

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (АЛКАНОВ) В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА*

Н. М. Кузнецов¹, С. М. Фролов²

Аннотация: Предложены аналитические зависимости теплоемкости и энтальпии насыщенных углеводородов в состоянии идеального газа от температуры и от числа атомов углерода в молекуле до $n = 20$. Зависимости основаны на анализе структуры химических связей радикалов в молекулах насыщенных углеводородов. Так, увеличение числа n на единицу при начальном значении $n \geq 2$ соответствует добавлению в молекулу одного радикала CH_2 . При $n \geq 4$ ближайшими соседями добавляемого радикала могут быть только радикалы CH_2 , так как у краевых радикалов CH_3 такие соседи уже имеются. В таком случае молекула $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$ отличается от молекулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в структурном отношении тем, что в ней число радикалов CH_2 , не соседствующих с краевыми радикалами, на единицу больше. Поэтому с точностью до взаимодействия с более далекими соседями добавление радикала CH_2 при $n \geq 4$ приводит к линейной зависимости теплоемкости и энтальпии от числа n на изотермах. Получено хорошее согласие с табличными данными: погрешность вычисления теплоемкости и энтальпии в интервале 298,16–1500 К для алканов выше n -бутана сравнима с погрешностью четырехзначных справочных данных и составляет не более 0,1%.

Ключевые слова: алканы; теплоемкость; энтальпия; идеальный газ; аналитическая зависимость; погрешность аппроксимации

DOI: 10.30826/CE20130212

1 Введение

Энтальпия реального газа $H(T, P)$ равна сумме энтальпии идеального газа $H^0(T)$ и избыточной энтальпии

$$H_{\text{exc}}(T, P) = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP,$$

где T — температура; V — объем; P — давление. В случае многоатомных молекул, в том числе тяжелых алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, выполняется следующее неравенство:

$$H^0(T) \gg H_{\text{exc}}(T, P)$$

и при расчете калорического уравнения состояния $H(T, P)$ требуется наиболее точно вычислять $H^0(T)$. Для теоретического решения такой задачи (из «первых принципов») нужно знать весь спектр внутримолекулярных колебаний, заторможенных вращений и параметров ангармонизма, что само

по себе представляет достаточно трудную проблему. Поэтому в справочной литературе приводятся данные о теплоемкости $C_p^0(T)$ и энтальпии $H^0(T)$ алканов, полученные экспериментально.

Цель нашей работы заключалась в анализе таких данных и их обработке в виде аналитических зависимостей $C_p^0(T)$ и $H^0(T)$ для тяжелых алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ с разным числом атомов углерода n в молекуле.

2 Теплоемкость

Увеличение числа n на единицу при начальном значении $n \geq 2$ (т. е. начиная с этана) соответствует добавлению в молекулу одного радикала CH_2 . При $n \geq 4$ ближайшими соседями добавляемого радикала могут быть только радикалы CH_2 , так как у краевых радикалов CH_3 такие соседи уже имеются. В таком случае молекула $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$ отличается от молекулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в структурном отношении

*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 (грант № 18-08-00076а).

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; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

тем, что в ней число радикалов CH_2 , не соседствующих с краевыми радикалами, на единицу больше. Поэтому можно предполагать, что с точностью до взаимодействия с более далекими соседями добавление радикала CH_2 при $n \geq 4$ приводит на изотерме к увеличению теплоемкости $f(T)$, не зависящем от числа n :

$$f(T) = C_{P,n+1}^0(T) - C_{P,n}^0(T), \quad n \geq 4, \quad (1)$$

и, соответственно, к линейной зависимости теплоемкости и энтальпии от числа n при $n \geq 4$.

Выбрав в формуле (1) для определенности $n = 5$, имеем:

$$f(T) = C_{P,6}^0(T) - C_{P,5}^0(T), \quad (2)$$

при этом из указанной выше линейной зависимости теплоемкости от числа n имеем:

$$C_{P,n}^0(T) = C_{P,5} + f(T)(n - 5), \quad n \geq 4. \quad (3)$$

Аппроксимация табличных данных [1] по теплоемкости n -пентана и n -гексана с помощью полиномов третьей степени по температуре в интервале 298,16–1500 К дает:

$$C_{P,5}^0 = -0,96411 + 11,681\tau - 0,62063\tau^2 + 0,01282\tau^3 \text{ кал/(моль}\cdot\text{К)}; \quad (4)$$

$$C_{P,6}^0 = -1,12013 + 13,92285\tau - 0,74752\tau^2 + 0,0156\tau^3 \text{ кал/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (5)$$

Таблица 1 Точность аппроксимаций (4) и (5) для идеальноегазовой теплоемкости n -пентана и n -гексана

T, К	$C_{P,5}^0$, кал/(моль·К)	$C_{P,5}^0$, кал/(моль·град)	$\Delta C_{P,5}$, %	$C_{P,6}^0$, кал/(моль·К)	$C_{P,6}^0$, кал/(моль·К)	$\Delta C_{P,6}$, %
	Уравнение (4)	[1]		Уравнение (5)	[1]	
300	28,87	28,87	0	34,34	34,37	-0,1
400	36,65	36,53	0,3	43,61	43,47	0,3
500	43,53	43,58	-0,1	51,76	51,83	-0,1
700	54,79	54,83	-0,1	65,06	65,10	0,1
900	63,24	63,18	0,1	75,01	74,93	0,1
1100	69,49	69,48	0	82,34	82,32	0
1300	74,17	74,24	-0,1	87,82	87,89	-0,1
1500	77,88	77,83	0,1	92,18	92,10	0,1

Таблица 2 Точность приближения (3), (6) для идеальноегазовой теплоемкости n -бутана, n -гептана и n -декана

T, К	$C_{P,4}^0$, кал/(моль·К)		$\Delta C_{P,4}$, %	$C_{P,7}^0$, кал/(моль·К)		$\Delta C_{P,7}$, %	$C_{P,10}^0$, кал/(моль·К)		$\Delta C_{P,10}$, %
	Уравнения (3), (6)	[1]		Уравнения (3), (6)	[1]		Уравнения (3), (6)	[1]	
300	23,34	23,40	-0,26	45,35	45,35	0	56,35	56,34	0
400	29,69	29,60	0,3	57,53	57,36	0,3	71,45	71,24	0,3
500	35,30	35,34	-0,1	68,21	68,32	-0,16	84,67	84,81	-0,16
700	44,52	44,55	-0,07	85,61	85,66	-0,1	106,15	106,21	-0,1
900	51,47	51,44	0	98,55	98,43	0,1	122,09	121,92	0,1
1100	56,64	56,64	0	108,05	108,0	0	133,75	133,7	0
1300	60,52	60,58	-0,1	115,12	115,2	-0,1	142,42	142,5	-0,1
1500	63,57	63,57	0	120,6	120,79	0,15	149,4	149,2	0,1

Таблица 3 Точность приближения (3), (6) для идеальноегазовой теплоемкости n -пентадекана и эйкозана

T, К	$C_{P,15}^0$, кал/(моль·К)		$\Delta C_{P,15}$, %	$C_{P,20}^0$, кал/(моль·К)		$\Delta C_{P,20}$, %
	Уравнения (3), (6)	[1]		Уравнения (3), (6)	[1]	
300	83,86	83,81	0,1	111,38	111,28	0,09
400	106,24	105,95	0,27	141,04	140,65	0,3
500	125,81	126,04	-0,19	166,95	167,27	-0,2
700	157,52	157,59	-0,1	208,88	208,97	-0,04
900	180,93	180,65	0,15	239,78	239,38	0,17
1100	198,00	197,9	0	262,26	262,0	0,1
1300	210,68	210,8	-0,05	278,94	279,1	-0,06
1500	220,9	220,5	0,2	292,44	291,9	0,18

где температура выражена в 100 К ($\tau = T/100$). Таблица 1 иллюстрирует точность аппроксимаций (4) и (5).

Подставляя (4) и (5) в (2), получаем:

$$f(T) = -0,15602 + 2,24185\tau - 0,12689\tau^2 + 0,00278\tau^3 \text{ кал/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (6)$$

Таблицы 2 и 3 иллюстрируют точность приближения (3), (6) для бутана ($n = 4$), *n*-гептана ($n = 7$), *n*-декана ($n = 10$), *n*-пентадекана ($n = 15$) и эйкозана ($n = 20$).

Согласно данным табл. 2 и 3 погрешность вычисления идеальноегазовой теплоемкости по формулам (3), (6) в среднем по модулю составляет около 0,1%, что сравнимо с погрешностью четырехзначных справочных данных [1]. Отметим, что такая же погрешность формул (3), (6) относится не только к приведенной выше выборке алканов, но и ко всем другим алканам при $n \geq 4$. С несколько меньшей точностью по формулам (3), (6) при низких температурах вычисляется теплоемкость пропана, так как отличие его теплоемкости от теплоемкости *n*-бутана не связано с различием в числе радикалов CH_2 , которые не соседствовали бы с краевым радикалом (табл. 4).

Таблица 4 Точность приближения (3), (6) для идеальноегазовой теплоемкости пропана

T, К	$C_{P,3}^0$, кал/(моль·К)		$\Delta C_{P,3}^0$, %
	Уравнения (3), (6)	[1]	
300	17,83	17,66	1
400	22,73	22,54	0,8
500	27,07	27,04	0,3
700	34,24	34,20	0
900	39,70	39,61	0,2
1100	43,79	43,75	0,1
1300	46,87	46,89	0
1500	49,27	49,26	0

3 Энтальпия

Интегрируя (3), получаем

$$H_n^0(T) = \int_{T_1}^T C_5^0(\tau) dT + \int_{T_1}^T f(\tau) dT(n-5) + H_n^0(T_1), \quad n \geq 4, \quad (7)$$

где $T_1 = 300$ К. Согласно (4) и (6),

$$\int_{T_1}^T C_5^0(\tau) dT = 100 \int_{\tau_1}^{\tau} C_5^0(\tau) d\tau = -96,411(\tau - \tau_1) + 584,1(\tau^2 - \tau_1^2) - 20,688(\tau^3 - \tau_1^3) + 0,3205(\tau^4 - \tau_1^4); \quad (8)$$

$$\int_{T_1}^T f(\tau) dT = 100 \int_{\tau_1}^{\tau} f(\tau) d\tau = -15,602(\tau - \tau_1) + 112,09(\tau^2 - \tau_1^2) - 4,2297(\tau^3 - \tau_1^3) + 0,0695 \cdot 10^{-4}(\tau^4 - \tau_1^4). \quad (9)$$

Зависимость $H_n^0(T_1)$ от числа n можно выразить через соответствующие табличные данные [1] для любых двух алканов с номерами $n \geq 4$, например через значения $H_5^0(T_1) = 5682$ кал/моль (*n*-пентан) и $H_{20}^0(T_1) = 20730$ кал/моль (эйкозан). Отсюда в линейном приближении по n получаем:

$$H_n^0(T_1) = H_5^0(T_1) + (n-5) \frac{H_{20}^0(T_1) - H_5^0(T_1)}{15} = 5682 + 1003(n-5) \text{ кал/моль}, \quad n \geq 4. \quad (10)$$

Таблица 5 иллюстрирует точность вычисления $H_n^0(T_1)$ по уравнению (10) на примерах *n*-бутана, *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-декана, *n*-пентадекана и эйкозана.

Подставляя в сумму (7) явные выражения ее слагаемых (8)–(10), окончательно получаем:

$$H_n^0(T) = -96,411(\tau - \tau_1) + 584,1(\tau^2 - \tau_1^2) - 20,688(\tau^3 - \tau_1^3) + 0,3205(\tau^4 - \tau_1^4) + [-15,602(\tau - \tau_1) + 112,09(\tau^2 - \tau_1^2) - 4,2297(\tau^3 - \tau_1^3) + 0,0695 \cdot 10^{-4}(\tau^4 - \tau_1^4) + 1003](n-5) + 5682 \text{ кал/моль}, \quad \tau \equiv \frac{T}{100}, \quad n \geq 4, \quad 2,9816 \leq \tau \leq 15. \quad (11)$$

Формула (11) выражает зависимость энтальпии алканов в состоянии идеального газа от температуры и числа атомов углерода в молекуле n с погрешностью менее 0,1%, что сравнимо с погрешностью четырехзначных справочных данных [1] (табл. 6 и 7).

Таблица 5 Точность вычисления $H_n^0(T_1)$ по уравнению (10) для $n = 4-7, 10, 15$ и 20 ($T_1 = 300$ К)

n	$H_n^0(T_1)$, кал/моль		$\Delta H_n^0(T_1)$, %
	Уравнение (10)	[1]	
4	4679	4689	-0,2
5	5682	5682	0
6	6685	6687	0
7	7688	7689	0
10	10697	10696	0
15	15712	15714	0
20	20727	20730	0

Таблица 6 Точность вычисления $H_n^0(T)$ по уравнению (11) для $n = 4, 7$ и 10

T, К	H_4^0 , кал/моль		ΔH_4^0 , %	H_7^0 , кал/моль		ΔH_7^0 , %	H_{10}^0 , кал/моль		ΔH_{10}^0 , %
	Уравнение (11)	[1]		Уравнение (11)	[1]		Уравнение (11)	[1]	
300	4679	4689	-0,02	7688	7689	0	10 697	10 696	0
400	7337	7340	0	12 220	12 204	0,1	17 103	17 030	0,4
500	10 593	10 595	0	17 759	17 745	0,07	24 924	24 905	0,08
700	18 618	18 620	0	31 364	31 339	0,08	44 111	44 072	0,09
900	28 252	28 251	0	47 635	47 619	0,03	67 017	66 996	0,03
1100	39 091	39 083	0,02	65 877	65 850	0,04	92 663	92 620	0,05
1300	50 826	50 843	-0,03	85 573	85 580	0	120 320	120 320	0
1500	63 248	63 270	-0,03	106 385	106 380	0	149 522	149 500	0,01

Таблица 7 Точность вычисления $H_n^0(T)$ по уравнению (11) для $n = 15$ и 20

T, К	H_{15}^0 , кал/моль		ΔH_{15}^0 , %	H_{20}^0 , кал/моль		ΔH_{20}^0 , %
	Уравнение (11)	[1]		Уравнение (11)	[1]	
300	15 712	15 714	0	20 727	20 730	0,01
400	25 242	25 204	0,15	33 380	33 332	0,17
500	36 867	36 840	0,07	48 810	48 772	0,08
700	65 355	65 289	0,1	86 599	86 506	0,1
900	99 322	99 288	0,03	131 627	131 580	0,08
1100	137 306	137 240	0,05	181 949	181 850	0,05
1300	178 292	178 220	0,04	236 143	236 220	0,03
1500	221 416	221 370	0,02	293 311	293 240	0,02

4 Заключение

На основе анализа структуры химических связей радикалов в молекулах насыщенных углеводородов и табличных справочных данных получены аналитические зависимости теплоемкости C_p^0 и энтальпии H^0 насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2} в состоянии идеального газа от температуры и от числа атомов углерода в молекуле n . Погрешность вычисления C_p^0 и H^0 в интервале 298,16–1500 К

при $n \geq 4$ составляет около 0,1% и менее, что сравнимо с погрешностью четырехзначных справочных данных [1].

Литература

1. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — 1-е изд. — М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. 708 с.

Поступила в редакцию 12.03.2020

SPECIFIC HEAT AND ENTHALPY OF SATURATED HYDROCARBONS (ALKANES) IN THE IDEAL GAS STATE

N. M. Kuznetsov¹ and S. M. Frolov^{1,2}

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

²Scientific Research Institute for System Analysis, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation

Abstract: Analytical dependences of the specific heat and enthalpy of saturated hydrocarbons in the ideal gas state on temperature and on the number of carbon atoms in a molecule up to $n = 20$ are proposed. The dependences are based on an analysis of the structure of chemical bonds in saturated hydrocarbon molecules. Thus, an increase in the number n by one at the initial value $n \geq 2$ corresponds to the addition of one CH_2 radical to the molecule.

For $n \geq 4$, only CH_2 radicals can be the nearest neighbors of the added radical since edge CH_3 radicals already have such neighbors. In this case, in structural terms, the $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$ molecule differs from the $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ molecule in that the number of CH_2 radicals not adjacent to the edge radicals is one more. Therefore, when neglecting interaction with farther neighbors, the addition of the CH_2 radical for $n \geq 4$ leads to a linear dependence of the specific heat and enthalpy on the number n on isotherms. Excellent agreement is obtained with tabulated reference data: the error in calculating the specific heat and enthalpy in the range of 298.16–1500 K for alkanes above n -butane is comparable to the error of four-digit reference data and does not exceed 0.1%.

Keywords: alkanes; specific heat; enthalpy; ideal gas; analytical dependence; approximation error

DOI: 10.30826/CE20130212

Table Captions

Table 1 The approximation accuracy of Eqs. (4) and (5) for the ideal gas specific heats of n -pentane and n -hexane

Table 2 The approximation accuracy of Eqs. (3), (6) for the ideal gas specific heat of n -butane, n -heptane, and n -decane

Table 3 The approximation accuracy of Eqs. (3), (6) for the ideal gas specific heat of n -pentadecane and eicosan

Table 4 The approximation accuracy of Eqs. (3), (6) for the ideal gas specific heat of propane

Table 5 The approximation accuracy of Eq. (10) for calculating the ideal gas enthalpy for $n = 4-7, 10, 15,$ and 20 at $T_1 = 300$ K

Table 6 The approximation accuracy of Eq. (11) for calculating the ideal gas enthalpy for $n = 4, 7,$ and 10 at different temperatures

Table 7 The approximation accuracy of Eq. (11) for calculating the ideal gas enthalpy for $n = 15$ and 20 at different temperatures

Acknowledgments

The work was supported by the subsidy given to the N. N. Semenov Federal Research Center for 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 of the Russian Academy of Sciences 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 18-08-00076a).

References

1. Vargaftik, N. B. 1963. *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey* [Textbook on thermophysi-

cal properties of gases and liquids]. 1st ed. Moscow: Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoy literatury. 708 p.

Received March 12, 2020

Contributors

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