

## ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – ТЕПЛОЁМКОСТЬ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В.В. Барсукова, М.Г. Виноградова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Приведены численные расчеты теплоёмкости карбоновых кислот. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом.

**Ключевые слова:** теплоёмкость, карбоновые кислоты, взаимодействия атомов, численные расчёты, топологические индексы.

Карбоновые кислоты широко применяются в катализе, производстве пластиков и полимеров, фармацевтической промышленности и т.д.

Топологический подход даёт возможность выявить новые закономерности и связи между структурой молекул и их свойствами, помогает в создании новых материалов и процессов.

Экспериментальных сведений по теплоёмкости данных соединений немного. Поэтому получение новой информации с помощью расчетных методов, в том числе и с помощью теории графов, в настоящее время актуально.

### **Объект**

В качестве объекта исследования взяты карбоновые кислоты.

**Цель работы** – установление количественных корреляций структура – теплоёмкость карбоновых кислот.

### **Методы**

В работе применяются методы теории графов, линейной алгебры, статистической обработки численных данных, регрессионного анализа, метод наименьших квадратов (МНК) и др.

### **Методика**

Методика изучения корреляций «структура – свойство» с помощью топологического подхода нами была разработана ранее [1-5]. Она включает в себя: выбор и расчёт топологических индексов; вывод рабочих формул; проведение численных расчётов; сопоставление результатов расчёта с экспериментальными данными; получение новой количественной информации [4].

В работе [5] нами была выведена расчётная схема, рассматривающая внутримолекулярные взаимодействия в четвертом приближении, для расчёта свойств карбоновых кислот.

Для наших целей проведём теоретико-графовую интерпретацию данной схемы.

Так для карбоновых кислот в четвёртом приближении имеем:

$$P_{C_nH_{2n+1}COOH} = p_1 p_{CO} + p'_1 p_{CC} + p_2 \Gamma_{CC} + p'_2 \Gamma_{CO} + p_2'' \Gamma_{OO} + R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CCO} + R''\Delta_{COO} + p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau_{CO} + p_4 \omega_{CC} + p'_4 \omega_{CO} + p_5 \nu_{CC} + p'_5 \nu_{CO} \quad (1)$$

Здесь  $R, p_1, p_2, p_3, \dots$  - число троек смежных рёбер, число путей длины  $l$  ( $l=1,2,3,4,5$ ), а  $p_{CC}, p_{CO}, \Gamma_{CC}, \dots$  - соответствующие параметры.

Данная формула удобна для массового расчёта и прогнозирования различных свойств карбоновых кислот, в том числе и теплоёмкости.

### Результаты исследования

Анализ экспериментальных данных карбоновых кислот по теплоёмкости  $C_p^0$  (ж, 298 К) показал следующие зависимости:

1. Теплоёмкость зависит от длины цепи молекулы. Для гомологов аналогичного строения она линейна. Вероятно, это связано с постоянным энергетическим вкладом  $CH_2$ -группы.

2. Значения  $C_p^0$  (ж, 298 К) увеличиваются при увеличении длины цепи молекулы.

3. Разность между структурными изомерами карбоновых кислот мала (5,6 Дж/мольК), причем наибольшие значения  $C_p^0$  (ж, 298 К) имеют неразветвленные кислоты.

В результате нехватки экспериментальных данных, некоторые параметры схемы (1) пропали или были заменены:

$$P_{C_nH_{2n+1}COOH} = p_{CO} + p'_1 p_{CC} + p_2^* a + R\Delta_{CCC} + p_3^* b + p_4^* c + p_5^* d \quad (2)$$

Так параметры  $\Delta_{CCO}$  и  $\Delta_{COO}$  - пропадают, а параметры  $a = \Gamma_{CC} + \Gamma_{CO} + \Gamma_{OO}$ ,  $b = \tau_{CC} + \tau_{CO}$ ,  $c = \omega_{CC} + \omega_{CO}$ ,  $d = \nu_{CC} + \nu_{CO}$ .

По схеме (2) проведены численные расчёты теплоёмкости карбоновых кислот. Результаты представлены в табл. 1, показаны средняя абсолютная ошибка расчёта ( $|\bar{\varepsilon}|$ ) и максимальное отклонение ( $\varepsilon_{\max}$ ).

Таблица 1.

Параметры схем и результаты расчета теплоёмкости карбоновых кислот в жидкой фазе (в Дж/мольК) по схеме (2)

Параметр	$p_{CO}$	$p_{CC}$	$a$	$\Delta_{CCC}$	$b$	$c$	$d$
Значение параметров оценки $C_p^0$ (ж, 298 К)	51,225	30,104	-2,949	-5,201	0,810	-0,817	1,816
$ \bar{\varepsilon} $	2,1						
$\varepsilon_{\max}$	0,6						

Рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

В табл. 2 представлены параметры схем расчёта, а в табл. 3 - результаты расчёта теплоёмкости карбоновых кислот в жидкой фазе от C<sub>1</sub> до C<sub>7</sub> по формуле (2).

Таблица 2.

Параметры схем расчета свойств ряда карбоновых кислот

Молекула	Параметр						
	$p_{CO}$	$p_{CC}$	$a$	$\Delta_{ССС}$	$b$	$c$	$d$
HCOOH	2	0	1	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> COOH	2	1	3	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	2	2	4	0	2	0	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	2	3	5	0	3	2	0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	2	3	6	1	4	0	0
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	2	4	6	0	4	3	2
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	2	6	8	0	6	5	4
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	2	7	9	0	7	6	5

Таблица 3.

Результаты расчета по уравнению (2) теплоёмкости карбоновых кислот в жидкой фазе (Дж/мольК).

№	Молекула	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> (ж, 298 К)	
		Опыт [6]	Расчёт
1	2	3	4
1.	HCOOH	99,5	99,5
2.	CH <sub>3</sub> COOH	123,6	123,7
3.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	152,8	152,5
4.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	178,6	178,8
5.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	173,0	173,1
6.	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	210,3	209,6
7.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	197,1	197,0
8.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	200,2
9.	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	---	180,4
10.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	225,0	238,6
11.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	232,2
12.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	---	228,6
13.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	228,6
14.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )COOH	---	219,2
15.	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	201,8
16.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	---	208,3
17.	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	---	226,6
18.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	265,4	267,5
19.	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	259,4
20.	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	---	256,7

## Продолжение табл. 3

1	2	3	4
21.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$	---	256,7
22.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	---	261,0
23.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$	---	252,9
24.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	---	252,0
25.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	---	250,0
26.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	---	237,5
27.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	---	241,5
28.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	---	234,2
29.	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	---	235,5
30.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{COOH}$	---	259,2
31.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$	---	259,4
32.	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	---	224,9
33.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	---	228,1

**Заключение**

В работе выявлены закономерности, связывающие теплоёмкость со строением карбоновых кислот. Найдено, что теплоёмкость зависит от длины цепи молекулы и для схожих гомологов линейна, что связано с постоянным энергетическим вкладом  $\text{CH}_2$ -группы. При увеличении длины цепи молекулы значения  $C_p^0$  (ж, 298 К) также увеличиваются, а при разветвленности молекулы уменьшаются.

Нами были выведены рабочие формулы для расчёта теплоёмкости исследуемых соединений. По данным схемам расчетным путем получена новая числовая информация о теплоёмкости карбоновых кислот.

Полученные в работе данные могут быть использованы при подготовке справочных изданий по термодинамическим свойствам веществ и при проведении термодинамических расчётов технологических процессов в нефтехимии и химии топлива.

**Список литературы**

1. Папулов, Ю.Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении / Ю.Г.Папулов, М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
2. Виноградова, М.Г. Теоретико-графовые методы в химии/ М.Г. Виноградова, Ю.Г.Папулов– Тверь: ТвГУ, 2013. – 96 с.
3. M. G. Vinogradova, Yu. A. Fedina and Yu. G. Papulov. Graph Theory in Structure–Property Correlations// Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 90, No. 2, pp. 411–416.
4. Виноградова, М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи “структура-свойство” в атом-атомном представлении. Дис. докт. хим. наук ./ М.Г. Виноградова – Тверь: ТвГУ, 2004. – 440 с.
5. Виноградова, М.Г. Энтальпия образования карбоновых кислот. Численные расчёты и некоторые закономерности//Вестник Тверского

государственного университета. Серия «Химия»- 2020.-№2(40).-С.102-106

6. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL:<http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 16.08.23).

*Об авторах:*

БАРСУКОВА Виктория Викторовна – магистр кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета», e-mail: [victoriabarsukova01@gmail.com](mailto:victoriabarsukova01@gmail.com)

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – д.х.н., профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета», e-mail: [Vinogradova.MG@tversu.ru](mailto:Vinogradova.MG@tversu.ru)

## GRAPHORETICAL APPROACH IN STUDYING CORRELATIONS STRUCTURE – HEAT CAPACITY OF CARBOXYLIC ACIDS

V.V. Barsukova, M.G. Vinogradova

*Tver State University, Tver*

Numerical calculations of the heat capacity of carboxylic acids are given. Predictions are made. The calculation results are consistent with the experiment.  
**Keywords:** *heat capacity, carboxylic acids, atomic interactions, numerical calculations, topological indices.*

Дата поступления в редакцию: 07.06.2023.  
Дата принятия в печать: 11.09.2023.