**Оценка точности термохимических расчетов методами квантовой химии**

***Мальцева В.Е.***

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет),*факультет химии веществ и материалов*, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: varyamalceva@mail.ru*

Расчет энтальпии образования и других свойств, которые определяются из энергии атомизации, требует учета значительной доли энергии корреляции. Это связано с сильным изменением энергии корреляции при переходе от молекулы с закрытой оболочкой к атомам, имеющим открытую оболочку. Из-за невозможности использовать прямые неэмпирические расчеты высокого уровня для расчета энтальпии образования больших молекул, используются композитные методы, основанные на аддитивности энергии молекулы. При этом расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня теории, выполняемых с меньшими затратами вычислительных мощностей.

Для некоторых классов соединений, а также для больших молекул эти методы приводят к значительной ошибке, хотя для малых молекул позволяет добиться точности в 3.3 кДж/моль [1]. Недостатком этих методов является наличие в них двух эмпирических поправок, которые были рассчитаны с целью минимизации среднеквадратичного отклонения между экспериментальными данными и расчетными значениями для тестовых наборов, однако обе они численные и не зависят от геометрического строения соединения. Целью данной работы было изучение зависимости величины ошибки расчёта термодинамических параметров веществ от строения молекулы вещества. Исследовались преимущественно вещества, не входящие в список используемых молекул метода G4. В качестве параметров, отражающих строение молекулы, рассматриваются: количество атомов каждого из присутствующих в молекуле химических элементов (в том числе различных типов гибридизации), различные виды параметра степени разветвленности и т.п.

Энтальпии образования газовой фазы (298.15 К, 101.325 Па) аминов (первичных, вторичных, третичных, циклоалкиламинов и циклических), спиртов (первичных, вторичных, третичных одноатомных и многоатомных) и альдегидов были рассчитаны методами G4, G4MP2, CBS-QB3 с использованием метода атомизации по уравнениям:

$$∆\_{f}H\_{0}^{°}\left(вещ.\right) =\sum\_{i}^{}∆\_{f}H\_{0}^{°}\left(атом\_{i}\right)-\sum\_{i}^{}E\_{0}\left(атом\_{i}\right)$$

$$∆\_{f}H\_{298}^{°}\left(вещ.\right)=∆\_{f}H\_{0}^{°}\left(вещ.\right)+\left(H\_{298}^{°}-H\_{0}^{°}\right)\_{вещ.}-\sum\_{i}^{}\left(H\_{298}^{°}-H\_{0}^{°}\right)\_{\begin{array}{c}элемент\_{i}\\ст.сост.\end{array}}$$

где $∆\_{f}H\_{0}^{°}, ∆\_{f}H\_{298}^{°}$ – энтальпия образования данного вещества при 0 и 298.15 К, $H\_{298}^{°}-H\_{0}^{°}$ – приращение энтальпии вещества при изменении температуры от 0 до 298.15 К, $E\_{0}$ – нулевая энергия, Дж/моль.

Также были получены значения констант кислотности и основности на основе аналогичных расчетов с учетом влияния растворителя – воды – по модели континуума в двух версиях модели поляризационного континуума. Для большинства выбранных соединений были доступны экспериментальные значения энтальпии образования газовой фазы и константы кислотности или основности для водных растворов. Проанализированы отклонения экспериментальных значений от значений, полученных теоретическими методами.

**Литература**

1. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. J. Chem. Phys. № 126.