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		$T_{ф.п.,}$ °C	Содержание примесей, мол. %
4ОЦБ	C_4H_9O-Ph-Ph-CN	К 78,3±0,2 I 76,1 N	1,0
5ОЦБ	$C_5H_{11}O$-Ph-Ph-CN	К 48,3±0,3 N 67,5±0,3 I	1,5
8ОЦБ	$C_8H_{17}O$-Ph-Ph-CN	К 52,0±0,3 S_A 66,3 N 79,0 I	1,4
PCH-3	C_3H_7-Cy-Ph-CN	К 43,3±0,2 N 44,3±0,3 I	1,3
PCH-5	C_5H_{11}-Cy-Ph-CN	К 30,5±0,2 N 56,4±0,5 I	1,4

Свойства веществ

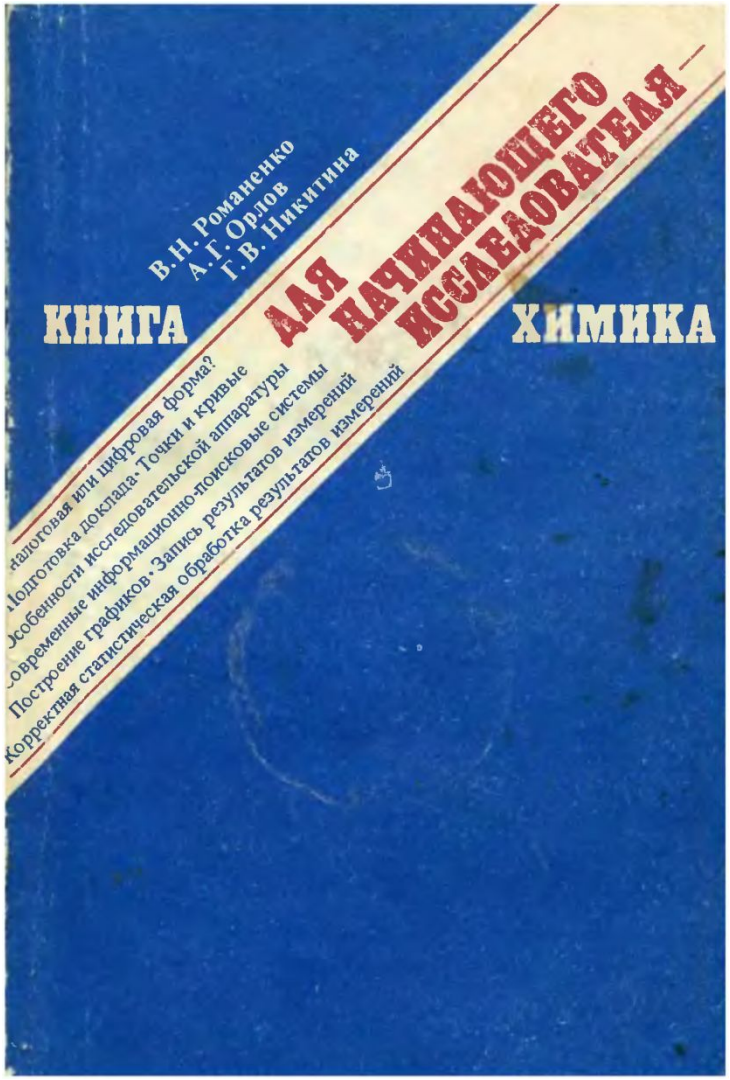
Table 1. Test Substances[a]

test substance	CAS-RN	M g/mol	H_m J/mol	T_m °C
benzoic acid	65-85-0	122.12	17 982	122
p-hydroxybenzoic acid	99-96-7	138.12	31 443	214
p-aminobenzoic acid	150-13-0	137.14	24 032	189
phenylacetic acid	103-82-2	136.15	16 000	77.8
p-hydroxyphenylacetic acid	156-38-7	152.15	28 384	151
p-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
trans-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-propenylidene]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 F_{254}, Merck). $CHCl_3$/EtOAc mixtures and $CHCl_3$/MeOH mixtures were used as eluents and the spots were detected by UV radiation.

4-Cyano-1,3-phenylene bis[4-(4-hexaadecylphenoxycarbonyl)benzoate] (1/18). Yield 58%. ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 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-CH_2), 1.71–1.54 (m, 4H, CH_2), 1.38–1.18 (m, 60H, CH_2), 0.86 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.0 Hz, 6H, CH_3). ^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): 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 $C_{71}H_{93}NO_8Na$, 1110.7; found 1110.7; analysis (calcd. for $C_{71}H_{93}NO_8$) 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*** $M_a=\Sigma y/m=(y_1+y_2+...+y_i+...+y_m)/m$
- ***Средняя геометрическая*** $M_g=(\Pi y_i)^{1/m}=(y_1 \cdot y_2 \cdot ... \cdot y_i \cdot ... \cdot y_m)^{1/m}$
- ***Средняя квадратическая***
- $M_s=(\Sigma y_i^2/m)^{1/2}=((y_1^2+y_2^2+...+y_i^2+...+y_m^2)/m)^{1/2}$
- ***Медиана*** $Md=y_{(m+1)/2}$ $Md=(y_{m/2}+y_{m/2+1})/2$

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

- ***Дисперсия воспроизводимости***

  $S_j^2=\Sigma(y_{ij}-y_{cpj})^2/(m-1)=((y_{1j}-y_{cpj})^2+(y_{2j}-y_{cpj})^2+...+(y_{mj}-y_{cpj})^2)/(m-1)$
- ***Среднее квадратическое отклонение***

  $S_j=(S_j^2)^{1/2}=(\Sigma(Y_{ij}-Y_{cp\,j})^2/(m-1))^{1/2}$
- ***Коэффициент вариации***

  $V=S_j / Y_{cp\,j} \cdot 100\%$
- ***Размах***

  $R = Y_{max\,j} - Y_{min\,j}$
- ***Доверительный интервал для среднего***

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

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

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

B/C – критерий Бартлетта (по χ^2)

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

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

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 — логарнфмическая)
$y = \dfrac{x}{(a + bx)}$	$1/y$ или x/y	$1/x$ x	Зависимость $1/y$ от $1/x$ или x/y от x строят в линейных координатах
$y = b_0 + b_1x + b_2x^2$	$\dfrac{y - y_1}{x - x_1}$	x	Зависимость $\dfrac{y - y_1}{x - x_1}$ 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:***

$$S_X^2 = \frac{\sum (x-\bar{x})(x-\bar{x})}{m-1} \qquad S_Y^2 = \frac{\sum (y-\bar{y})(y-\bar{y})}{m-1} \qquad \mathrm{cov}(xy) = \frac{\sum (x-\bar{x})(y-\bar{y})}{m-1}$$

- ***Коэффициент корреляции***

$$r_{xy} = \frac{\mathrm{cov}(xy)}{S_X S_Y} = \frac{\sum (x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum (x-\bar{x})^2 \sum (y-\bar{y})^2}}$$

$$y = a + bx. \tag{5.1}$$

Коэффициенты регрессии b и a можно вычислить по формулам

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

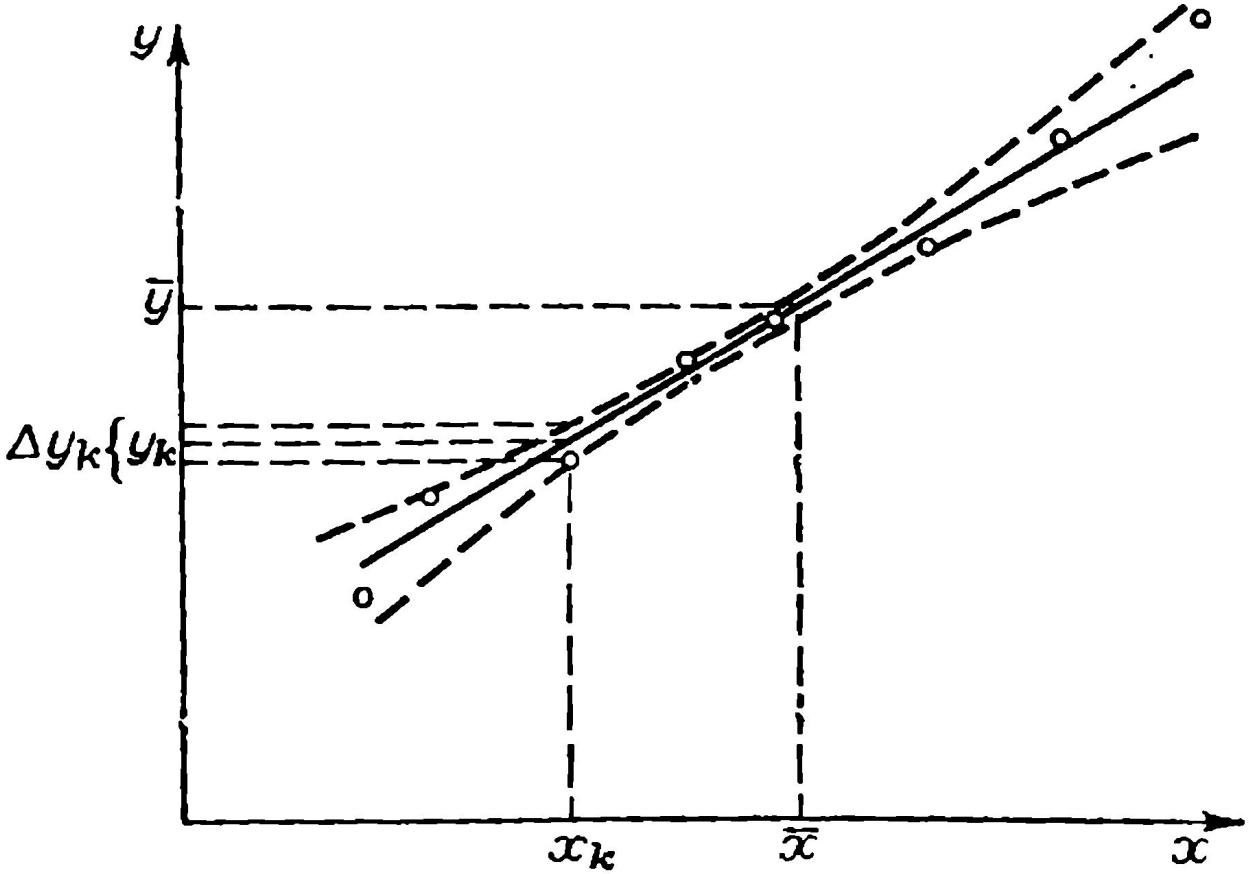
$$a = \frac{\sum_{i=1}^{m} y_i - b \sum_{i=1}^{m} x_i}{m}. \tag{5.3}$$

Расчет погрешностей в определении коэффициентов линейной зависимости

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

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

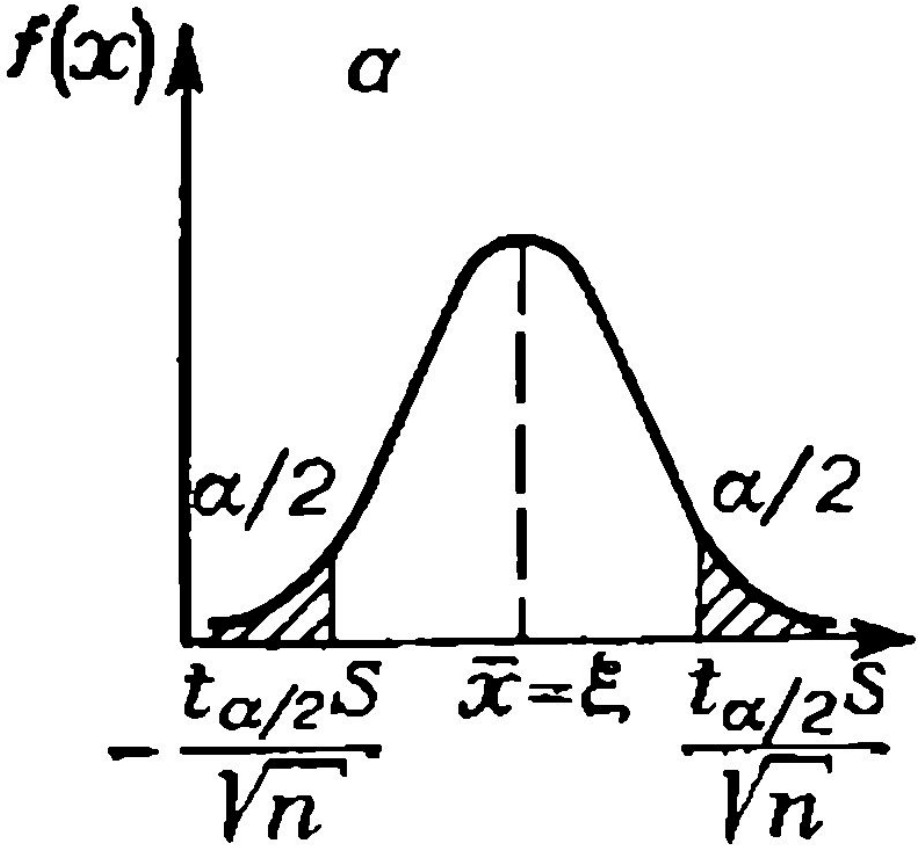
$$\Delta a = \pm t_{\alpha/2,\, f} s_a; \qquad \Delta b = \pm t_{\alpha/2,\, f} s_b.$$



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

$$\Delta y = \pm t_{\alpha/2,\, f} s_{\text{ад}} / \sqrt{m}.$$

Обработка результатов эксперимента

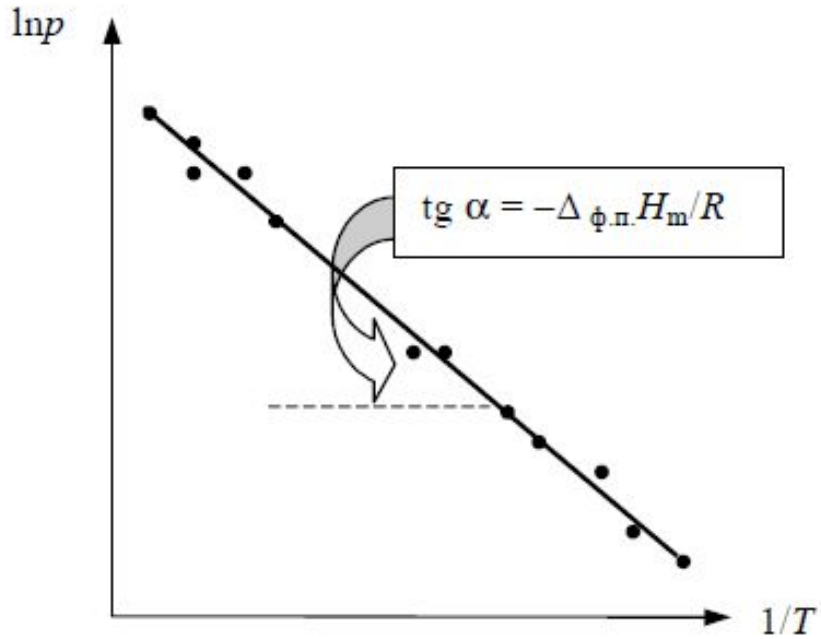


Уравнение Клаузиуса- Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{ф.п.}\underline{H}}{T_{ф.п.}\Delta_{ф.п.}\underline{V}}$$

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

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

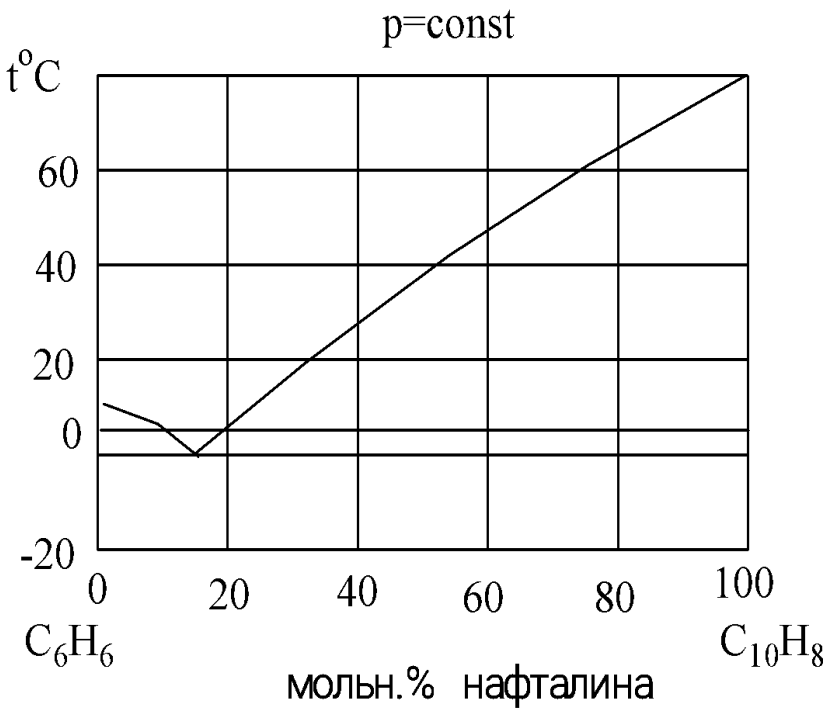


$$d\ \ln p = \frac{\Delta_{исп}H_m}{R}\cdot\frac{dT}{T^2}$$

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

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

Уравнение Шредера



$$\ln x_2 = \underline{\Delta H}^{o}_{пл}/R(1/T^{o}_{пл.} - 1/T_{пл.})$$

$$\ln x = \frac{\Delta_{пл} H_{В} \left(T - T_{пл}\right)}{R T_{пл} T}$$

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:

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

или $\ln x = \Delta H^{o}_{пл.} / R(1/T^{o}_{пл.} - 1/T)$

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

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

$T^{o}_{пл.}$ и $\Delta H^{o}_{пл.}$ – 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

$a = \Delta H^{o}_{пл.} / (R\, T^{o}_{пл.})$, $b = \Delta H^{o}_{пл.} / R$

Формулы для расчета коэффициентов a 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 a и b:

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

$$S_b^2 = \frac{m s_{\text{ад}}^2}{m \sum_{i=1}^{m} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{m} x_i)^2} \qquad S_a^2 = \frac{s_b^2 \sum_{i=1}^{m} x_i^2}{m}$$

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: $\Delta_{пл}H \pm \Delta\Delta H$ **кДж моль**$^{-1}$

Определение значащих цифр

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

Пример. Определим массу M жидкости плотностью $\bar{\rho} = 3200$ кг/м^3, 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/м^3.

Расчетная формула

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

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

$$\frac{\delta M}{M}=\frac{1}{4}\left(\frac{\delta\pi}{\pi}+0{,}0083+0{,}0080+0{,}0156\right)=$$

$$=\frac{1}{4}\left(\frac{\delta\pi}{\pi}+0{,}032\right).$$

Ясно, что погрешность округления π должна быть взята такой, чтобы она не влияла на третий знак после запятой, т. е. чтобы выполнялось условие $\delta\pi/\pi \leqslant 0{,}001$, откуда $\delta\pi \leqslant 0{,}0031$. 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),

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

Тогда

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

и окончательный результат

$$\overline{M}=9.049\pm 0{,}29\approx(9{,}05\pm 0{,}29)\ \text{кг}.$$

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, МПК^7 H 04 B1/38, H 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