

### Семинар 13

#### Приложение на линейната многопроменлива регресия за изчисляване на топлини на образуване на алкани

**Задача 13.1.** В четвърта колона на таблицата са дадени топлините на образуване на шест алкана. Това са стандартните топлини на образуване ( $\Delta H_f(g)$ ), за газовата фаза, при температура 298.15 K (25 °C) и 1 atm налягане) изразени в Kcal/mol. Във втора и трета колона са дадени съответно броят на връзките C-C и C-H в тези съединения.

Алкан	N(C-C)	N(C-H)	$\Delta H_f(g)$
етан	1	6	-20.24
пентан	4	12	-35.00
метан	0	4	-17.89
2-метилпропан	3	10	-32.15
бутан	3	10	-30.15
хексан	5	14	-39.96

Ако  $d_1$  и  $d_2$  са търсените инкременти (добавки) съответно за връзките C-C и C-H, то за намиране на една адитивна схема за изчисляване на топлините на алкани, от данните за първите две съединения може да се състави системата от две уравнения с две неизвестни (добавките  $d_1$  и  $d_2$ ):

$$\begin{cases} 1 \cdot d_1 + 6 \cdot d_2 = -20.24 \\ 4 \cdot d_1 + 12 \cdot d_2 = -35.00 \end{cases}$$

а) Чрез умножение на първото уравнение по 2 и изваждане от второто, решете системата уравнения спрямо  $d_1$  и  $d_2$ .

**Решение:** Ако умножим първото уравнение по 2 ще получим

$$2 d_1 + 12 d_2 = -40.48$$

При изваждане на това уравнение от второто уравнение на системата ще получим:

$$4 d_1 + 12 d_2 - 2 d_1 - 12 d_2 = -35.00 - (-40.48)$$

или

$$2 d_1 = 5.48$$

или

$$d_1 = 2.74$$

Като заместим стойността на  $d_1$ , 2.74, в първото уравнение получаваме

$$2.74 + 6 d_2 = -20.24$$

или

$$d_2 = (-20.24 - 2.74)/6$$

или

$$d_2 = -3.83$$

И двата инкремента имат размерност Kcal/mol.

b) Напишете системата от две уравнения с две неизвестни, ако използвате данните за етан и хексан.

**Решение:** Системата уравнения е:

$$\begin{cases} 1 \cdot d_1 + 6 \cdot d_2 = -20.24 \\ 5 \cdot d_1 + 14 \cdot d_2 = -39.96 \end{cases}$$

c) Решете системата от уравнения, която сте съставили в т. b).

**Решение:** Умножаваме първото уравнение по -5 и го събираме с второто:

$$(-5)d_1 + (-5) \times 6 d_2 + 5 d_1 + 14 d_2 = (-5) \times (-20.24) + -39.96$$

или

$$(-16) d_2 = 61.24$$

или

$$d_2 = -3.8275$$

Като заместим стойността на  $d_2$ ,  $-3.8275$ , в първото уравнение получаваме

$$d_1 = -20.24 - 6(-3.8275)$$

или

$$d_1 = (-20.24 - 2.74)/6$$

или

$$d_1 = 2.725$$

Стойностите на инкрементите, получени от втората система уравнения са:

$$2.725 \text{ Kcall/mol и } -3.8275 \text{ Kcall/mol}$$

Стойностите на инкрементите, получени от първата система уравнения са:

$$2.74 \text{ Kcall/mol и } -3.83 \text{ Kcall/mol}$$

Различават ли се инкрементите  $h_{C-H}$  и  $h_{C-C}$  от тези получени при решаване на системата от уравнения в т. а)? Близки ли са по стойност двата набора от инкременти. Ако са близки, какъв извод може да се направи.

Макар и различни, двете двойки инкременти са много близки по стойност. Това е така, защото имаме почти идеална линейна зависимост на топлината на образуване от броя на метиленовите групи - вижте съответната фигура от лекция 13.

d) Приложете намерените инкременти в т. а) и изчислете топлините на образуване на останалите четири алкана. Защо инкрементите „работят зле“ за съединението 2-метилпропан?

**Решение:** С първата двойка инкременти топлината на образуване на другите четири алкана е:

$$\text{метан: } \Delta H_{f(g)} = 0 \times 2.74 + 4 \times (-3.83) = -15.32 \text{ Kcall/mol}$$

$$\text{2-метилпропан: } \Delta H_{f(g)} = 3 \times 2.74 + 10 \times (-3.83) = -30.08 \text{ Kcall/mol}$$

$$\text{бутан: } \Delta H_{f(g)} = 3 \times 2.74 + 10 \times (-3.83) = -30.08 \text{ Kcall/mol}$$

$$\text{хексан: } \Delta H_{f(g)} = 5 \times 2.74 + 14 \times (-3.83) = -39.92 \text{ Kcall/mol}$$

Получените резултати могат да се обобщят в следната таблица:

Алкан	N(C-C)	N(C-H)	$\Delta H_f(g)$ exp	$\Delta H_f(g)$ calc
етан	1	6	-20.24	-20.24
пентан	4	12	-35.00	-35.00
метан	0	4	-17.89	-15.32
2-метилпропан	3	10	-32.15	-30.08
бутан	3	10	-30.15	-30.08
хексан	5	14	-39.96	-39.92

Изчислените стойности се **разминават значително** за метана (няма C-C) връзки и 2-метилпропана (който не е линеен алкан). Точни изчислени стойности имаме за етана и пентана, но това е така, защото с техните данни се състави системата от уравнения и броят на уравненията беше равен на броя на неизвестните.

е) Приложете намерените инкременти в т. с) и изчислете топлините на образуване на останалите четири алкана. Защо инкрементите „работят зле“ за съединението 2-метилпропан?

**Отговор:** Работейки по същия начин получаваме:

Алкан	N(C-C)	N(C-H)	$\Delta H_f(g)$ exp	$\Delta H_f(g)$ calc
етан	1	6	-20.24	-20.24
пентан	4	12	-35.00	-35.03
метан	0	4	-17.89	-15.31
2-метилпропан	3	10	-32.15	-30.10
бутан	3	10	-30.15	-30.10
хексан	5	14	-39.96	-39.96

### Практически задачи

**Задача С1.** Отворете файла `seminar13_heats.xls`, с данни за топлините на образуване. Разгледайте таблицата (sheet) "Alkanes - 2 vars" в която се намират данните от задача 13.1. Вижте как задачата е решена с обратна матрица, а получените резултати от клетки B18 и B19 са използвани за изчисляване на топлините на образуване в колона F.

**Задача С2.** Отворете таблицата (sheet) "Alkanes - 3 vars". Изчислете следните матриците като използвате следните команди и разполагате резултатите в следните региони; матрицата A заема следния регион B2:D4 и представлява коефициентите в модела за топлините на образуване.

Матрица	Команда	Регион
$A^{-1}$	=MINVERSE (B2:D4)	B15:D17
$A^{-1} \cdot B$	=MMULT (B15:D17, E2:E4)	B18:B20

Прилагането на модела в колона G се основава на следната сума (за клетка G2)

$$= \$B\$18*B2 + \$B\$19*C2 + \$B\$20*D2$$

Обърнете внимание, че решението на трите уравнения с трите неизвестни е точно, т.е. намерените топлини по изчисления модел (с тези съединения) са изключително точни.

При метана има метилова група и една C-H връзка, което прави използването на схемата непродуктивно, даже и ако инкрементът на тази C-H връзка се изчислява чрез изваждане на инкрементите на групите.

**Задача С3.** Отворете таблицата (sheet) "Alkanes - 3 vars 5 Eqs" в същия файл. Изчислете следните матриците като използвате следните команди и

разполагате резултатите в следните региони; матрицата  $A$  заема следния регион B2:D6 и представлява коефициентите в модела за топлините на образуване.

Матрица	Команда	Регион
$A^T$	=TRANSPOSE (B2:D6)	B11:F13
$A^T * A$	=MMULT (B11:F13, B2:D6)	B16:D18
$(A^T * A)^{-1}$	=MINVERSE (B16:D18)	B21:D23
$(A^T * A)^{-1} * A^T$	=MMULT (B21:D23, B11:F13)	B26:F28
$(A^T * A)^{-1} * A^T * B$	=MMULT (B26:F28, E2:E6)	B30:B32

Прилагането на модела в колона F се основава на следната сума (за клетка F2)

$$= \$B\$30 * B2 + \$B\$31 * C2 + \$B\$32 * D2$$

**Задача C4.** Отворете таблицата (sheet) "Alkanes - 4 vars 6 Eqs" в същия файл. Изчислете топлините на образуване на алканите като използвате схемата от задача C3. Матрицата  $A$  заема следния регион B2:E7 и представлява коефициентите в модела за топлините на образуване - става въпрос за 4 инкремента за четирите групи,  $-CH_3$ ,  $-CH_2-$ ,  $>CH-$  и  $>C<$ .

**Задача C5.** Стартирайте програмата STATISTICA. Копирайте данните от задичи C2, C3 и C4 и изчислете регресията. Получихте ли същите резултати за инкрементите. Не забравяйте да изберете работа без отрез!