее надежные значения, а также указать на недостоверные величины, погрешность которых может составлять от** 10 **до 300 кДж-моль-1; рассчитаны энтальпии образования большого количества фосфорорганических соединений, для которых отсутствуют экспериментальные данные.**

1. **На основе рекомендованных в настоящей работе значений энтальпии образования хлорированных бензолов проведен расчет методом изодесмических реакций энтальпий образования наиболее опасных экотоксикантов - хлорированных производных дибензо-н-диоксина и бифенила. Полученные надежные термохимические данные для этих соединений вошли в ряд баз данных и расширяют возможности термодинамического моделирования химических процессов, связанных с охраной окружающей среды.**
2. **Предложена эмпирическая методика учета взаимодействия волчков при расчете термодинамических функций соединений с большим числом вращающихся групп. На ее основе рассчитаны значения термодинамических ФУНКЦИЙ 17** ПрОСТЫХ Эфиров **С„Н2„+20 *(п* < 8).**
3. **Разработана схема определения упрощенных валентно-силовых полей для**

**оценки частот колебаний, с помощью которой рассчитаны термодинамические функции линейных молекул и радикалов с сопряженными тройными связями, полициклических ароматических углеводородов,**

**гидрированных производных нафталина, антрацена и фенантрена, полициклических ароматических углеводородов с пятичленными кольцами, дибензо-и-диоксина, дибензофурана и их хлорированных производных и др.**

1. **Разработана методика использования теории кристаллического поля для оценки электронных состояний соединений переходных металлов, на основе которой оценены электронные состояния и рассчитаны термодинамические функции фторидов, хлоридов и оксидов урана и вольфрама.**
2. **Значения термодинамических функций нежестких молекул (моноциклические**

**углеводороды, гетероциклы, полихлорированные бифенилы, простые эфиры, фосфорорганические соединения и др.) вычислены методом**

**непосредственного суммирования по уровням энергии соответствующих потенциальных функций. Показана важность учета вклада движений большой амплитуды при расчете термодинамических функций методом статистической термодинамики.**

1. **В целом, с использованием различных теоретических методов определены надежные значения термодинамических свойств (энтропия, теплоемкость, изменение энтальпии и/или энтальпия образования) более** 1000 **газообразных веществ в стандартном состоянии. Эти данные послужили основой для установления закономерностей, связывающих термодинамические свойства со структурой молекул, и разработки на их основе структурно-аддитивных методов, позволяющих прогнозировать достоверные взаимосогласованные значения термодинамических свойств неисследованных соединений.**
2. **Разработанный вариант структурно-аддитивного метода использован для прогнозирования термодинамических свойств полициклических ароматических углеводородов, простых эфиров, фосфорорганических соединений, производных ферроцена и др..**

Методы групповой аддитивности использованы для проверки надежности экспериментальных и теоретических значений термодинамических свойств, рекомендованных в справочных изданиях и электронных базах данных.

1. Для этих классов соединений рассчитаны только значения энтальпии образования. [↑](#footnote-ref-1)