

Лекция 3

Оформление диссертации

С.М. Пестов

E-mail: pestov@mirea.ru

Свойства растворителей

Таблица 2.3 – Характеристика немезогенов.

Немезоген	Формула	Квалификация	ТУ (ГОСТ)
н-Гексан	C_6H_{14}	чда	ТУ 2631-003-05807999-98
н-Гептан	C_7H_{16}	эталонный	ГОСТ 25828-83
н-Октан	C_8H_{18}	ч	ТУ 6-09-3748-74
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	хч	ТУ 6-09-659-77
Циклогексан	C_6H_{12}	хч	ТУ 6-09-4357-77
Бензол	C_6H_6	чда	ГОСТ 5955-75
Толуол	C_7H_8	чда	ГОСТ 5789-78, изм. № 1, 2
о-Ксилол	C_8H_{10}	чда	ТУ 2631-088-44493179-03 с изм. 1.2.
Хлороформ	$CHCl_3$	хч	ТУ 2631-001-29483781-2004
Тетрахлорметан	CCl_4	хч	ГОСТ 20288-74, изм. № 1, 2
Хлорбензол	C_6H_5Cl	чда	ТУ 2631-028-44493179-99 с изм. 1
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	чда	ГОСТ 22300–76 изм 1–3

Очистка органических веществ

- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. - М.: Изд. ин. лит., 1958. - 518 с.

Суммарное содержание примесей в исходных ЖК реактивах

ЖК		$T_{\text{ф.п.}}, ^\circ\text{C}$	Содержание примесей, мол. %
4ОЦБ	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O-Ph-Ph-CN}$	K 78,3±0,2 I 76,1 N	1,0
5ОЦБ	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O-Ph-Ph-CN}$	K 48,3±0,3 N 67,5±0,3 I	1,5
8ОЦБ	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O-Ph-Ph-CN}$	K 52,0±0,3 S _A 66,3 N 79,0 I	1,4
PCH-3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-Cy-Ph-CN}$	K 43,3±0,2 N 44,3±0,3 I	1,3
PCH-5	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-Cy-Ph-CN}$	K 30,5±0,2 N 56,4±0,5 I	1,4

Свойства веществ

Table 1. Test Substances^a

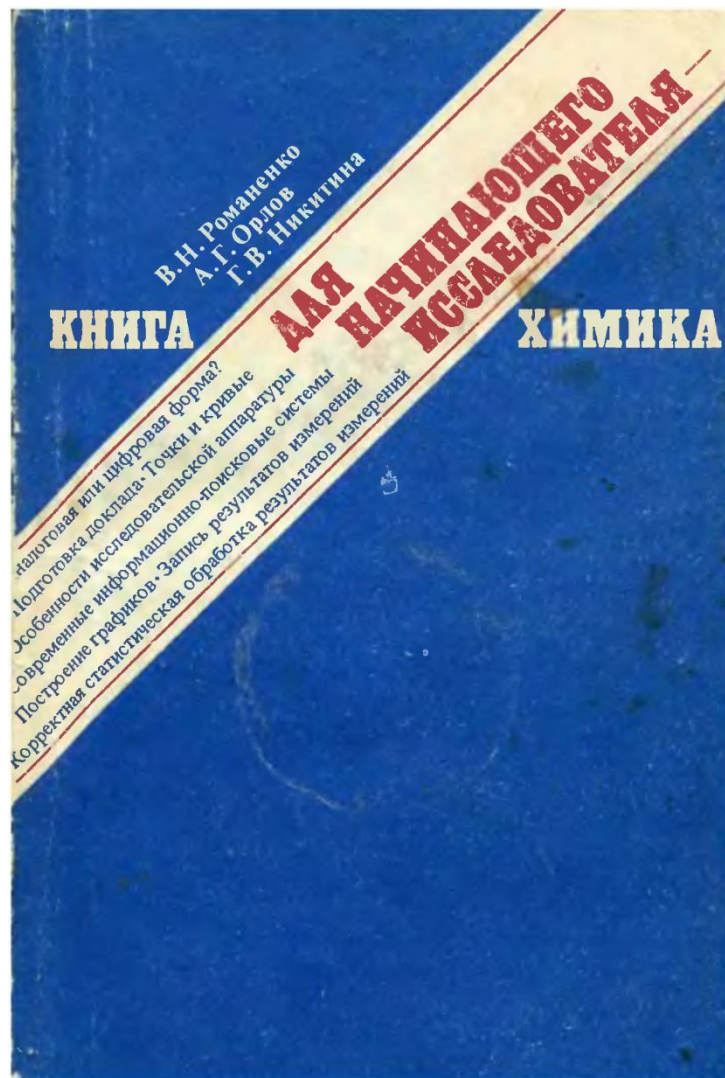
test substance	CAS-RN	M	H_m	T_m
		g/mol	J/mol	°C
benzoic acid	65-85-0	122.12	17 982	122
<i>p</i> -hydroxybenzoic acid	99-96-7	138.12	31 443	214
<i>p</i> -aminobenzoic acid	150-13-0	137.14	24 032	189
phenylacetic acid	103-82-2	136.15	16 000	77.8
<i>p</i> -hydroxyphenylacetic acid	156-38-7	152.15	28 384	151
<i>p</i> -aminophenylacetic acid	1197-55-3	151.16	43 938	204
paracetamol	103-90-2	151.17	27 100	170.5
ibuprofen	15687-27-1	206.28	25 500	77
<i>trans</i> -stilbene	103-30-0	180.25	27 690	125

^a CAS registry numbers are supplied by the author.

Synthesis. Compounds **1/n** were synthesized in-house according to the synthetic procedure shown in Fig. 5. Column chromatography was performed with silica gel 60 (63–200 μm , Fluka). Determination of structures and purity of intermediates and products was obtained by NMR spectroscopy (VARIAN Gemini 2000 and Unity Inova 500, VARIAN, all spectra were recorded at 27 °C). Microanalyses were performed using a CARLO Erba-CHNO 1102 elemental analyzer and MALDI-TOF MS measurements were performed on a Bruker Autoflex III system (Bruker Daltonics) operating in reflection and linear modes; the matrix solution was prepared by dissolving *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenyldene]malononitrile (DCTB, purchased from Sigma-Aldrich) in THF with a concentration of 20 mg ml⁻¹. The purity of all products was checked with thin layer chromatography (silica gel 60 F₂₅₄, Merck). CHCl₃/EtOAc mixtures and CHCl₃/MeOH mixtures were used as eluents and the spots were detected by UV radiation.

4-Cyano-1,3-phenylene bis[4-(4-hexadecylphenoxy)benzoate] (1/18).

Yield 58%. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /p.p.m. 8.40–8.25 (m, 8H, Ar-H), 7.82 (d, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (d, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (dd, ³J_{H-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (m, 4H, Ar-H), 7.13 (m, 2H, Ar-H), 7.12 (m, 2H, Ar-H), 2.67–2.54 (m, 4H, Ar-CH₂), 1.71–1.54 (m, 4H, CH₂), 1.38–1.18 (m, 60H, CH₂), 0.86 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 6H, CH₃). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /p.p.m. 164.20, 163.13, 162.81, 154.56, 153.24, 148.57, 148.54, 141.01, 140.95, 134.89, 134.77, 134.12, 132.54, 132.15, 130.63, 130.48, 130.42, 130.42, 129.44, 129.42, 121.11, 121.08, 120.14, 117.26, 114.54, 104.51, 77.24, 35.39, 31.91, 31.46, 29.69, 29.67, 29.66, 29.59, 29.50, 29.35, 29.28, 22.68, 14.10. MALDO-TOF MS (*m/z*) [M + Na]⁺ calcd. for C₇₁H₉₃NO₈Na, 1110.7; found 1110.7; analysis (calcd. for C₇₁H₉₃NO₈) C 78.20 (78.34), H 8.57 (8.61), N 1.28 (1.29).



Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитина Г. В.
Р 691 Книга для начинающего исследователя-химика. — Л.: Химия, 1987. — 280 с.

ПЕРВИЧНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ

- **Ошибки абсолютные и относительные, случайные и систематические.**
- **m - количество измерений**
- **Средняя арифметическая**
$$M_a = \Sigma y / m = (y_1 + y_2 + \dots + y_i + \dots + y_m) / m$$
- **Средняя геометрическая** $M_g = (\Pi y_i)^{1/m} = (y_1 \cdot y_2 \cdot \dots \cdot y_i \cdot \dots \cdot y_m)^{1/m}$
- **Средняя квадратическая**
- $M_s = (\Sigma y_i^2 / m)^{1/2} = ((y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_i^2 + \dots + y_m^2) / m)^{1/2}$
- **Медиана** $Md = y_{(m+1)/2}$ $Md = (y_{m/2} + y_{m/2+1}) / 2$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad s^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \right]$$

- **Дисперсия воспроизводимости**

$$S_j^2 = \Sigma (y_{ij} - y_{cpj})^2 / (m-1) = ((y_{1j} - y_{cpj})^2 + (y_{2j} - y_{cpj})^2 + \dots + (y_{mj} - y_{cpj})^2) / (m-1)$$

- **Среднее квадратическое отклонение**

$$S_j = (S_j^2)^{1/2} = (\Sigma (Y_{ij} - Y_{cpj})^2 / (m-1))^{1/2}$$

- **Коэффициент вариации**

$$V = S_j / Y_{cpj} \cdot 100\%$$

- **Размах**

$$R = Y_{\max j} - Y_{\min j}$$

- **Доверительный интервал для среднего**

$$B = y_{cpj} \pm t \cdot S_j / ((m)^{1/2}); \quad t_{(m-1, \alpha)}$$

Исключение грубых промахов

По Q-критерию: $Q = |y_m - y_{m-1}| / |y_m - y_1|$

Проверка однородности дисперсий

$F = S^2_1 / S^2_2$ – критерий Фишера;

G – критерий Кохрена

$$G = S^2_{\max} / \sum_{j=1}^n S^2_j > G_{\alpha(v, n)}$$

B/C – критерий Бартлетта (по χ^2)

$$B = \sum_{j=1}^n v_j \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^n v_j S_j^2}{\sum_{j=1}^n v_j} \right) - \sum_{j=1}^n v_j \cdot \ln S_j^2;$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(n-1)} \cdot \left(\sum_{j=1}^n \frac{1}{v_j} - \left(\sum_{j=1}^n v_j \right)^{-1} \right).$$

Преобразование функций к линейному виду

Преобразование функций к линейному виду

Функция	$\varphi(y)$	$\psi(x)$	Способ получения прямой линии на графике
$y = b_0 + bx$	y	x	Зависимость y от x строят в линейных координатах
$y = ax^b$	$\lg y$ $\ln y$	$\lg x$ $\ln x$	Зависимость y от x строят в логарифмических координатах
$y = k \cdot 10^{ax}$ или $y = ke^{ax}$	$\lg y$ $\lg y$	x x	Зависимость y от x строят в полулогарифмических координатах (ось x — линейная, ось y — логарифмическая)
$y = \frac{x}{(a + bx)}$	$1/y$ или x/y	$1/x$ или x	Зависимость $1/y$ от $1/x$ или x/y от x строят в линейных координатах
$y = b_0 + b_1x + b_2x^2$	$\frac{y - y_1}{x - x_1}$	x	Зависимость $\frac{y - y_1}{x - x_1}$ от x строят в линейных координатах
$y = k \cdot 10^{b_1x + b_2x^2}$ или $k = k \cdot e^{b_1x + b_2x^2}$	$\lg(y/y_1)$ $\ln(y/y_1)$	x x	Зависимость $\lg(y/y_1)$ от x и $\ln(y/y_1)$ от x строят в линейных координатах

• КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

- *Зависимость между двумя переменными величинами называется статистической, если каждому значению одной из них соответствует множество значений другой, но число этих значений не является постоянным, а сами значения не отражают определенной закономерности.*
- *Рассмотрим двумерные наблюдения, т.е. такие наблюдения, которые дают значения двух случайных величин x и y .*
- *Используем такую статистическую характеристику – ковариацию или второй смешанный центральный момент (иначе – корреляционный момент) величин x и y :*

$$S_x^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})(x - \bar{x})}{m - 1} \quad S_y^2 = \frac{\sum (y - \bar{y})(y - \bar{y})}{m - 1} \quad \text{cov}(xy) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{m - 1}$$

- ***Коэффициент корреляции***

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(xy)}{S_x S_y} = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

$$y = a + bx. \quad (5.1)$$

Коэффициенты регрессии b и a можно вычислить по формулам

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}, \quad (5.2)$$

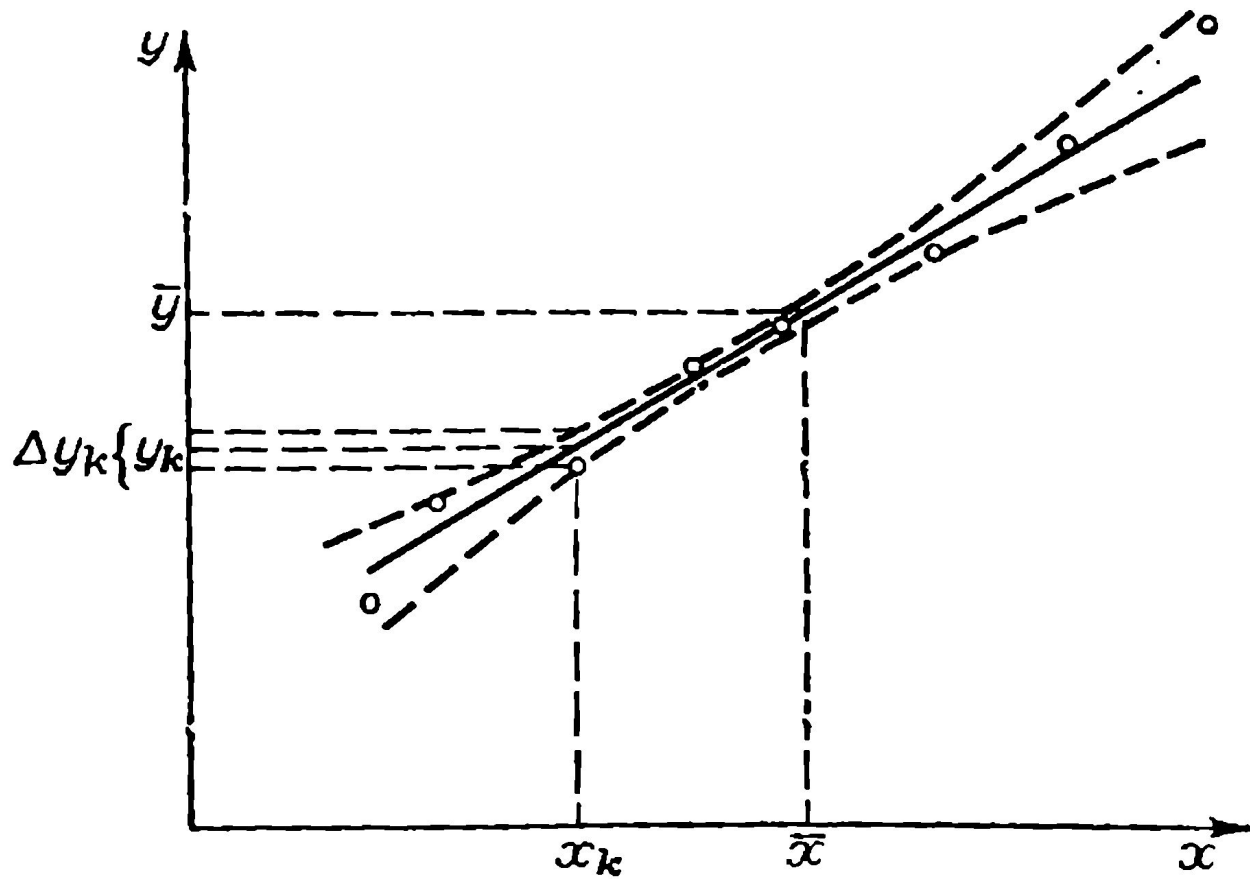
$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i}{m}. \quad (5.3)$$

Расчет погрешностей в определении коэффициентов линейной зависимости

$$s_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - 2}$$

$$s_b^2 = \frac{ms_{\text{ад}}^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}; \quad s_a^2 = \frac{s_b^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m}$$

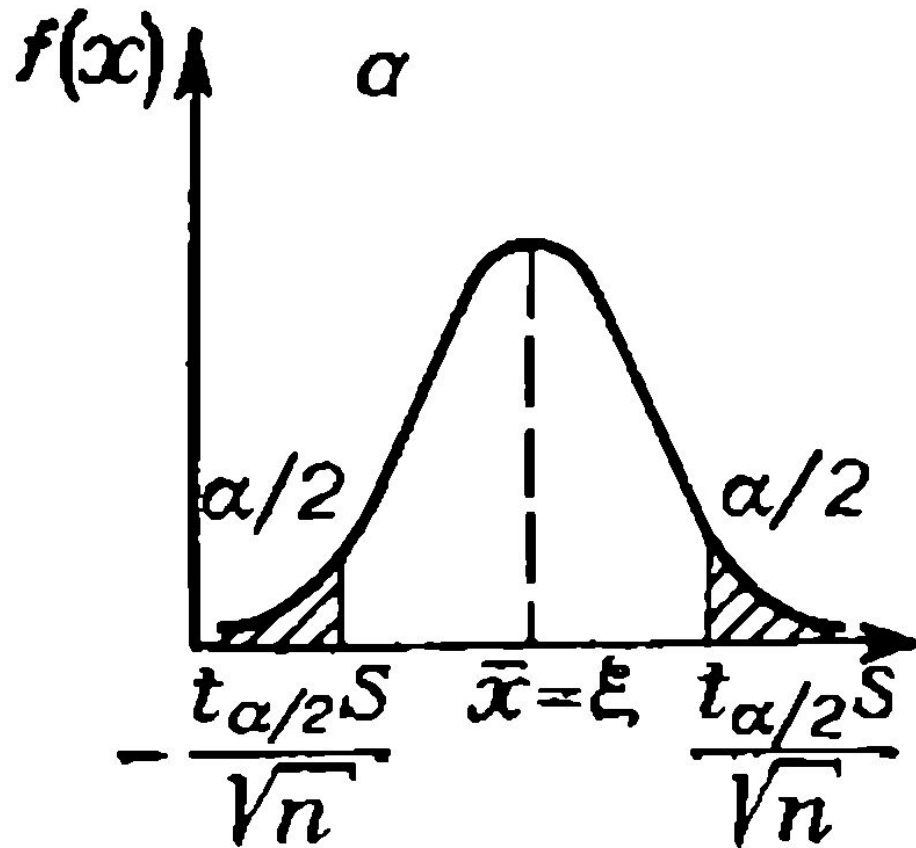
$$\Delta a = \pm t_{\alpha/2, f} s_a; \quad \Delta b = \pm t_{\alpha/2, f} s_b$$



$$\Delta y_k = \pm t_{\alpha/2} \cdot f_{\text{ад}}^S \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{m(x_k - \bar{x})^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}}$$

$$\Delta y = \pm t_{\alpha/2} \cdot f_{\text{ад}}^S / \sqrt{m}.$$

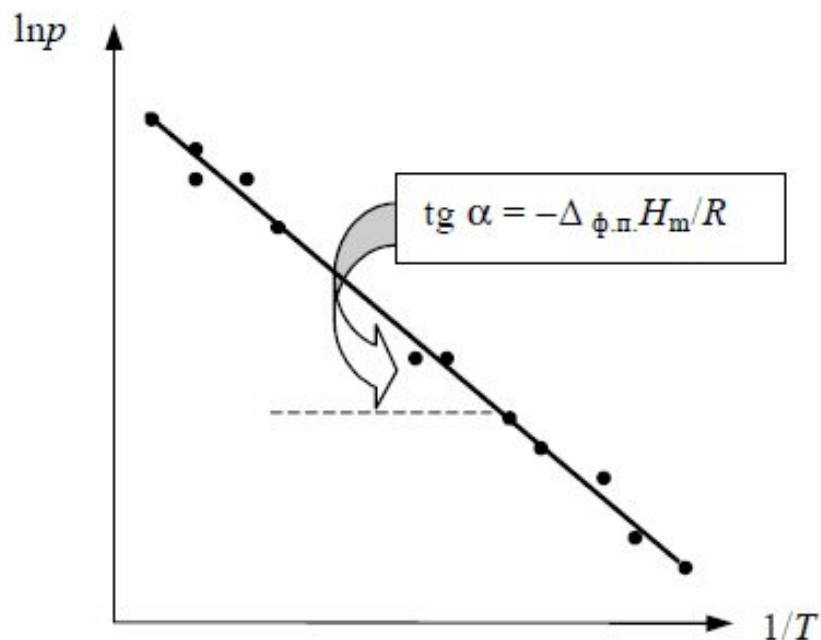
Обработка результатов эксперимента



Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} \underline{H}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta_{\text{ф.п.}} \underline{V}} \quad \frac{dp_{\text{насыщ.}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{испар.}} \underline{H}}{\Delta_{\text{испар.}} \underline{V} T_{\text{кип.}}} = \frac{\Delta_{\text{испар.}} \underline{H}}{\underline{V}_{\text{пар}} T_{\text{кип.}}} = \frac{\Delta_{\text{испар.}} \underline{H} \cdot p}{RT^2}$$

$$\Delta_{\text{испар.}} \underline{V} = \underline{V}_{\text{пар}} - \underline{V}_{\text{ж}} \approx \underline{V}_{\text{пар}} = RT/p.$$

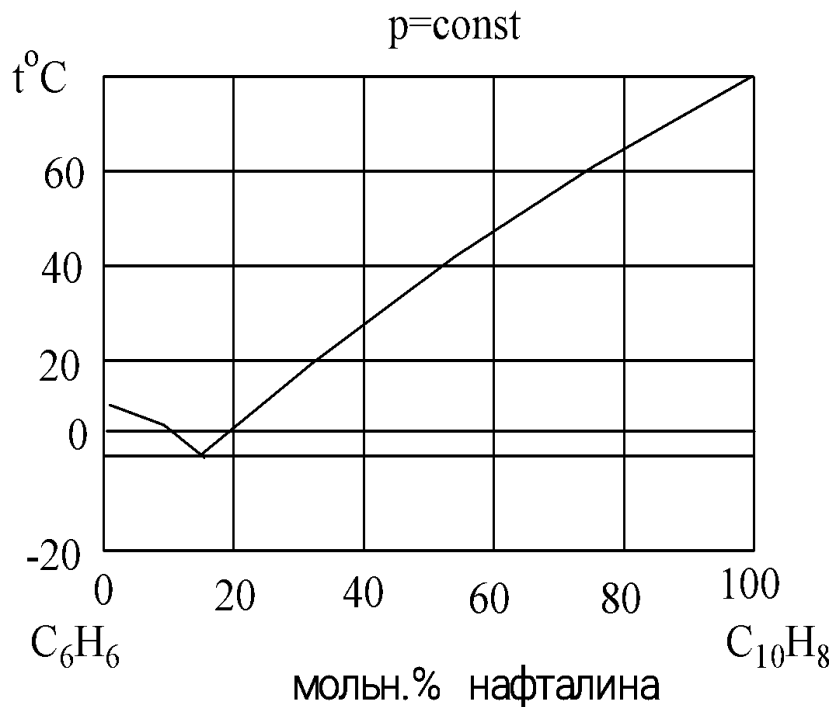


$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{RT} + C$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Уравнение Шредера



$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T_{\text{пл.}}^\circ} \right)$$

$$\ln x = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_{\text{В}} (T - T_{\text{пл}})}{RT_{\text{пл}} T}$$

Индивидуальное задание №1

- Рассчитайте энтальпию плавления (сольватации) для растворенного вещества и оцените погрешность ее определения.
- Номер варианта соответствует номеру в журнале группы
- В файле рассмотрен пример расчета

В рамках модели идеальных растворов для расчета растворимости используют уравнение Шредера:

$$\ln X = \frac{\Delta_{\text{пл}} H (T - T_{\text{пл}})}{R T_{\text{пл}} T}$$

или $\ln x = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} / R (1/T_{\text{пл}}^{\circ} - 1/T)$

x – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе при температуре T;

R = 8.314 Дж / (моль К) – универсальная газовая постоянная;

T_{пл.}^o и ΔH_{пл.}^o – температура и энтальпия плавления чистого вещества.

Это уравнение представляет собой линейную зависимость натурального логарифма мольной доли компонента от обратной температуры (в К)

$$\ln x = A - B / T$$

Y = a + b X, a и b - константы

$$a = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} / (R T_{\text{пл}}^{\circ}), \quad b = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} / R$$

Формулы для расчета коэффициентов а и b:

$$b = \frac{m * \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i * \sum_{i=1}^m y_i}{m * \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - b * \sum_{i=1}^m x_i}{m}$$

m – количество экспериментальных точек.

Вычисление дисперсии адекватности модели:

y_i и y_i' – экспериментальные и расчетные значения

Вычисление дисперсий S_a^2 и S_b^2

для коэффициентов а и b:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - y_i')^2}{m - 2}$$

$$S_b^2 = \frac{m S_{ад}^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}$$

$$S_a^2 = \frac{S_b^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m}$$

Расчет погрешности для коэффициентов Δa и Δb :

$$\Delta a = \pm t(\alpha=0,95; m-1) * S_a$$

$$\Delta b = \pm t(\alpha=0,95; m-1) * S_b$$

Расчет погрешности для энтальпии плавления

$$\Delta \Delta H = \Delta b * R$$

Конечный ответ приведите в виде: $\Delta_{\text{пл}} H \pm \Delta \Delta H$ кДж моль⁻¹

Определение значащих цифр

$$\Delta w_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right) \Delta w_1^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_k} \right) \Delta w_k^2.$$

Пример. Определим массу M жидкости плотностью $\bar{\rho} = 3200$ кг/м³, помещенной в цилиндрический сосуд диаметром $\bar{D} = 0,12$ м и высотой $\bar{H} = 0,25$ м. Погрешности измерения средних значений \bar{D} , \bar{H} и $\bar{\rho}$ равны: $\delta D = 0,0005$ м; $\delta H = 0,002$ м; $\delta \rho = 50$ кг/м³.

Расчетная формула

$$M = \pi D^2 H \rho / 4. \quad (3.30)$$

$$\frac{\delta M}{M} = \frac{1}{4} \left(\frac{\delta \pi}{\pi} + \frac{2\delta D}{\bar{D}} + \frac{\delta H}{\bar{H}} + \frac{\delta \rho}{\bar{\rho}} \right).$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta M}{M} &= \frac{1}{4} \left(\frac{\delta \pi}{\pi} + 0,0083 + 0,0080 + 0,0156 \right) = \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{\delta \pi}{\pi} + 0,032 \right). \end{aligned}$$

Ясно, что погрешность округления π должна быть взята такой, чтобы она не влияла на третий знак после запятой, т. е. чтобы выполнялось условие $\delta\pi/\pi \leq 0,001$, откуда $\delta\pi \leq 0,0031$. Округляя число π до 3,142, мы выполняем это условие. При этом $\delta\pi = 0,0004$ и

$$\frac{\delta M}{M} = 0,0004/3,142 + 0,032 \approx 0,032.$$

Согласно формуле (3.30),

$$\bar{M} = 3,142 (0,12)^2 0,25 \cdot 3200/4 = 9,049 \text{ кг.}$$

Тогда

$$\delta M = 0,032 \cdot 9,049 = 0,29 \text{ кг,}$$

и окончательный результат

$$\bar{M} = 9,049 \pm 0,29 \approx (9,05 \pm 0,29) \text{ кг.}$$

Отметим еще раз, что указанные границы результата $\pm 0,29$ кг являются предельными и не соответствуют доверительным границам, которые связаны исключительно со случайными погрешностями. Мы ничего не можем сказать и о вероятности рассеяния результатов вокруг значения 9,05 кг.

ГОСТ (Оформление результатов НИР).

ГОСТ 7.32-2017. Отчет о научно-исследовательской работе.

Структура и правила оформления.

Положение о магистерской диссертации МИРЭА.

Оформление списка литературы (ГОСТ 7.1-2003).

Примеры оформления списка литературы (ГОСТ 7.1-2003):

Боголюбов, А. Н. О вещественных резонансах в волноводе с неоднородным заполнением / А. Н. Боголюбов, А. Л. Делицын, М. Д. Малых // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3, Физика. Астрономия. – 2001. – № 5. – С. 23–25.

Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. - Л. : Химия, 1982, 592 с.

Pestov, S. Liquid crystals / S. Pestov, V. Vill / In: Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. 2 ed. / ed.: W. Martienssen - Berlin: Springer, 2018. P. 955-987.

Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК⁷ Н 04 В1/38, Н 04 J13/00.

Приемопередающее устройство / Чугаева В. И. ; заявитель и патентообладатель Воронеж. науч.-исслед. ин-т связи. – №2000131736/09 ; заявл. 18.12.00 ; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23