

РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕПЛОТЫ ПОЛНОГО СГОРАНИЯ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ В ВОДЯНОМ ПАРЕ И В ВОЗДУХЕ*

Н. М. Кузнецов¹, С. М. Фролов², П. А. Стороженко³

Аннотация: На основе имеющихся справочных данных об энергии связи атома алюминия с атомом углерода в радикале AlC получена приближенная оценка суммарной энергии разрыва трех связей Al–C₂H₅ в молекуле триэтилалюминия Al(C₂H₅)₃ и вычислена теплота реакции стехиометрической газофазной смеси Al(C₂H₅)₃ с насыщенным водяным паром с образованием этана и твердого Al₂O₃. Полученные данные о теплоте реакции использованы для вычисления стандартной энтальпии образования Al(C₂H₅)₃ и теплоты полного сгорания триэтилалюминия в воздухе.

Ключевые слова: алюминий; триэтилалюминий; энергия связи; стандартная энтальпия образования; теплота реакции

DOI: 10.30826/CE19120202

Введение

Триэтилалюминий Al(C₂H₅)₃ существует в виде димера {Al(C₂H₅)₃}₂ и представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения около 190 °С. Его растворы сохраняют стабильность при условии хранения вдали от источников тепла в сухой инертной атмосфере, но при температуре выше 120 °С Al(C₂H₅)₃ медленно разлагается с образованием водорода, этилена и элементарного алюминия. При контакте с воздухом триэтилалюминий и его растворы в углеводородных растворителях воспламеняются, он бурно реагирует с водой. Продуктами полного сгорания Al(C₂H₅)₃ и его растворов являются оксид алюминия, углекислый газ и вода.

Триэтилалюминий используется в качестве катализатора Циглера–Натта для полимеризации олефинов. Он также используется в реакциях роста для получения жирных α-спиртов и как алкилирующий реагент в синтезе других элементоорганических и органических соединений.

1 Оценка максимального тепловыделения в стехиометрической смеси Al(C₂H₅)₃ + водяной пар

Реагентами в системе являются Al(C₂H₅)₃ и H₂O в газовой фазе. Максимальное тепловыделение достигается в смеси стехиометрического состава, если продуктами реакции будут Al₂O₃, и C₂H₆ (этан). Суммарная реакция имеет вид:



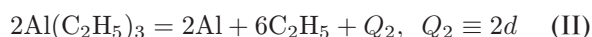
Для расчета теплоты Q_1 достаточно знать стандартные энтальпии образования (ΔH) всех четырех компонент (исходных веществ и продуктов). Однако в справочной литературе таких данных для Al(C₂H₅)₃, видимо, нет. Ниже мы приводим расчет стандартной энтальпии образования Al(C₂H₅)₃ путем оценки суммарной энергии (d) разрыва трех связей Al–C₂H₅ в молекуле Al(C₂H₅)₃:

*Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 0082-2016-0011 «Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами», номер государственной регистрации АААА-А17-117040610346-5, и субсидии, выделенной ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (выполнение фундаментальных научных исследований ГП 14) по теме № 0065-2019-0005 «Математическое моделирование динамических процессов в деформируемых и реагирующих средах с использованием многопроцессорных вычислительных систем» (номер государственной регистрации АААА-А19-119011590092-6), а также частично при поддержке РФФИ (проект 16-29-01065офи-м).

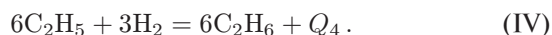
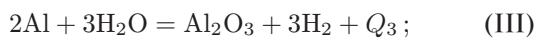
¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, N-M-Kuznetsov@yandex.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

³ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», bigpastor@mail.ru



и использования имеющихся термодинамических данных о реакциях:



В сумме реакции (II)–(IV) дают реакцию (I). При этом искомая теплота Q_1 равна сумме:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (1)$$

В сумме (1) требуется оценить только Q_2 . Остальные слагаемые можно вычислить по имеющимся справочным данным. В качестве приближенной оценки суммарной энергии разрыва трех связей Al–C₂H₅ в молекуле Al(C₂H₅)₃ отождествим эту энергию с утроенной энергией разрыва связи Al–C в радикале AlC. Согласно справочным данным [1, табл. 4.1] энергия разрыва связи Al–C равна 255 кДж/моль. В таком приближении $d = 3 \cdot 255$ кДж и

$$Q_2 = -6 \cdot 255 \text{ кДж} = -1530 \text{ кДж}. \quad (2)$$

Погрешность такого приближения связана с тем, что энергии разрыва связи для органических молекул типа AB_n в последовательности AB_{n-1}–B, AB_{n-2}–B и т. д. могут изменяться на несколько десятков килоджоулей на моль. Поэтому представляется вероятным максимальное отличие суммарной энергии разрыва трех связей Al–C₂H₅ от d на ±50 кДж/моль. При такой оценке максимальной погрешности рассматриваемого приближения имеем вместо (2):

$$Q_2 = -1530 \pm 100 \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

Вычисление Q_3 и Q_4

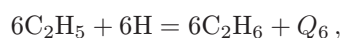
Стандартные энтальпии образования всех компонент реакции (III) известны: для H₂O (пар), Al₂O₃ и H₂ они равны соответственно: –241,8, –1676 и 0 кДж/моль [1]. Стандартная энтальпия образования Al, равная нулю, относится к твердой фазе. Но реакции (II) и (III) относятся к свободным атомам Al. Энтальпия их образования $\Delta H_{\text{Al}}(\text{г})$ больше энтальпии конденсированной фазы на суммарную теплоту двух фазовых переходов — плавления и испарения, которые составляют соответственно 10,9 и 302,13 кДж/моль [2, с. 116]. Отсюда имеем:

$$\Delta H_{\text{Al}}(\text{г}) = 313 \text{ кДж/моль}. \quad (4)$$

Учитывая (4) и приведенные выше энтальпии образования остальных компонент реакции (III), получаем:

$$Q_3 = -3 \cdot 241,8 + 1676 + 2 \cdot 313 = 1577 \text{ кДж}. \quad (5)$$

Представив реакцию (IV) как сумму двух реакций:



получаем:

$$Q_4 = Q_5 + Q_6. \quad (6)$$

Значения Q_5 и Q_6 определяются справочными данными по энергии диссоциации молекулярного водорода, равной 104 ккал/моль, и энергии разрыва связи C₂H₅–H, равной 97 ± 1 ккал/моль [3, с. 50, 70]:

$$Q_5 = -3 \cdot 104 \text{ ккал}; \quad Q_6 = 6 \cdot 97 \text{ ккал}.$$

Подставляя эти данные в (6), находим:

$$Q_4 = 270 \text{ ккал} = 1130 \text{ кДж}. \quad (7)$$

Наконец, подстановка (3), (5) и (7) в (1) дает:

$$Q_1 = 1177 \pm 100 \text{ кДж}.$$

Согласно реакции (I) теплота Q_1 относится к двум молям Al(C₂H₅)₃, т. е. к 228 г. Соответственно, удельная теплота реакции (I) равна:

$$Q_{1\text{уд}} = \frac{Q_1}{0,228} \approx 5160 \pm 440 \text{ кДж/кг}.$$

2 Стандартная энтальпия образования триэтилалюминия

Вычислив теплоту Q_1 , мы тем самым получили элементарную возможность вычислить и стандартную энтальпию образования Al(C₂H₅)₃ по тепловому балансу реакции (I):

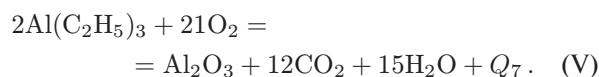
$$2\Delta H_{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} = \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + Q_4. \quad (8)$$

Все величины в правой части этого уравнения известны: $\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1676$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -241,8$ кДж/моль (см. текст после формулы (3)); $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = -106,7$ кДж/моль [4, с. 491]. Подставляя эти данные и (7) в (8), получаем:

$$\Delta H_{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} = -230 \pm 50 \text{ кДж/моль}. \quad (9)$$

3 Оценка максимального тепловыделения в системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{воздух (кислород)}$

Наибольшее тепловыделение достигается, если конечные продукты реакции Al_2O_3 , H_2O и CO_2 . Реагентами в рассматриваемой системе являются $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и O_2 . Суммарная окислительная реакция имеет вид:



Для расчета теплоты Q_7 достаточно знать стандартные энтальпии образования $(\Delta H)_i$ всех пяти компонент: исходных веществ и продуктов. Если эти данные известны, Q_7 можно вычислить по уравнению теплового баланса реакции (V):

$$2(\Delta H)_{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} + 21(\Delta H)_{\text{O}_2} = (\Delta H)_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 12(\Delta H)_{\text{CO}_2} + 15(\Delta H)_{\text{H}_2\text{O}} + Q_7. \quad (10)$$

В справочной литературе такие данные имеются для всех компонент, кроме $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Этот пробел устранен в разд. 2 данной работы, см. (9).

Стандартные энтальпии образования остальных компонент реакции (V): O_2 , Al_2O_3 , CO_2 и H_2O (пар) равны соответственно: 0, -1674 , 1676 [2, с. 119], $-393,5$ [4, с. 26] и $-241,8$ кДж/моль [2, с. 396]. Подставляя эти данные вместе с (9) в уравнение (10), находим:

$$Q_7 = -2 \cdot (207 \pm 50) + 1676 + 12 \cdot 393,5 + 15 \cdot 241,8 \text{ кДж} = (9610 \pm 100) \text{ кДж}.$$

Согласно реакции (V) теплота Q_7 относится к двум молям $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, т.е. к 228 г. Соответ-

ственно, удельная теплота окисления (сгорания) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$:

$$Q_{7\text{уд}} = (42,2 \pm 0,44) \text{ МДж/кг}.$$

Для сравнения отметим, что удельная теплота сгорания нефти составляет 44–46 МДж/кг [5, с. 233].

Заключение

Таким образом, получена приближенная оценка суммарной энергии разрыва трех связей $\text{Al}-\text{C}_2\text{H}_5$ в молекуле триэтилалюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, которая оказалась равной -1530 ± 100 кДж/моль. Кроме того, нами рассчитаны удельная теплота реакции стехиометрической газофазной смеси $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с насыщенным водяным паром с образованием этана и твердого Al_2O_3 (5160 ± 440 кДж/кг), стандартная энтальпия образования $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (-230 ± 50 кДж/моль) и теплота полного сгорания триэтилалюминия в воздухе ($42,2 \pm 0,44$) МДж/кг.

Литература

1. *Dean J. A. Lange's handbook of chemistry*. — 15th ed. — McGraw-Hill, Inc., 1999. 1292 p.
2. *Химическая энциклопедия: В 5 т.* — М.: Сов. энцикл., 1988. Т. 1. 623 с.
3. *Веденев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник.* — М.: Изд-во АН СССР, 1962. 216 с.
4. *Химическая энциклопедия: В 5 т.* — М.: Большая Рос. энцикл., 1998. Т. 5. 783 с.
5. *Химическая энциклопедия: В 5 т.* — М.: Большая Рос. энцикл., 1992. Т. 3. 639 с.

Поступила в редакцию 25.12.18

CALCULATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION AND HEAT OF COMPLETE COMBUSTION OF TRIETHYLALUMINUM IN WATER VAPOR AND IN AIR

N. M. Kuznetsov¹, S. M. Frolov^{1,2,3}, and P. A. Storozhenko⁴

¹N. N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

³Scientific Research Institute of System Studies, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovsky Prosp., Moscow 117218, Russian Federation

⁴State Research Center "State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organo-Element Compounds," 38 Entuziastov Shosse, Moscow 105118, Russian Federation

Abstract: Based on the available reference data on the binding energy of an aluminum atom to a carbon atom in the AlC radical, an approximate estimate of the total breaking energy of three $\text{Al}-\text{C}_2\text{H}_5$ bonds in the $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

triethyl aluminum molecule is obtained and the heat of reaction of a stoichiometric gas-phase mixture of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ with saturated steam with the formation of ethane and solid Al_2O_3 is calculated. The obtained data on the heat of reaction were used to calculate the standard enthalpy of formation of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and the heat of complete combustion of triethyl aluminum in air.

Keywords: aluminum; triethyl aluminum; binding energy; standard enthalpy of formation; heat of reaction

DOI: 10.30826/CE19120202

Acknowledgments

This work was supported by the subsidy given to the N. N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences to implement the state assignment on the topic No. 0082-2016-0011 “Fundamental studies of conversion processes of energetic materials and development of scientific grounds of controlling these processes” (Registration No. AAAA-A17-117040610346-5) and to the Scientific Research Institute for System Analysis to implement the state assignment on the topic No. 0065-2019-0005 “Mathematical modeling of dynamic processes in deformed and reactive media using multiprocessor computational systems” (Registration No. AAAA-A19-119011590092-6), and partly by the Russian Foundation for Basic Research (project 16-29-01065ofi-m).

References

1. Dean, J. A. 1999. *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. McGraw-Hill, Inc. 1292 p.
2. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia]. 1988. Moscow: Soviet Encyclopedia Publ. Vol. 1. 623 p.
3. Vedenev, V. I., L. V. Gurvich, V. N. Kondratiev, *et al.* 1962. *Energii razryva khimicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu: Spravochnik* [Energy of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity: The handbook]. Moscow: USSR Academy of Sciences Publ. 216 p.
4. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia]. 1998. Moscow: The Great Russian Encyclopedia Publ. Vol. 5. 783 p.
5. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia]. 1992. Moscow: The Great Russian Encyclopedia Publ. Vol 3. 639 p.

Received December 25, 2018

Contributors

Kuznetsov Nikolay M. (b. 1929) — Doctor of Science in physics and mathematics, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; N-M-Kuznetsov@yandex.ru

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, head of laboratory, N. N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; senior research scientist, Scientific Research Institute for System Analysis, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru

Storozhenko Pavel A. (b. 1950) — Doctor of Science in chemistry, professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, director, State Research Center “State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organo-Element Compounds,” 38 Entuziastov Shosse, Moscow 105118, Russian Federation; bigpastor@mail.ru