

УДК 544.332 : 519.17

ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКАНОВ $C_{11}H_{24}$ С УЧЕТОМ КРАТНЫХ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЧЕРЕЗ ТРИ АТОМА ПО ЦЕПИ МОЛЕКУЛЫ

Д.Ю. Нилов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
stolyakov@inbox.ru

Аннотация: В работе впервые сформирован ряд 159 алканов $C_{11}H_{24}$. Получена 13-константная графовая схема оценки термодинамических свойств разветвленных предельных углеводородов. По 93 опытным данным для $\Delta H_{f,298K,gas}$ из ряда алканов $CH_4 - C_{32}H_{66}$ рассчитаны стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f,298K,gas}$ 159 алканов $C_{11}H_{24}$, среди которых 153 не изучены экспериментально.

Ключевые слова: графовая модель, энтальпия образования, кратные невалентные взаимодействия.

В третьем приближении учтем взаимное влияние атомов С, связей С-С, невалентных (парных и тройных) взаимодействий через один атом и невалентных взаимодействий, удаленных не далее чем через три атома по цепи молекулы: $-C_i-$, $i=1,2,3$ и $-C_i-C_0-C_m-$, $i,m=1,2,3,4; i < m, j=0$.

Если P_i и P_{ijm} ($j=0$) – парциальные вклады (в свойство P алкана) взаимодействий несвязанных атомов через один и через три атома в 13-фрагментах $-C_i-$ и $-C_i-C_{j=0}-C_m-$, а n_j и n_{ijm} – число последних, то для расчета свойства P алканов $CH_4 - C_{32}H_{66}$ получим графовую 13-константную формулу с представлением структурных фрагментов молекулы алкана графами (граф молекулы – совокупность точек и ребер):

$$\begin{aligned}
 P_{C_nH_{2n+2}} = & ncrc + nc - crc - c + nc - c - crc - c - c + \\
 & + nc - c(c) - crc - c(c) - c + nc - c(cc) - crc - c(cc) - c + \\
 & + \sum_{j=0}^4 \sum_{i=1, j=0, m=2; i \leq m}^4 n_{i-j=0-m} P_{i-j=0-m}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

По 93 опытным для $\Delta H_{f,298K,gas}$ данным из ряда 339 алканов $CH_4 - C_{32}H_{66}$ определены параметры аддитивной схемы (1) и $\Delta H_{f,298K,gas}$ для 159 алканов $C_{11}H_{24}$, для которых опытных данных только шесть. Для расчета $\Delta H_{f,298K,gas}$ 339 алканов $CH_4 - C_{32}H_{66}$ по опытным данным параметры схемы (1) в графах найдены методом наименьших квадратов следующими (см. Таблицу 1).

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,
наноструктур и наноматериалов**

Таблица 1. Числовые значения 13 параметров графовой схемы (1) для расчета стандартной энтальпии образования $\Delta H_{f,298K,gas}$ 159 алканов $C_{11}H_{24}$, в кДж/моль.

Подграф	Значение
C	75,484
$C-C$	67,957
$C-C-C$	-13,359
$C-C(C)-C$	4,439
$C-C-C-C$	-0,917
$C_1-C_0-C_3(CC)$	3,181
$C_1-C_0-C_4(CCC)$	-3,494
$C-C_2-C_0-C_2-C$	1,126
$C-C_2-C_0-C_3(CC)$	-2,009
$C-C_2-C_0-C_4(CCC)$	4,594
$(CC)C_2-C_0-C_4(CC)$	5,091
$(CC)C_3-C_0-C_3(CCC)$	-3,455
$(CCC)C_4-C_0-C_4(CCC)$	-6,603
Статистические характеристики	
N – число опытных данных	93
R – коэффициент корреляции	0,9998
S_{abs} – среднеабсолютное отклонение	1,41
ε_{max} – максимальное отклонение в точке н-дотриаконтан н- $C_{32}H_{66}$	7,14

Автор благодарит научного руководителя д.х.н., профессора Ю.Г. Папулова за постановку задачи.