

УДК 541.11

ЧТО НЕОБХОДИМО ЗНАТЬ, ЧТОБЫ РАССЧИТАТЬ ПОГРЕШНОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ИЗ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ? Рудный Е. Б. Ж. Физ. Химии.

В существующих термодинамических справочниках приводятся только погрешности энтальпий образования и приведенных энергий Гиббса. Однако этого недостаточно для расчета погрешности констант равновесия из-за коррелированности данных погрешностей. Для получения надежных оценок погрешности констант равновесия необходимо помимо данных погрешностей приводить и использовать ковариации между энтальпиями образования и приведенными энергиями Гиббса. На двух примерах, компиляции только калориметрических данных и компиляции только равновесных данных, показано, как можно определить требуемые ковариации в ходе обработки экспериментальных данных.

Рудный Е. Б.

## ЧТО НЕОБХОДИМО ЗНАТЬ, ЧТОБЫ РАССЧИТАТЬ ПОГРЕШНОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ИЗ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ?

В настоящее время появляется все большее число работ, посвященных расчету равновесного состава в многокомпонентных системах. Точность этих вычислений во многом зависит от точности используемых констант равновесия (или, что то же самое, энергий Гиббса  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$ ). К сожалению, при использовании даже самых лучших термодинамических справочников (например [1,2]) невозможно получить надежную оценку погрешности рассчитываемых констант равновесия.

Приведем следующий пример. Возьмем справочник "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" [1], который включает наиболее полную информацию о погрешности приводимых термодинамических величин, и рассчитаем погрешность константы равновесия реакции



при 1100 К. Соответственно закону распространения ошибок записываем

$$R^2 D\{\ln K^{\circ}(1)\} = \frac{1}{T^2} D\{\Delta_f H^{\circ}(g)\} + \frac{1}{T^2} D\{\Delta_f H^{\circ}(s)\} + D\{\Phi^{\circ}(g)\} + D\{\Phi^{\circ}(s)\} \quad (2)$$

где  $D$  - дисперсия,  $g$  соответствует молекуле в газовой фазе,  $s$  - веществу в твердом состоянии. При использовании погрешностей энтальпий образования  $\{\Delta_f H^{\circ}(KVO_2, s) = -978 \pm 5$  кДж/моль,  $\Delta_f H^{\circ}(KVO_2, g) = -665 \pm 16$  кДж/моль} и приведенных энергий Гиббса  $\{\Phi_{1100}^{\circ}(KVO_2, s) = 117 \pm 5$  Дж/моль·К,  $\Phi_{1100}^{\circ}(KVO_2, g) = 322 \pm 10$  Дж/моль·К} из справочника [1] погрешность  $\ln K^{\circ}(1)$  получается  $\pm 2.3$ . Это означает, что погрешность в самой константе равновесия  $K^{\circ}(1)$  составляет один порядок величины, или 1000%.

В то же время можно прочитать в справочнике [1], что константы

равновесия реакции (1) экспериментально измерены в интервале температур 1050 - 1230 К и их погрешности реально меньше, чем 50%  $\{\pm 0.4 \text{ в } \ln K^{\circ}(1)\}$ .

Ответ на вопрос, почему формула (2) привела к значительному завышению погрешности  $K^{\circ}(1)$  в данном примере, достаточно прост. Авторы справочника [1] получили энтальпию образования  $\Delta_f H^{\circ}_0(\text{KVO}_2, \text{г})$  из экспериментально измеренных констант равновесия реакции (1)

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{г}) = \Delta_f H^{\circ}(\text{с}) + T \{ \Phi^{\circ}(\text{г}) - \Phi^{\circ}(\text{с}) - R \ln K^{\circ}(1) \}$$

и использовали закон распространения ошибок для оценки ее погрешности

$$D\{\Delta_f H^{\circ}(\text{г})\} = D\{\Delta_f H^{\circ}(\text{с})\} + T^2 [D\{\Phi^{\circ}(\text{г})\} + D\{\Phi^{\circ}(\text{с})\} + R^2 D\{\ln K^{\circ}(1)\}]$$

Таким образом, погрешность энтальпии образования  $\text{KVO}_2$  в газовой фазе, приведенная в справочнике [1], коррелирована с погрешностями энтальпии образования  $\Delta_f H^{\circ}(\text{с})$  и приведенных энергий Гиббса. Это обстоятельство и привело к завышению погрешности  $\ln K^{\circ}(1)$  при использовании формулы (2). Следует отметить, что корреляция погрешностей приводимых термодинамических величин является общей чертой всех термодинамических справочников.

В данном конкретном случае возможно использовать достаточно подробное описание выбора рекомендованных величин в справочнике [1], чтобы, как минимум, оценить правильный порядок погрешности требуемой константы равновесия.

В настоящей работе рассмотрено как формализовать решение данной проблемы в общем случае. Во-первых, будет показано, какую информацию нужно приводить в дополнение к погрешностям термодинамических величин, чтобы учесть корреляции между ними. Во-вторых, и это составит большую часть этой статьи, рассмотрим как получить эту дополнительную информацию при выборе рекомендованных термодинамических величин.

Учет корреляции между погрешностями энтальпий образования и приведенными энергиями Гиббса. Вначале напомним полезные соотношения

из математической статистики (см. например [3]), которые будут использованы в дальнейшем. Пусть  $\vec{x}$  - это вектор случайных величин, а  $D(\vec{x})$  - его дисперсионная матрица. Если  $\vec{x}$  состоит из независимых случайных величин, то  $D(\vec{x})$  имеет диагональный вид и состоит из индивидуальных дисперсий случайных величин. В случае, когда случайные величины, входящие в  $\vec{x}$ , коррелированы между собой, недиагональные члены в  $D(\vec{x})$ , называемые ковариациями, не равны нулю.

Пусть вектор случайных величин  $\vec{y}$  является линейным преобразованием вектора  $\vec{x}$

$$\vec{y} = A \vec{x}$$

(A - матрица преобразования). Тогда дисперсионную матрицу вектора  $\vec{y}$  можно рассчитать по следующей формуле

$$D(\vec{y}) = A D(\vec{x}) A' \quad (3)$$

где D - дисперсионная матрица и надстрочный индекс ' означает транспонирование. Уравнение (3) является обобщенной записью закона распространения ошибок. Только в случае линейной независимости случайных величин, входящих в  $\vec{x}$ , из (3) получаются формулы типа (2). В противном случае в (2) должны войти ковариации, то есть недиагональные члены из  $D(\vec{x})$ .

Случайные величины, входящие в вектор  $\vec{y}$ , коррелированы со случайными величинами из вектора  $\vec{x}$ . Ковариации между индивидуальными случайными величинами содержатся в ковариационной матрице  $COV(\vec{y}, \vec{x})$ , которую можно рассчитать следующим образом

$$COV(\vec{y}, \vec{x}) = COV(\vec{x}, \vec{y})' = A D(\vec{x}) \quad (4)$$

Применим уравнение (3) к случаю химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (5)$$

которая задается стехиометрическим вектором  $\vec{\nu} = \{\nu_1, \dots, \nu_m\}'$ . ( $\nu_i > 0$  для продуктов и  $\nu_i < 0$  для реагентов). Константа равновесия  $K^O(5)$

$$R \ln K^O(5) = - \frac{\vec{\nu}' \Delta_f^O H}{T} + \vec{\nu}' \vec{\phi}$$

зависит от вектора энтальпий образования  $\Delta_f^O H = \{\Delta_f H_1^O, \dots, \Delta_f H_m^O\}'$  и

вектора приведенных энергий Гиббса  $\vec{\Phi} = \{\Phi_1^0, \dots, \Phi_m^0\}'$ . В данном случае  $\vec{Y}$  представляет собой скаляр  $R \ln K^0(5)$ ,  $\vec{x}$  это составной вектор

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} \Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}} \\ \vec{\Phi} \end{pmatrix}$$

дисперсионная матрица которого имеет вид

$$D(\vec{x}) = \begin{pmatrix} D(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}) & \text{COV}(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}, \vec{\Phi}) \\ \text{COV}(\vec{\Phi}, \Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}) & D(\vec{\Phi}) \end{pmatrix}$$

и матрица преобразования  $A$  - это строка

$$A = \left( -\frac{\vec{v}}{T} \quad \vec{v} \right)$$

Применение уравнения (3) дает следующую формулу для дисперсии константы равновесия

$$R^2 D\{\ln K^0(5)\} = \frac{1}{T^2} \{ \vec{v}' D(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}) \vec{v} \} + \vec{v}' D(\vec{\Phi}) \vec{v} - \\ - \frac{1}{T} \{ \vec{v}' \text{COV}(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}, \vec{\Phi}) \vec{v} + \vec{v}' \text{COV}(\vec{\Phi}, \Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}) \vec{v} \}$$

Полученное уравнение дает ответ на вопрос, вынесенный в название статьи. Для оценки погрешности константы равновесия кроме погрешностей энтальпий образования и приведенных энергий Гиббса {диагональные члены  $D(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}})$  и  $D(\vec{\Phi})$ } необходимо знать ковариации между энтальпиями образования {недиагональные члены  $D(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}})$ }, ковариации между приведенными энергиями Гиббса {недиагональные члены  $D(\vec{\Phi})$ } и ковариации между энтальпиями образования и приведенными энергиями Гиббса {матрица  $\text{COV}(\Delta_{\vec{f}}^{\vec{H}}, \vec{\Phi})$ }. Только в случае равенства всех этих ковариаций нулю (крайне редкий случай в термодинамической практике) можно использовать формулу (2).

В настоящее время в термодинамических справочниках и оригинальных работах приводятся только погрешности полученных энтальпий образования и приведенных энергий Гиббса. Ковариации между термодинамическими параметрами не приводятся и обычно даже не упоминаются. Основной причиной этого, по-видимому, является недостаточное знакомство с понятием ковариации большинства экспериментаторов. В то же время получить ковариации параметров при обработке экспериментальных данных

ничуть не труднее, чем получить погрешности этих параметров. Для этого можно использовать следующий подход. Выразим табулируемые термодинамические величины (вектор  $\vec{y}$ ) как функции экспериментально измеряемых величин (вектор  $\vec{x}$ ). Как правило, измеряемые величины некоррелированы между собой  $\{D(\vec{x}) \text{ имеет диагональный вид}\}$ . В крайнем случае структуру  $D(\vec{x})$  можно вывести из априорных соображений, связанных с условиями проведения экспериментов. После этого использование формул (3) и (4) даст наряду с погрешностями табулируемых величин и необходимые ковариации.

Рассмотрим изложенный подход более подробно на двух примерах – компиляция только калориметрических данных и компиляция только равновесных данных.

**Компиляция калориметрических данных.** Рассмотрим простейшую задачу. Пусть все исходные имеющиеся данные получены только в калориметрических экспериментах: вектор экспериментальных энтальпий реакций  $\Delta_r^{\circ}H = (\Delta_r^{\circ}H_1, \dots, \Delta_r^{\circ}H_n)'$  (калориметрия сгорания и растворения) и вектор приведенных энергий Гиббса  $\vec{\Phi} = \{\Phi_1^{\circ}, \dots, \Phi_m^{\circ}\}'$  (интегралы от измерения теплоемкости индивидуальных веществ). Для простоты будем считать, что все энтальпии реакций измерены при стандартной температуре.

В такой постановке задачи дисперсионная матрица  $D(\vec{\Phi})$  имеет диагональную форму, поскольку  $\Phi_i^{\circ}$  для разных веществ получены в независимых экспериментах. Ковариационная матрица  $\text{COV}(\Delta_r^{\circ}H, \vec{\Phi})$  также равна нулю, так как энтальпии образования получаются только из энтальпий реакций без участия приведенных энергий Гиббса. Соответственно, единственно оставшаяся проблема – это дисперсионная матрица  $D(\Delta_r^{\circ}H)$ , которая может содержать недиагональные члены, ковариации между различными энтальпиями образования  $\text{cov}(\Delta_r^{\circ}H_i, \Delta_r^{\circ}H_j)$ .

Будем считать, что все энтальпии реакций измерены в независимых

экспериментах. Это означает, что дисперсионная матрица  $\mathbb{D}(\Delta_{\text{r}}^{\rightarrow}\text{H})$  имеет диагональную форму. Запишем ее в виде

$$\mathbb{D}(\Delta_{\text{r}}^{\rightarrow}\text{H}) = \sigma^2 \mathbf{diag}(w_1^{-1}, \dots, w_n^{-1}) \quad (6)$$

где  $w_i$  – вес для  $i$ -ой реакции и  $\sigma^2$  – дисперсия на единицу веса.

Запишем соотношение между энтальпиями образования и энтальпиями реакций

$$\chi \Delta_{\text{f}}^{\rightarrow}\text{H} = \Delta_{\text{r}}^{\rightarrow}\text{H} \quad (7)$$

где  $\chi$  это стехиометрическая матрица

$$\chi = (\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_n)'$$

Ранг матрицы  $\chi$  всегда меньше, чем число веществ, участвующих во всех  $n$  реакциях ( $\mathbf{rank}(\chi) < m$ , это следствие закона сохранения массы элементов в химических реакциях). На практике это означает, что мы должны разделить все вещества на два подмножества: подмножество А с известными энтальпиями образования и подмножество В с неизвестными энтальпиями образования. Соответственно, вектор энтальпий образования и стехиометрическая матрица запишутся в следующем виде

$$\Delta_{\text{f}}^{\rightarrow}\text{H} = \begin{pmatrix} \Delta_{\text{f}}^{\rightarrow}\text{H}_\text{A} \\ \Delta_{\text{f}}^{\rightarrow}\text{H}_\text{B} \end{pmatrix} \quad \chi = (\chi_\text{A}, \chi_\text{B})$$

а уравнение (7) примет вид

$$\chi_\text{B} \Delta_{\text{f}}^{\rightarrow}\text{H}_\text{B} = \Delta_{\text{r}}^{\rightarrow}\text{H} - \chi_\text{A} \Delta_{\text{f}}^{\rightarrow}\text{H}_\text{A} \quad (8)$$

В общем случае, для разделения веществ на два подмножества мы должны использовать определение, что энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии тождественно равна нулю. Это означает, что подмножество А это простые вещества в стандартном состоянии и подмножество В – остальные вещества.

Для решения уравнения (8) матрица  $\chi_\text{B}$  должна иметь полный ранг. Если это не так, то невозможно найти энтальпия образования всех веществ, входящих в подмножество В, без дополнительных экспериментальных энтальпий реакций.

Согласно определению энтальпии образования простого вещества можно записать

$$\Delta_{fA}^{\rightarrow} H_A = 0 \quad \mathbb{D}(\Delta_{fA}^{\rightarrow} H_A) = 0$$

и использовать метод наименьших квадратов с весовой матрицей

$$W = \mathbb{D}(\Delta_{rH}^{\rightarrow})^{-1}$$

Это позволяет выразить неизвестные энтальпии образования через экспериментальные энтальпии реакций

$$\Delta_{fB}^{\rightarrow} H_B = (\chi_B' W \chi_B)^{-1} \chi_B' W \Delta_{rH}^{\rightarrow} \quad (9)$$

Теперь использование уравнений (3) и (6) дает выражение для дисперсионной матрицы получаемых энтальпий образования

$$\mathbb{D}(\Delta_{fB}^{\rightarrow} H_B) = \sigma^2 (\chi_B' W \chi_B)^{-1} \quad (10)$$

Диагональные элементы данной матрицы представляют собой дисперсии получаемых энтальпий образования, а недиагональные члены – ковариации между разными энтальпиями образования.

Полная дисперсионная матрица всех энтальпий образования  $\mathbb{D}(\Delta_{fH}^{\rightarrow})$  записывается следующим образом

$$\mathbb{D}(\Delta_{fH}^{\rightarrow}) = \mathbb{D} \begin{pmatrix} \Delta_{fB}^{\rightarrow} H_B \\ \Delta_{fA}^{\rightarrow} H_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{D}(\Delta_{fB}^{\rightarrow} H_B) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Формулы (10) и (11) дают ответ на первую задачу. Однако, при использовании такого разделения:  $\chi_A$  – простые вещества в стандартном состоянии и  $\chi_B$  – остальные вещества, часто необходимо включить очень большое количество реакций, чтобы получить полный ранг матрицы  $\chi_B$ . Например, чтобы использовать такое разделение при компиляции справочников типа [1] и [2] необходимо решить систему из  $\approx 10000$  уравнений с  $\approx 1000$  неизвестными. При этом следует иметь в виду, что после решения этой системы уравнений один раз при включении экспериментальных данных о новых веществах придется решать такую систему уравнений заново.

Более удобным представляется пошаговый путь включения экспериментальных энтальпий реакций с участием новых веществ. На первом шаге определяются энтальпии образования некоторых веществ с использованием формул (9)-(11). Далее можно включать эти вещества в



подмножество  $A$  с известными энтальпиями образования. При этом необходимо несколько модифицировать приведенные выше уравнения, поскольку теперь уже  $\Delta_f^{\rightarrow}H_A \neq 0$  и  $D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A) \neq 0$ , но они известны.

Первый вопрос, который возникает при использовании метода наименьших квадратов при решении системы уравнений (8) – это нужно ли включать дисперсионную матрицу  $D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A)$  в весовую матрицу  $W$ . Для ответа на этот вопрос рассмотрим переход от (7) к (8) более внимательно. При сделанном переходе подразумевается, что мы не хотим менять численные значения энтальпий образования веществ из подмножества  $A$  ни в малейшей степени. Это означает, что при нахождении решения уравнений (8) все энтальпии образования  $\Delta_f^{\rightarrow}H_A$  рассматриваются как точно заданные и весовая матрица должна быть такая же, как и при решении системы уравнений (9)

$$W = \mathbf{diag}(W_1, \dots, W_n)$$

В противном случае, если мы хотим учесть погрешности  $D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A)$  при нахождении неизвестных энтальпий образования  $\Delta_f^{\rightarrow}H_B$ , это фактически означает, что мы не возражаем против небольшого изменения энтальпий образования  $\Delta_f^{\rightarrow}H_A$  в ходе нахождения решения. Для этого необходимо применить метод наименьших квадратов не к системе уравнений (8), а к следующей системе уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} (X_A, X_B) \begin{pmatrix} \Delta_f^{\rightarrow}H_A \\ \Delta_f^{\rightarrow}H_B \end{pmatrix} = \Delta_r^{\rightarrow}H \\ E \Delta_f^{\rightarrow}H_A = \Delta_f^{\rightarrow}H_A \end{array} \right. \quad (11)$$

где  $E$  – это единичная матрица.

Переход от уравнений (11) к уравнениям (8) возможен лишь при "забывании" о погрешности  $D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A)$  и решение в данном случае записывается следующим образом

$$\Delta_f^{\rightarrow}H_B = (X_B' W X_B)^{-1} X_B' W (\Delta_r^{\rightarrow}H - X_A \Delta_f^{\rightarrow}H_A) \quad (12)$$

Однако для нахождения полных погрешностей найденных энтальпий образования  $\Delta_f^{\rightarrow}H_B$  необходимо учесть погрешности  $\Delta_f^{\rightarrow}H_A$ . Для этого применим формулы (3) и (4) к уравнению (12) и учтем что вектора  $\Delta_r^{\rightarrow}H$  и  $\Delta_f^{\rightarrow}H_A$  статистически независимы  $\{\text{COV}(\Delta_r^{\rightarrow}H, \Delta_f^{\rightarrow}H) = 0\}$ . Это дает

$$D(\Delta_f^{\rightarrow}H_B) = A \{D(\Delta_r^{\rightarrow}H) + X_A D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A) X_A'\} A' \quad (13)$$

$$\text{COV}(\Delta_f^{\rightarrow}H_B, \Delta_f^{\rightarrow}H_A) = A X_A D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A) \quad (14)$$

где

$$A = (X_B' W X_B)^{-1} X_B' W$$

Полная дисперсионная матрица всех энтальпий образования  $D(\Delta_f^{\rightarrow}H)$  теперь записывается в следующем виде

$$D(\Delta_f^{\rightarrow}H) = D \begin{pmatrix} \Delta_f^{\rightarrow}H_B \\ \Delta_f^{\rightarrow}H_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D(\Delta_f^{\rightarrow}H_B) & \text{COV}(\Delta_f^{\rightarrow}H_B, \Delta_f^{\rightarrow}H_A) \\ \text{COV}(\Delta_f^{\rightarrow}H_A, \Delta_f^{\rightarrow}H_B) & D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A) \end{pmatrix} \quad (15)$$

где матрица  $D(\Delta_f^{\rightarrow}H_A)$  должна быть задана перед нахождением  $\Delta_f^{\rightarrow}H_B$ , а остальные матрицы рассчитываются по уравнениям (13) и (14).

**Компиляция равновесных данных.** Существуют два пути получения энтальпий реакций из констант равновесия. На слэнге практической термодинамики они называются обработкой по второму и третьему закону. Первый путь использует температурную зависимость констант равновесия, второй – численные значения  $\Delta_r S^{\circ}$  ( $\Delta_r \Phi^{\circ}$ ), вычисленные из абсолютных энтропий веществ. Рассмотрим только обработку по третьему закону, поскольку обычно именно она используется при компиляции констант равновесия. При обработке по второму закону более трудно получить набор взаимно согласованных термодинамических данных [1,2].

Пусть измерены константы равновесия  $K_{i,j}^{\circ}$  в  $n$  реакциях. Подстрочный индекс  $i$  означает номер реакции,  $i=1, \dots, n$ ; подстрочный индекс  $j$  – номер измеренной константы равновесия в  $i$ -ой реакции. Для определения неизвестных энтальпий образования необходимо минимизировать следующую сумму квадратов отклонений

$$\sum_{i,j} (R \ln K_{i,j}^{\circ} + \frac{\vec{v}'_i \Delta_{fH}}{T_{i,j}} - \vec{v}'_i \vec{\phi})^2 w_{i,j} \quad (16)$$

где  $w_i$  – вес для константы равновесия  $K_{i,j}^{\circ}$ . В обработке по третьему закону вектор  $\vec{\phi}$  считается априорно заданным. В этом случае, как показано в работе [4], минимум суммы квадратов отклонений (16) достигается одновременно с минимумом

$$\sum_i (\Delta_{rH_i}^{\circ} - \vec{v}'_i \Delta_{fH})^2 w_i \quad (17)$$

где

$$\Delta_{rH_i}^{\circ} = \frac{\sum_j (\vec{v}'_i \vec{\phi} - R \ln K_{i,j}^{\circ}) w_{i,j} T_{i,j}^{-1}}{\sum_j w_{i,j} T_{i,j}^{-2}} \quad (18)$$

это средняя экспериментальная энтальпия  $i$ -ой реакции и

$$w_i = \sum_j w_{i,j} T_{i,j}^{-2} \quad (19)$$

это вес, приписываемый  $i$ -ой реакции. Это означает, что константы равновесия можно обработать независимо для каждой реакции, чтобы получить энтальпии реакций  $\Delta_{rH_i}^{\circ}$ . После этого получается система уравнений, совершенно аналогичная системе (7), решение которой также дается уравнением (12).

Отметим, что погрешности приведенных энергий Гиббса  $\vec{\phi}$  не используются при определении веса энтальпий реакций в формуле (19). Причиной этому является то же обстоятельство, что обсуждалось в предыдущем разделе о погрешностях  $\Delta_{fH_A}$ . При нахождении минимума суммы квадратов отклонений (16) мы не хотим изменить использованные значения  $\vec{\phi}$  даже в самой малейшей степени. Это и означает, что при нахождении энтальпий реакций и потом энтальпий образования значения  $\vec{\phi}$  считаются точными.

Однако, после нахождения энтальпий образования по уравнению (12) для определения их полных погрешностей необходимо учесть погрешности всех использованных величин. Для простоты дальнейшие выкладки будут проведены в приближении независимости приведенных энергий Гиббса и их погрешностей от температуры. Это покажет все основные черты данной задачи и может служить в качестве неплохого первого приближения. В

противном случае выкладки и конечные формулы получаются чрезмерно усложнены. При этом не получается ничего принципиально нового по сравнению с рассматриваемым приближением.

Преобразуем уравнение (18), рассматривая  $\vec{\phi}$  константой

$$\Delta_r H_i^0 = Y_i + T_i \vec{v}_i' \vec{\phi}$$

где

$$Y_i = - \frac{\sum_j R \ln K_{i,j}^0 w_{i,j} T_{i,j}^{-1}}{\sum_j w_{i,j} T_{i,j}}$$

это функция экспериментальных констант равновесия и

$$T_i = \frac{\sum_j T_{i,j}^{-1}}{\sum_j T_{i,j}}$$

это средняя температура  $i$ -ой реакции.

Перепишем полученное уравнение, используя матричную запись

$$\Delta_r^{\rightarrow} H = \vec{Y} + T \times \vec{\phi}$$

где  $T = \mathbf{diag} (T_1, \dots, T_n)$  и подставим это упрощенное выражение в уравнение (12)

$$\Delta_f^{\rightarrow} H_B = A (\vec{Y} + T \times \vec{\phi} - \chi_A \Delta_f^{\rightarrow} H_A) \quad (20)$$

Данное уравнение дает связь между получаемыми энтальпиями образования и исходными данными: константами равновесия, приведенными энергиями Гиббса и задаваемыми энтальпиями образования. Теперь можно использовать уравнения (3) и (4). Осталось только решить, есть ли отличные от нуля ковариации между тремя используемыми векторами.

Вектор  $\vec{Y}$  получен только из экспериментальных констант равновесия без использования  $\vec{\phi}$  и  $\Delta_f^{\rightarrow} H_A$ . Это означает, что ковариационные матрицы между  $\vec{Y}$  и  $\vec{\phi}$  или  $\vec{Y}$  и  $\Delta_f^{\rightarrow} H_A$  равны нулю.

Будет ли равна нулю ковариационная матрица  $\text{COV}(\Delta_f^{\rightarrow} H_A, \vec{\phi})$  зависит от того, как выбрано подмножество  $A$ , состоящее из веществ с известными энтальпиями образования. Для выполнения равенства  $\text{COV}(\Delta_f^{\rightarrow} H, \vec{\phi}) = 0$  необходимо, чтобы энтальпии образования веществ в подмножестве  $A$  были определены только из калориметрических экспериментов без использования приведенных энергий Гиббса. Это всегда возможно сделать

путем расширения набора реакций. В противном случае  $\text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \vec{\phi}) \neq 0$  и необходимо задавать значения ковариаций из этой матрицы. В любом случае можно записать

$$D(\Delta_{fH_B}^{\rightarrow}) = A \{ D(\vec{Y}) + T X D(\vec{\phi}) X' T + X_A D(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) X_A' - \\ - T X \text{COV}(\vec{\phi}, \Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) X_A' - X_A \text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \vec{\phi}) X' T \} A' \quad (21)$$

$$\text{COV}(\Delta_{fH_B}^{\rightarrow}, \Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) = A T X \text{COV}(\vec{\phi}, \Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) - A X_A D(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) \quad (22)$$

$$\text{COV}(\Delta_{fH_B}^{\rightarrow}, \vec{\phi}) = A T X D(\vec{\phi}) - A X_A \text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \vec{\phi}) \quad (23)$$

Полная дисперсионная матрица для всех табулируемых величин выглядит следующим образом

$$D \begin{pmatrix} \Delta_{fH_B}^{\rightarrow} \\ \Delta_{fH_A}^{\rightarrow} \\ \vec{\phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D(\Delta_{fH_B}^{\rightarrow}) & \text{COV}(\Delta_{fH_B}^{\rightarrow}, \Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) & \text{COV}(\Delta_{fH_B}^{\rightarrow}, \vec{\phi}) \\ \text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \Delta_{fH_B}^{\rightarrow}) & D(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) & \text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \vec{\phi}) \\ \text{COV}(\vec{\phi}, \Delta_{fH_B}^{\rightarrow}) & \text{COV}(\vec{\phi}, \Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) & D(\vec{\phi}) \end{pmatrix} \quad (24)$$

Дисперсионные матрицы  $D(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow})$  и  $D(\vec{\phi})$  и ковариационная матрица  $\text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \vec{\phi})$   $\{ \text{COV}(\vec{\phi}, \Delta_{fH_A}^{\rightarrow}) = \text{COV}(\Delta_{fH_A}^{\rightarrow}, \vec{\phi})' \}$  должны быть известны перед использованием формулы (12). Остальные величины рассчитываются по уравнениям (21)–(23).

В заключение я хотел бы выразить искреннюю благодарность О. М. Вовку и Е. А. Кайбичевой. Наши долгие дискуссии оказали огромную помощь в осознании, в чем, собственно говоря, заключается данная проблема. Это и было основным препятствием при работе над данной задачей.

## Список обозначений

подстрочные индексы:

A - вещество с известной энтальпией образования из подмножества A

B - вещество с неизвестной энтальпией образования из подмножества B

надстрочный индекс

' - транспонирование

D - дисперсия

$W_i$  - вес, соответствующий i-ой реакции

$Y_i$  - функция экспериментальных констант равновесия i-ой реакции

$T_i$  - средняя температура для i-ой реакции

D - дисперсионная матрица

COV - ковариационная матрица

$\vec{v} = \{v_1, \dots, v_m\}'$  - стехиометрический вектор

$X = (\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_n)'$  - стехиометрическая матрица

$\Delta_f^{\circ}H = \{\Delta_f H_1^{\circ}, \dots, \Delta_f H_m^{\circ}\}'$  - вектор энтальпий образования

$\vec{\Phi} = \{\Phi_1^{\circ}, \dots, \Phi_m^{\circ}\}'$  - вектор приведенных энергий Гиббса

$\Delta_r^{\circ}H = (\Delta_r H_1^{\circ}, \dots, \Delta_r H_n^{\circ})'$  - вектор энтальпий реакций

$W = \mathbf{diag}(W_1, \dots, W_n)$  - весовая матрица

$T = \mathbf{diag}(T_1, \dots, T_n)$

$A = (X_B' W X_B)^{-1} X_B' W$

## Список литературы

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979.
2. JANAF Thermochemical Tables. Second edition. Washington, D.C., 1971.
3. Дж. Себер. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.
4. Е.В. Rudnyi, О.М. Vovk, Е.А. Kaibicheva, L.N. Sidorov. // J. Chem. Thermodynamics. 1989. v.21. N 3. p.247.