

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 интересующих 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 мнению 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. $DH_{осгор(газ)} = DH_{осгор} - DH_{опар}$ (1) где $DH_{осгор(газ)}$ – стандартная энтальпия сгорания соединения в газовой фазе, кДж/моль; $DH_{осгор}$ – стандартная энтальпия сгорания в конденсированном состоянии (жидком или твердом), кДж/моль; $DH_{опар}$ –

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: $Y = m_1X_1 + m_2X_2 + \dots + m_iX_i$ (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 sX_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	$DH_{осгор}$	$DH_{опар}$	$DH_{осгор}$ (газ)	Этан
Этан	-1559.8а	-1559.8	-	-
Пропан	-2220.0а	-2212.1	-	-2220.0а -2212.1
Бутан	-2876.7а	-2864.4	-	-2876.7а -2864.4
изо-Бутан	-2868.7а	-2858.1	-	-2868.7а -2858.1
Пентан	-3511.9б	-3516.7	26.7в	27.0 -3536.1г -3543.7
изо-Пентан	-3507.4д	-3510.4	25.2в	25.0 -3531.2б -3535.4
Гексан	-4163.1г	-4168.9	31.5в	31.8 -4194.8г -4200.7
Гептан	-4816.9г	-4821.2	36.6в	36.6 -4853.5г -4857.8
Октан	-5470.7г	-5473.5	41.5в	41.3 -5512.2г -5514.8
Нонан	-6124.0а	-6125.8	46.4е	46.1 -6171.0ж -6171.9
Декан	-6777.8а	-6778.1	51.4е	50.9 -6829.7ж -6829.0
Ундекан	-7431.5а	-7430.4	56.3е	55.7 -7488.4ж -7486.1
Додекан	-8085.3а	-8082.7	61.3е	60.4 -8147.2ж -8143.1
Тридекан	-8739.0а	-8734.9	66.2з	65.2 -8805.9ж -8800.1
Тетрадекан	-9392.8а	-9387.2	71.2з	70.0 -9464.7ж -9457.2
Пентадекан	-10046.5а	-10039.5	74.0з	74.7 -10123.4ж -10114.2
Гексадекан	-10700.3а	-10691.8	80.4е	79.5 -10782.2ж -10771.3
Гептадекан	-11354.0а	-11344.1	85.6з	84.3 -11440.9ж -11428.4
Октадекан	-12007.8а	-11996.4	90.8з	89.0 -12099.6ж -12085.4
Нонадекан	-12661.5а	-12648.7	95.8з	93.8 -12758.4ж -12742.5
Эйкозан	-13315.3а	-13300.9	100.8з	98.6 -13417.1ж -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 С-

(C)(H)3 означает, что атом углерода связан с тремя атомами водорода и другим атомом углерода, т.е. это метильная группа CH₃, связанная с углеродом; C-(C)2(H)2 означает атом углерода, связанный с двумя атомами углерода и двумя атомами водорода, т.е. CH₂-группу в середине углеродной цепи и т.д. [15].

Таблица 2 - Групповые вклады χ_i для расчета энтальпий сгорания углеводородов (кДж/моль) и статистические параметры их определения № Групповой вклад χ_i n $s\chi_i$

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 CH₂-групп. Значения групповых вкладов являются 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 χ_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 , 5.8 кДж/моль, а относительная ошибка 0.1 , 0.4% (таблица 1). Предельные углеводороды при стандартных условиях находятся в различном агрегатном состоянии. Так, углеводороды C₁-C₄ – газы, C₅-C₁₆ – жидкости, C₁₇-C₂₀ – твердые вещества [9]. Стандартные энтальпии сгорания газов C₁-C₄ равны их энтальпиям сгорания в газовой фазе. Жидкие и твердые углеводороды C₅-C₂₀ перед сжиганием необходимо перевести в газообразное состояние, для чего требуется знать их энтальпии парообразования. Энтальпии сгорания в газовой

фазе углеводородов C5-C20 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	sX_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.