

Г. Х. Гумерова, Е. В. Сагадеев

**РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ СГОРАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ,
ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ МИНЕРАЛЬНОГО ТОПЛИВА***Ключевые слова: углеводороды, энтальпии сгорания.**Проанализированы экспериментальные значения энтальпий сгорания широкого ряда углеводородов. Вычислены групповые вклады в $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$ и на этой основе рассчитаны энтальпии сгорания ряда предельных углеводородов.**Keywords: hydrocarbons, enthalpies of combustion.**The enthalpies of combustion of a wide range of hydrocarbons were analyzed. Group contributions to $\Delta_c H^\circ$ were calculated and used to estimate the enthalpies of combustion of a range of saturated hydrocarbons.*

Энтальпия сгорания является одной из базовых термодинамических характеристик органических соединений, свидетельствующей о количестве теплоты, которое можно получить при полном сгорании данного вещества [1].

Энтальпии сгорания многих органических соединений определены экспериментально. Однако такие данные известны далеко не для всех интересных соединений, а в ряде случаев точность определения энтальпий сгорания может вызывать определенные сомнения. Получение надежных экспериментальных данных в области термодинамики сгорания органических и, особенно, элементоорганических соединений может быть существенно затруднено ввиду неполного окисления исходных веществ и возможности дополнительных реакций между продуктами сгорания [2]. В этой связи возрастает роль теоретических способов расчета энтальпий сгорания органических соединений.

В литературе существует целый ряд эмпирических методов для расчета энтальпий сгорания органических соединений – уравнения Караша, Коновалова и др. [1, 3]. Для этой цели также может быть использована аддитивная схема, предложенная Татевским с соавторами [4, 5]. К сожалению, существующие к настоящему времени эмпирические подходы предназначены для расчета энтальпий сгорания лишь только отдельных классов органических производных и, кроме того, получаемые расчетные данные далеко не всегда удовлетворительно согласуются с современными экспериментальными результатами. Следует отметить также, что большинство имеющихся эмпирических методов расчета энтальпий сгорания практически не пригодны для использования в автоматизированных компьютерных системах.

Таким образом, к настоящему моменту практически нет общепризнанного способа расчета энтальпий сгорания органических соединений, который обладал бы определенной универсальностью (возможностью применения к большому числу классов соединений), относительной простотой и достаточной точностью.

В настоящей работе для вычисления энтальпий сгорания предельных углеводородов используется эмпирический метод, который, по мне-

нию авторов, имеет ряд определенных преимуществ по сравнению с имеющимися способами расчета.

Известно, что процесс горения органических соединений не идет в конденсированном состоянии, а происходит в газовой фазе [6]. Согласно используемому нами подходу, газофазная энтальпия сгорания органического соединения рассчитывается по уравнению (1), связывающему энтальпии испарения и сгорания соединений. Таким образом, энтальпия сгорания вещества складывается из изменения энтальпии при переходе соединения из конденсированного состояния в газовую фазу и энтальпии сгорания в кислороде, с выделением соответствующего количества теплоты.

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{газ}) = \Delta H^\circ_{\text{сгор}} - \Delta H^\circ_{\text{пар}} \quad (1)$$

где $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}(\text{газ})$ – стандартная энтальпия сгорания соединения в газовой фазе, кДж/моль; $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$ – стандартная энтальпия сгорания в конденсированном состоянии (жидком или твердом), кДж/моль; $\Delta H^\circ_{\text{пар}}$ – стандартная энтальпия испарения соединения, кДж/моль.

В работе для расчета энтальпий сгорания органических производных был применен широко параметризованный аддитивный метод групповых вкладов по атомам, с учетом их ближайшего атомарного окружения:

$$Y = m_1 X_1 + m_2 X_2 + \dots + m_i X_i \quad (2)$$

где m_i – число фрагментов i -го вида в молекуле; X_i – инкремент, описывающий групповой вклад i -го фрагмента.

В отличие от других аддитивных схем, используемый в работе метод групповых вкладов более универсален, и в большей степени учитывает химическую специфику соединений, что позволяет с успехом его использовать для расчета различных термодинамических характеристик органических и элементоорганических соединений [7–9].

Исходя из экспериментальных литературных данных, приведенных в таблице 1, был впервые рассчитан набор групповых вкладов в стандартную энтальпию сгорания 298 К, кДж/моль (таблица 2). Значение каждого группового вклада является постоянным независимо от того в линейной, разветвленной или циклической молекуле находится данная группа. В таблице 2 для каждого инкремента также приведены статистические параметры их определения – число реперных точек N и стандартное отклонение.

нение σX_i . Как видно из таблицы, воспроизводимость параметров изменяется в пределах от 0.005 до

0.25 кДж/моль.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные энтальпии сгорания и парообразования предельных углеводородов, 298 К, кДж/моль

Соединение	$\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$		$\Delta H^\circ_{\text{пар}}$		$\Delta H^\circ_{\text{сгор (газ)}}$	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
Этан	-1559.8 ^а	-1559.8	–	–	-1559.8 ^а	-1559.8
Пропан	-2220.0 ^а	-2212.1	–	–	-2220.0 ^а	-2212.1
Бутан	-2876.7 ^а	-2864.4	–	–	-2876.7 ^а	-2864.4
изо-Бутан	-2868.7 ^а	-2858.1	–	–	-2868.7 ^а	-2858.1
Пентан	-3511.9 ^б	-3516.7	26.7 ^в	27.0	-3536.1 ^г	-3543.7
изо-Пентан	-3507.4 ^д	-3510.4	25.2 ^в	25.0	-3531.2 ^б	-3535.4
Гексан	-4163.1 ^г	-4168.9	31.5 ^в	31.8	-4194.8 ^г	-4200.7
Гептан	-4816.9 ^г	-4821.2	36.6 ^в	36.6	-4853.5 ^г	-4857.8
Октан	-5470.7 ^г	-5473.5	41.5 ^в	41.3	-5512.2 ^г	-5514.8
Нонан	-6124.0 ^а	-6125.8	46.4 ^е	46.1	-6171.0 ^ж	-6171.9
Декан	-6777.8 ^а	-6778.1	51.4 ^е	50.9	-6829.7 ^ж	-6829.0
Ундекан	-7431.5 ^а	-7430.4	56.3 ^е	55.7	-7488.4 ^ж	-7486.1
Додекан	-8085.3 ^а	-8082.7	61.3 ^е	60.4	-8147.2 ^ж	-8143.1
Тридекан	-8739.0 ^а	-8734.9	66.2 ^з	65.2	-8805.9 ^ж	-8800.1
Тетрадекан	-9392.8 ^а	-9387.2	71.2 ^з	70.0	-9464.7 ^ж	-9457.2
Пентадекан	-10046.5 ^а	-10039.5	74.0 ^з	74.7	-10123.4 ^ж	-10114.2
Гексадекан	-10700.3 ^а	-10691.8	80.4 ^е	79.5	-10782.2 ^ж	-10771.3
Гептадекан	-11354.0 ^а	-11344.1	85.6 ^з	84.3	-11440.9 ^ж	-11428.4
Октадекан	-12007.8 ^а	-11996.4	90.8 ^з	89.0	-12099.6 ^ж	-12085.4
Нонадекан	-12661.5 ^а	-12648.7	95.8 ^з	93.8	-12758.4 ^ж	-12742.5
Эйкозан	-13315.3 ^а	-13300.9	100.8 ^з	98.6	-13417.1 ^ж	-13399.5

^а Данные работы [1], ^б данные работы [6], ^в данные работы [9], ^г данные работы [10], ^д данные работы [11], ^е данные работы [12], ^ж данные работы [3], ^з данные работы [13].

Обозначения групповых вкладов даны согласно символике Бенсона-Басса [14–15], в соответствии с которой, для группы атомов, вначале записывают ее центральный атом (углерод, в данном случае), а затем в скобках его окружение. Так, запись $C-(C)(H)_3$ означает, что атом углерода связан с тремя атомами водорода и другим атомом углерода, т.е. это метильная группа CH_3 , связанная с углеродом; $C-(C)_2(H)_2$ означает атом углерода, связанный с двумя атомами углерода и двумя атомами водорода, т.е. CH_2 -группу в середине углеродной цепи и т.д. [15].

Таблица 2 - Групповые вклады X_i для расчета энтальпий сгорания углеводородов (кДж/моль) и статистические параметры их определения

№	Групповой вклад	X_i	n	σX_i
1	$C-(C)(H)_3$	-779.9	3	0.005
2	$C-(C)_2(H)_2$	-652.3	6	0.08
3	$C-(C)_3(H)$	-518.4	4	0.09
4	$C-(C)_4$	-398.9	3	0.25

Согласно используемому подходу, рассчитанные значения групповых вкладов не зависят от строения молекулы соединения и, в частности, от числа CH_2 -групп. Значения групповых вкладов яв-

ляются постоянными независимо от того, какое число химических фрагментов составляет молекулу. Хотя безусловно, точность расчета энтальпии сгорания соединения зависит от числа используемых групповых вкладов – чем больше групповых вкладов используется в расчете, тем выше точность конечных результатов.

На основе аддитивной схемы и рассчитанных инкрементов X_i (таблица 2), была разработана оригинальная компьютерная программа **Enthalpy**. В процессе работы программы химическая формула соединения «набирается» пользователем из отдельных атомов или атомных групп на экране дисплея компьютера в виде структурной формулы органического соединения так же, как это делается на листе бумаги. После этого программа рассчитывает заданную характеристику соединения и мгновенно выдает результат на дисплее. При этом, можно осуществлять молекулярный дизайн (редактирование) молекулы вещества, изменяя его химическое строение, вводя различные группы и т.д., и сразу же получать результат расчета. Использование этого инструмента позволило уточнить опубликованные ранее данные, произвести расчет неизвестных ранее групповых вкладов в энтальпию сгорания и производить расчет термодинамических характеристик широкого круга органических соединений.

На основе полученных данных по групповым вкладам (таблица 2), с использованием программы *Enthalpy*, были рассчитаны значения энтальпий сгорания всех предельных углеводородов как линейного, так и разветвленного строения, приведенных в таблице 1. Как следует из таблицы, полученные расчетные значения энтальпий сгорания соединений находятся в хорошем соответствии с аналогичными экспериментальными данными. Так, абсолютная ошибка расчета энтальпий сгорания в рассмотренном ряду углеводородов составила $-14.4 \div 5.8$ кДж/моль, а относительная ошибка $0.1 \div 0.4\%$ (таблица 1).

Предельные углеводороды при стандартных условиях находятся в различном агрегатном состоянии. Так, углеводороды C_1-C_4 – газы, C_5-C_{16} – жидкости, $C_{17}-C_{20}$ – твердые вещества [9]. Стандартные энтальпии сгорания газов C_1-C_4 равны их энтальпиям сгорания в газовой фазе. Жидкие и твердые углеводороды C_5-C_{20} перед сжиганием необходимо перевести в газообразное состояние, для чего требуется знать их энтальпии парообразования. Энтальпии сгорания в газовой фазе углеводородов C_5-C_{20} были вычислены по уравнению (2) с использованием расчетных значений стандартных энтальпий сгорания и парообразования. Экспериментальных данных по энтальпиям парообразования предельных углеводородов не очень много, особенно для высших соединений и, кроме того, по мере роста молекулярной массы соединений может происходить постепенное занижение значений их энтальпий парообразования, полученных на основе измерения давления паров [9]. В связи с этим, необходимые для расчетов стандартные энтальпии парообразования углеводородов также были вычислены по программе *Enthalpy*, исходя из данных работы [9], таблица 1. В таблице 3 (по аналогии с таблицей 2) приведены групповые вклады, использовавшиеся для расчета стандартных энтальпий парообразования предельных углеводородов.

Таблица 3 - Групповые вклады X_i для расчета энтальпий парообразования углеводородов (кДж/моль) и статистические параметры их определения [9]

№	Групповой вклад	X_i	σX_i
1	$C-(C)(H)_3$	6.4	0.05
2	$C-(C)_2(H)_2$	4.8	0.01
3	$C-(C)_3(H)$	1.2	0.10
4	$C-(C)_4$	-2.3	0.19

В большинстве случаев в таблице 1 отклонение полученных расчетных термодинамических значений от литературных экспериментальных данных не превышает 1%.

Используемый аддитивный метод может быть с успехом применен далее для расчета энтальпий сгорания органических соединений других классов.

Литература

1. М.Х. Карапетьянц *Химическая термодинамика* / М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
2. В.И. Тельной *Термохимия органических соединений непереходных элементов* / В.И. Тельной, И.Б. Рабинович // *Успехи химии*. – 1980. – Т. 59. – № 7. – С. 1137–1173.
3. *Справочник химика* / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин, Б.А. Порай-Кошиц, В.А. Рабинович, Ф.Ю. Рачинский, П.Г. Романков, Д.А. Фридрихсберг. в 3 т. Т. 1. – Л.: Науч.-техн. изд-во хим. лит., 1963. – 1071 с.
4. В.М. Татевский *Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах* / В.М. Татевский. – М.: Изд-во МГУ, – 1953. – 320 с.
5. В.М. Татевский. *Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов* / В.М. Татевский, В.А. Бендерский, С.С. Яровой. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 114 с.
6. Д.М. Хзмалян. *Теория горения и топочные устройства* / Д.М. Хзмалян, Я.А. Каган. – М.: Энергия, 1976. – 487 с.
7. Е.В. Сагадеев. *Энтальпии испарения и образования производных фосфоновой и фосфористой кислот* / Е.В. Сагадеев, Ю.Г. Сафина // *Журнал физической химии*. – 2002. – Т. 76. – Вып. 9. – С. 1565–1571.
8. Е.В. Сагадеев. *К вопросу о расчете термодинамических характеристик гомологических рядов органических соединений* / Е.В. Сагадеев, В.П. Барабанов // *Вестник КГТУ*. – 2003. – № 2. – С. 7–14.
9. Е.В. Сагадеев. *К вопросу о расчете энтальпий образования и сгорания органических и элементоорганических производных* / Е.В. Сагадеев, В.П. Барабанов // *Вестник КГТУ*. – 2004. – № 1–2. – С. 12–18.
10. М.Т. Говертон *Термодинамика для инженеров* / М.Т. Говертон. – М.: Металлургия, 1966. – 327 с.
11. В.А. Рабинович *Краткий химический справочник* / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
12. J.D. Cox *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds* / J.D. Cox, Y. Pilcher. – N-Y.: Academic Press, 1970. – 643 p.
13. E.J. Prosen. *Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25 °C* / E.J. Prosen, F.D. Rossini // *J. Res. NBS.* – 1945. – V. 35. – P. 263–267.
14. S.W. Benson. *Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties* / S.W. Benson, J.H. Buss // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 29. – № 3. – P. 546–572.
15. S.W. Benson. *Additivity Rules for The Estimation of Thermochemical Properties* / S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh // *Chemical Reviews*. – 1969. – V. 69. – № 3. – P. 279–324.
16. С. Бенсон *Термохимическая кинетика* / С. Бенсон. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
17. Ю.А. Лебедев. *Термохимия парообразования органических веществ* / Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошников. – М.: Наука, 1981. – 215 с.